

Черкаський державний технологічний університет
Міністерство освіти та науки України

Національний технічний університет України
« Київський політехнічний інститут Україна імені Ігоря Сікорського »
Міністерство освіти та науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Демчук Іванна Михайлівна

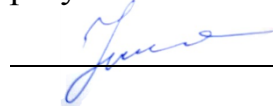
УДК 661.572

ДИСЕРТАЦІЯ
КОНВЕРСІЯ N-ВМІСНИХ СПОЛУК КОНДЕНСАТУ СОКОВОЇ ПАРИ
ВИРОБНИЦТВА КАРБАМІДУ В ГІДРАЗИН СУЛЬФАТ

05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 І.М. Демчук

Науковий керівник Столяренко Геннадій Степанович, д. т. н., професор

Київ – 2019

АНОТАЦІЯ

Демчук І.М. Конверсія N-вмісних сполук конденсату сокової пари виробництва карбаміду в гідразин сульфат. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. Національний технічний університет України «КПІ ім. Ігоря Сікорського», Київ 2019. Дисертація виконана на кафедрі Хімічних технологій та водоочищення Черкаського державного технологічного університету Міністерства освіти та науки України та в публічному акціонерному товаристві «АЗОТ» (м. Черкаси, Україна).

Дисертаційна робота присвячена питанню створення нової технології конверсії N-вмісних сполук конденсату сокової пари (КСП) виробництва карбаміду до стадії десорбції та гідролізу в гідразин сульфату (ГС).

У вступі обґрунтовано вибір теми дослідження та об'єкту дослідження. Встановлена актуальність проведення досліджень в напрямку пошуку принципово-нових методів утилізації КСП та синтезу ГС, які б забезпечували умову енергоефективності та екологічності. Сформовано мету, наукове завдання, об'єкт, предмет і методи дослідження, визначено наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів, наведено дані про апробацію та публікації, окреслено особистий внесок здобувача.

У першому розділі описано шляхи утворення КСП та його обсяги. Проаналізовано способи очищення N-вмісних стоків та процеси доочищення стоків на установках нітри- денітрифікації (НДФ). Проведено літературний огляд та патентний пошук методів отримання N_2H_4 та ГС, в ході якого: підтверджена відсутність досліджень конверсії суміші амідного та амонійного Нітрогену в N_2H_4 чи $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ та з'ясовано максимальний: а) вихід N_2H_4 за методом Рашига при $P \ 2,5 \div 3$, $t \geq 160 \text{ } ^\circ\text{C}$, $pH \ 10 \div 14$, $NaOCl:NH_3 = 1:78$, моль/моль складає 3,5 мг гідразину з 1 дм³ реакційного розчину, а ступінь перетворення NaOCl становить $\sim 60 \%$; б) вихід N_2H_4 в результаті синтезу за карбамідним методом

при $P \sim 1$ атм., $t \geq 100$ °C, pH 10÷14, $NaOCl:CO(NH_2)_2 = 1/4$ вагових частин виходить розчин, що містить близько 2 % масових N_2H_4 , а ступінь перетворення $NaOCl$ становить 60÷70%; в) концентрація ГС в розчині, який утворився в процесі прямого синтезу $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ з бензохіноназину та розведеної H_2SO_4 становить 1÷2 % масових; г) ступінь перетворення NH_3 в N_2H_4 у процесі фотохімічного розкладання аміаку становить близько 0,12 %. Розглянуто фізико-хімічні властивості N_2H_4 та $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$. Проаналізовано сфери застосування N_2H_4 і $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ та кон'юнктуру ринку ГС.

У другому розділі обґрунтовано вибір об'єкту дослідження та сформульовано предмет дослідження. Представлено аналітичний супровід процесу конверсії суміші водних розчинів NH_3 , $CO(NH_2)_2$ та $C_2H_5N_3O_2$ в ГС. Показано ескізи та блок-схеми лабораторних та модельної установок конверсії N, що міститься в КСП в ГС з описом їх роботи. Наведено перелік програмного забезпечення, яке використано в процесі роботи. Наведено якісний та кількісний аналіз представницьких зразків КСП підприємств з виробництва мінеральних добрив України, Білорусії та Алжиру, в ході якого встановлено: основні N-вмісні сполуки це NH_3 , $CO(NH_2)_2$ та $C_2H_5N_3O_2$. Наведено перелік програмного забезпечення, яке використано в процесі роботи.

У третьому розділі проведено дослідження КСП та порівняльна характеристика вмісту Fe, Cu, Ni, Cr в КСП, дистильованій, питній та знесоленій воді. Реалізовано конверсію N-вмісних сполук КСП в N_2H_4 з використанням лабораторної установки конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС за $P = 1$ атм, $t \geq 100$ °C за результатами якої встановлено: синтез N_2H_4 з суміші низько концентрованих N-вмісних сполук КСП є можливим; експериментально отриманий максимальний ступінь перетворення N загального в N_2H_4 від теоретичного, який становить $\sim 0,7$ %. Проведено дослідження фізико-хімічних параметрів процесу синтезу Г-с. Проведено математичну інтеграцію методом Гауса-Зейделя даних експериментальних досліджень і встановлено, що максимальний ступень перетворення N в N_2H_4 становить 0,73 %; підтверджено експериментально лінійний характер зміни значення масової концентрації ГС від концентрації Г-с в С-Р. Наведені власні результати дослідження фізико-

хімічних параметрів процесу синтезу Г-с в лабораторній установці синтезу N_2H_4 , що працює за $P = 22,7$ атм (2,3 МПа), $t = 160$ °С в результаті якого встановлено: критична масова концентрація желатину в КСП (~ 7 %). Проведено вивчення процесів адсорбції гідразину на поверхні металів (Cu, Fe, Co, Ni, Zn), в ході якого підтверджена можливість протікання процесів адсорбції N_2H_4 на поверхнях металів (Cu, Fe, Co, Ni, Zn) з розщепленням зв'язків N–N. Проведено дослідження фізико-хімічних параметрів процесу конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС з використанням експериментального лабораторного електромагнітного реактора синтезу (ЕМРС) N_2H_4 .

У четвертому розділі обрано конструкційний матеріал модельної установки синтезу ГС – Фторопласт-4. Встановлено ступінь окиснення новоутвореного N_2H_4 киснем повітря. Проведено дослідження фізико-хімічних параметрів процесу конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС з використанням модельної установки. Після серії експериментів синтезу ГС з КСП на модельній установці періодичної дії з урахуванням параметрів оптимізації встановлено: початковий вихід готового продукту = 5,3 кг з 1 м³ N-вмісної сировини, але при повторному багаторазовому використанні фільтрату, як джерела H_2SO_4 , спостерігається збільшення виходу кінцевого продукту до 6 кг з 1 м³; в процесі постійної роботи модельної установки синтезу ГС після вакуум-випарки на фільтрі відділяється 60,3 кг $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ при переробці 1 м³ КСП, але в перші три години роботи утворення $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ не відбувається, а далі поступово нарастає його кількість. Розрахована продуктивність агрегату синтезу ГС з КСП, яка становить 132÷150,7 кг/год.

У п'ятому розділі вперше розроблено механізми протікання основних реакцій синтезу напівпродукту під впливом мікрохвильового опромінення з урахуванням утворення інтермедіатів ($HOCl$; NH_2Cl ; $CONH_2Cl$) та радикалу $O^{\cdot}$; методами квантової хімії в наближенні Борна-Опенгеймера розраховано енергії основних станів системи синтезу N_2H_4 . Визначено різницю енергії між енергіями продуктів та вхідних речовин (ΔE). Вперше показано найбільш вірогідний механізм конверсії амідного та амонійного N в N_2H_4 з урахуванням

ΔЕ системи на основі якого створено механізм синтезу Г-с з N-вмісних сполук КСП. Проведено аналіз досліджень, спрямованих на виявлення впливу мікрохвильового опромінення (МХО) на фізико-хімічні процеси. Розраховано енергію Гібса (ΔG) та ентальпію (ΔH). Запропоновано концепцію синтезів, що проходять під дією МХО, з урахуванням перебігу реакцій гомолізу, яка підтверджена отриманими результатами за умов синтезу гідразину при $P = 1$ атм, $t = 95$ °С. Встановлено: наявність процесу утворення інтермедіату HOCl у присутності CO_2 в КСП; утворення N_2H_4 відбувається не тільки за рахунок взаємодії $\text{OCl}^\cdot$ з N-вмісними сполуками, але й за рахунок реакції амідного N з радикалом $\text{O}^\cdot$, а амонійного N з Cl_2 , який утворюється в процесі взаємодії HOCl з HCl .

У шостому розділі розроблено принципово-технологічну схему синтезу ГС з використанням КСП агрегату синтезу карбаміду. Проведена економічна оцінка ефективності впровадження технологій вторинної переробки N-вмісних сполук КСП в ГС, в ході якої встановлено: запропоноване рішення рекуперації КСП дасть змогу знизити собівартість готової продукції (карбаміду) на 2,37 %. Проведена математична обробка отриманих експериментально даних роботи модельної установки на промислову потужність, за результатами теоретичних та практичних досліджень встановлена продуктивність агрегату синтезу ГС з КСП, яка складає $48 \div 55$ т/рік. Розраховано прибуток від реалізації ГС, який склав від 91842,7 (12%) до 841842,7 (56%) грн з тони реалізованої продукції в залежності від кон'юнктури ринку.

Новизна роботи полягає в наступному. Вперше:

1. Підтверджена можливість перетворення суміші низько концентрованих водних розчинів (до 5 % масових) N в $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$.
2. Вперше проведена конверсія N-вмісних сполук КСП (водних розчинів амідного та амонійного N в присутності CO_2) в $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ при диференціації методів та параметрів синтезу напівпродукту.
3. Проведено теоретичне наукове обґрунтування умов використання зони дії мікрохвильового опромінення (МХО) з урахуванням кінетичних

закономірностей перебігу хімічної реакції. Представлена гіпотеза інтенсифікації процесів синтезу N_2H_4 під дією МХО з використанням мультимодового та мономодового електромагнітного реактора синтезу, яка заснована на принципах утворення інтермедіатів та радикалів. Доведена можливість отримання N_2H_4 із стічних вод виробництва карбаміду під дією МХО.

4. Запропоновано три системи синтезу N_2H_4 , для яких методами квантової хімії в наближенні Борна-Опенгеймера розраховано енергії основних станів цих систем. Вперше розраховані термодинамічні величини ΔG та ΔH для речовин, що знаходяться в газовій фазі за $t = 95\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 0,1\text{ МПа}$ для реакції Хофмана та реакції Рашига.

5. Розроблено механізм конверсії суміші амідного та амонійного N в N_2H_4 яка ініціюється МХО з урахуванням утворення інтермедіатів та радикальної частки, для якого методами квантової хімії розраховано енергії основних станів.

6. Встановлена залежність ступеня окиснення новоутвореного в ЕМРС гідразину від часу контакту реакційної субстанції з киснем повітрям.

7. Експериментально визначено раціональні умови реалізації процесу конверсії зв'язаного Нітрогену КСП в гідразин сульфат під дію МХО. Створено принципово-технологічну схему та розраховано економічний ефект при впровадженні розробленої технології, який аргументований високою вартістю гідразин сульфату. Запропоновано заміну стадій десорбції та гідролізу і біологічної доочистки стоків на установках НДФ на конверсію N-вмісних сполук КСП в $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, що призводить до ресурсо- та енергозаощадження для агрегату синтезу карбаміду так і для агрегату синтезу ГС.

Ключові слова: конверсія, конденсат сокової пари, карбамід, аміак, біурет, гідразин сульфат, електромагнітний реактор синтезу

SUMMARY

Demchuk I.M. Conversion of N-containing couplings of juice steam condensate of urea production to hydrazine sulphate. - Qualifying scientific work as manuscript.

Dissertation for a candidate degree in technical sciences in specialty 05.17.01 - technology of inorganic substances. Igor Sikorsky National Technical University of Ukraine, Kyiv 2019. The thesis is presented at the Department of Chemical Technologies and Water Treatment of Cherkasy State Technological University.

The dissertation is devoted to the problem of the creation of a new technology for the conversion of N-containing couplings of juice steam condensate (JSC) of urea production to the stage of desorption and hydrolysis in hydrazine sulfate (HS).

The introduction substantiates the choice of research topic based on the analysis of the research object. The urgency of conducting researches towards searching for fundamentally new methods of JSC utilization and HS synthesis, which would ensure the energy efficiency and environmental friendliness, is established. The purpose, scientific task, object, subject and methods of research have been formed, the scientific novelty and the practical value of the obtained results have been determined, data on testing and publications are given, the personal contribution of the applicant is outlined.

The first section describes the ways of creating JSC and its volume. Methods of purification of N-containing wastewater and processes of wastewater purification at nitro-denitrification (NDF) plants have been analyzed. Literary review and patent search for methods of obtaining N_2H_4 and HS were conducted, in which: the absence of research on the conversion of amide and ammonium nitrogen in N_2H_4 or $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ has been confirmed and the maximum of the following is considered: a) the output of N_2H_4 by the Raschig method at $P \ 2,5 \div 3$, $t \geq 160^\circ\text{C}$, $\text{pH } 10 \div 14$, $\text{NaOCl}:\text{NH}_3 = 1:78$, mol / mol is 3.5 mg of hydrazine with 1dm^3 of the reaction solution, and the conversion of NaOCl is $\sim 60\%$; b) the output of N_2H_4 as a result of synthesis by the urea method at $P \sim 1 \text{ atm}$, $t \geq 100^\circ\text{C}$, $\text{pH } 10 \div 14$, $\text{NaOCl}:\text{CO}(\text{NH}_2)_2 = \frac{1}{4}$ weight parts, a solution containing about 2% of mass of N_2H_4 is obtained; and the conversion NaOCl is $60 \div 70\%$; c) the concentration of HS in the solution formed in the process of direct synthesis of $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ from benzoquinonazine and dilute H_2SO_4 is $1 \div 2\%$ by mass; d) the conversion of NH_3 to N_2H_4 in the process of ammonia photochemical decomposition is about 0.12%. Physical and chemical

properties of N_2H_4 and $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ are examined. Areas of application of N_2H_4 and $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ and market conditions of the HS are analyzed.

The N-containing compounds contained in the JSC were selected in the second section of the study. The analysis of representative samples of JSC from enterprises, producing mineral fertilizers in Ukraine, Belarus and Algeria, during which it was established: the main N-containing compounds are NH_3 ; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ and $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$. The general principles of cleaning the JSC of the urea production enterprises, where the JSC samples are selected, are described. The analytical support of the conversion process of the research object in the HS is presented. Rough drafts and charts of laboratory and machine conversion units of N-content of JSC in HS are shown and their work is described. The list of software used in the process is given.

JSC study was carried out in the third section. The comparative study of JSC, distilled, drinking and desalinated water showed the content of Fe, Cu, Ni, Cr. The conversion of N-containing JSC into N_2H_4 with the use of a laboratory conversion unit for N-containing JSC into HS at $P = 1 \text{ atm}$, $t \geq 100^\circ\text{C}$ was carried out, according to the results of which: the synthesis of N_2H_4 from a mixture of low-concentrated N-containing JSC is possible; experimentally obtained the maximum conversion degree of total N in N_2H_4 from the theoretical, which is $\sim 0.7\%$. The research of physical and chemical parameters of the hydrazine synthesis process was conducted. The mathematical integration of the Gauss-Seidel method with experimental data has been carried out and it is established that the maximum conversion degree of N to N_2H_4 is 0.73% ; experimentally confirmed the linear nature of the change in the value of the HS mass concentration from the concentration of HS to solution synthesis. The results of the study of the physico-chemical parameters of the synthesis process of HS in the laboratory setting of N_2H_4 synthesis, operating at $P = 22.7 \text{ atm}$ (2.3 MPa), $t = 160^\circ\text{C}$, established that the critical mass concentration of gelatin in JSC makes $\sim 7\%$. The study of adsorption processes of hydrazine on the surface of metals (Cu, Fe, Co, Ni, Zn) was carried out, during which the possibility of the adsorption process of N_2H_4 on metal surfaces (Cu, Fe, Co, Ni, Zn) was confirmed with splitting of N-N. The study of physicochemical parameters of the process of conversion of N-

containing compounds of JSC to the HS with the use of a self-constructed laboratory electromagnetic reactor of synthesis (EMRC) of N_2H_4 was carried out.

In the fourth section the structural material of the modeling plant of the HS synthesis - Fluoroplast-4 was selected. The oxidation rate by oxygen of newly formed N_2H_4 was established. Physicochemical examination of the conversion process of N-containing JSC compounds in the HS was carried out with the use of a model plant. After a series of experiments on the HS synthesis with JSC on a batch action model set, taking into account optimization parameters, following was established: the initial output of the finished product = 5.3 kg of 1 m³ of N-containing raw material, but with repeated multiple use of the filtrate as a source of H_2SO_4 , there is an increase in the yield of the final product up to 6 kg of 1 m³; in the process of permanent operation of the model set of the HS synthesis after the vacuum evaporation 60.3 kg of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ separates on the filter during the processing of 1 m³ of JSC, but the formation of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ does not occur in the first three hours, and then gradually increases its amount. The calculated productivity of the HS synthesis unit with JSC is $132 \div 150.7$ kg/h.

In the fifth section, for the first time, mechanisms of the occurrence of the main reactions of the synthesis of the half-product under the influence of MW-irradiation have been developed, taking into account the formation of intermediates (HOCl ; NH_2Cl ; CONH_2Cl) and the radical $\text{O}\cdot$; Methods of quantum chemistry in the approximation of Born-O'Genheimer calculated the energy of the basic states of the synthesis system N_2H_4 . The difference in energy between the energies of products and input substances (ΔE) is determined. For the first time, the most probable mechanism for the conversion of amide and ammonium N into N_2H_4 is shown, taking into account the ΔE system on the basis of which a mechanism for the synthesis of HS from N-containing JSC was created. The analysis of the research aimed at detecting the influence of MW-irradiation (MWI) on physical and chemical processes has been carried out. Gibbs energy (ΔG) and enthalpy (ΔH) are calculated. The concept of syntheses under the action of microwave irradiation is proposed, taking into account the course of homologous reactions, which is confirmed by the results

obtained under conditions of synthesis of hydrazine at $P = 1 \text{ atm}$, $t = 95^\circ\text{C}$. Established: presence of the process of formation of intermediate NOCl in the presence of CO_2 in the JSC; The formation of N_2H_4 occurs not only due to the interaction of OCl^- with N-containing compounds, but also due to the reaction of amide N with the radical $\text{O}^\cdot$, and the ammonium N of Cl_2 , which is formed in the process of interaction of NOCl with HCl .

In the sixth chapter the principle-technological scheme of synthesis of HS with the use of JSC of carbamide synthesis unit has been developed. An economical assessment was made of the efficiency of the introduction of technologies for the secondary processing of N-containing compounds of JSC in the HS, during which it was established: the proposed solution of the JSC recovery will make it possible to reduce the cost price of finished products (urea) by 2.37%. The mathematical processing of experimentally obtained data of the model plant's industrial capacity was carried out, according to the results of theoretical and practical research, the productivity of the HS synthesis unit with JSC was determined, which is $48 \div 55 \text{ tons / year}$. The profit from the sale of the HS calculated from 91842,7 (12%) to 841842,7 (56%) UAH from each ton of sold products, depending on the market conditions.

The novelty of the work is as follows. For the first time:

1. The possibility of converting of low-concentrated aqueous solutions of amide and ammonium nitrogen mixture into $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ has been confirmed.
2. A conversion of amide and ammonium nitrogen mixture in the presence of CO_2 in $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$;
3. A theoretical scientific substantiation of the conditions of use of the microwave irradiation area has been carried out, taking into account the kinetic laws of the chemical reaction. The hypothesis of the intensification of N_2H_4 synthesis processes under the action of microwave irradiation using multimode and monomode electromagnetic synthesis reactor, which is based on the principles of formation of intermediate compounds and radicals, is presented. The possibility of obtaining N_2H_4 from urea production wastewater under the action of microwave irradiation has been proven.

4. Three systems for the synthesis of N_2H_4 have been proposed, for which the methods of quantum states in the Born – Oppenheimer approximation have been calculated by the methods of quantum chemistry. For the first time, thermodynamic values of ΔG and ΔH were calculated for substances in the gas phase at $t = 95^\circ \text{C}$, $P = 0.1 \text{ MPa}$ for the Hoffman reaction and the Raschig reaction.

5. Mechanism of N_2H_4 synthesis from a mixture of amide and ammonium N was developed, taking into account the formation of intermediates and radical particles, and their subsequent interaction with the components of the solution synthesis.

6. The dependence of the degree of oxidation of the newly formed hydrazine on the contact time of the reactionary substance with oxygen was established.

7. Fundamentally technological scheme is created and the economic effect is calculated in the implementation of the developed technology, which is argued by the high cost of hydrazine sulfate. It is proposed to replace the stages of desorption and hydrolysis, and biological wastewater treatment at NDF plants for the conversion of N-containing JSC into $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, which leads to resource and energy savings for the carbamide synthesis unit and for the HS synthesis unit.

Keywords: conversion, juice vapor condensation, carbamide, ammonia, biuret, hydrazine sulfate, electromagnetic synthesis reactor

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Demchuk I.**, Stolyarenko H., Fomina N., Mikheyenko V. Conversion of N-containing compounds of flash steam condensate from carbamide production into hydrazine sulfate. **Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. Technology of organic and inorganic substances.** 2019. 1/6(97). P. 53–65. DOI : 10.15587/1729-4061.2019.1555753 (**Scopus** та ін.)

Особистий внесок здобувача: виконано експериментальні дослідження, обробку даних та текстове представлення результатів.

2. **Demchuk I. M.**, Stolyarenko G. S., Tupytska N. I. Recuperation of bound nitrogen by processing into hydrazine sulfate in industrial wastewater. *Вісник Черкаського державного технологічного університету. Серія: Технічні науки*. 2016. №4. С. 114–120. (фахове видання).

Особистий внесок здобувача: Здобувачем виконано експериментальні дослідження, обробка даних та текстове представлення роботи.

3. **Демчук І. М.**, Столяренко Г. С. Дослідження процесу синтезу гідразину в електромагнітному реакторі з конденсатів сокової пари виробництва карбаміду. *Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля*. 2018. №7. С. 37–44, (**Google Scholar** та ін.).

Особистий внесок здобувача: Виконано дослідження процесу синтезу гідразину в електромагнітному реакторі з конденсатів сокової пари виробництва карбаміду, обробку даних та текстове представлення роботи.

4. **Демчук І. М.**, Столяренко Г. С. Економічна оцінка ефективності впровадження технологій вторинної переробки відходів виробництв на прикладі утилізації азотовмісних стоків агрегату синтезу карбаміду. *Вісник Черкаського державного технологічного університету. Серія: Економічні науки*. 2017. №48. С. 37–44, (**Google Scholar** та ін.).

Особистий внесок здобувача: Здобувачем виконано розрахунок ефективності впровадження технологій вторинної переробки відходів виробництв на прикладі утилізації азотовмісних стоків агрегату синтезу карбаміду та текстове представлення роботи.

5. **Демчук І. М.**, Столяренко Г. С. Аналіз параметричної стохастичної системи синтезу гідразин-сирця з вторинної сировини в хвильовому реакторі. *Вісник Черкаського державного технологічного університету. Серія: Технічні науки*. 2018. №3. С.27–33.

Особистий внесок здобувача: Здобувачем виконано аналіз параметричної стохастичної системи синтезу гідразин-сирця з вторинної сировини в хвильовому реакторі та текстове представлення даних.

6. Кобулиев З. В., **Демчук І. М.**, Азизов Ф. Р., Столяренко Г.С. Разработка альтернативной технологии процессов очистки сточных вод

производства минеральных удобрений. Доклады Академии наук Республики Таджикистан. 2018. Т.61, №4. С.373–381, (*іноземне видання*).

Особистий внесок здобувача: Сформовано текст роботи на основі проведених досліджень та опрацьовано питання процесів очищення конденсатів сокової пари виробництва карбаміду з використанням процесів десорбції та гідролізу з наступним доочищенням на установках нітри- денітрифікації.

7. Демчук І., Столяренко Г. Модельне зображення технологічного процесу утилізації нітрогенвмісних сполук в конденсатах сокової пари виробництва карбаміду шляхом синтезу гідразин сульфату. *Internatoonal academy jornal web of scholar*. 2018. 12(30). С. 10-16. DOI : 10.31435/rsglobal_wos/30122018/6252, (*іноземне видання, Index Copernicus, Google Scholar та ін.*).

Особистий внесок здобувача: Розроблено технологічну схему процесу утилізації N-вмісних сполук в конденсатах сокової пари виробництва карбаміду шляхом синтезу гідразин сульфату та сформовано основний текст роботи.

8. Пат. 26070 Україна : МКП C02F 9/00, C02F 11/00, C02F 101/00. Спосіб очистки стічної води виробництва карбаміду / **І. М. Демчук**, Г.С. Столяренко; заявник та патентовласник Черкаський державний технологічний університет. – № u 2018 07417 ; заявл. 02.07.2018 ; опубл. 10.10.2018, бюл.№ 23.

Особистий внесок здобувача: Виконано експериментальні дослідження способу очистки стічної води виробництва карбаміду з використанням електромагнітного реактора деструкції зв'язаного Нітрогену та сформульовано формулу корисної моделі.

9. Демчук **И. М.**, Демчук Б. Д., Столяренко Г. С. Реутилизация азотсодержащих конденсатов производства карбамида путем переработки в гидразин сульфат. *Интеграция результатов Международного проекта «Водная гармония» в евразийское образование* : сборник статей Международного научно-практического семинара «Интеграция результатов Международного проекта «Водная гармония» в евразийское образование». Черкаси : Вертикаль, 2013. С. 135–141.

Особистий внесок здобувача: Здобувачем виконано дослідження, обробку даних та текстове представлення результатів.

10. **Demchuk I. M.** Stolyarenko G. S., Kuznetsova S. Y. Hydrazine sulfate technology out of urea production waste in the electromagnetic reactor. *Proceedings of the VI International Scientific and Practical Conference International Trends in Science and Technology 2018 year : collection of articles of reports VI International Scientific and Practical Conference International Trends in Science and Technology*, Warsaw, Poland. 2018. С. 14–20, (*іноземне видання*).

11. **Демчук І. М.** Синтез гідразину та його похідних з вторинної сировини. *Проблеми та досягнення сучасної хімії : збірка тез доповідей XX Наукової молодіжної конференції «Проблеми та досягнення сучасної хімії»*. Одеса : ФХІ ім. Богатського НАН України. 2018. С. 25.

12. **Demchuk I.** Recovery of bound nitrogen by processing it into hydrazine sulfate in industrial wastewaters. *Conference of Young Scientists at EastWest Chemistry Conference : Book of Abstracts Conference of Young Scientists at EastWest Chemistry Conference (10–11 October 2018)*. Lviv, Ukraine. 2018. С. 63.

13. **Демчук І. М.** Альтернативний спосіб очистки стічних вод виробництва карбаміду. *Новини науки та прикладні наукові розробки : збірка наукових праць за матеріалами Міжнародної науково-практичної «Новини науки та прикладні наукові розробки» (28 жовтня. 2018)*. Львів, Україна. 2018. Том 1. С. 113–116.

14. **Демчук І. М., Демчук Б. Д., Столяренко Г. С.** Реутилізація атвмісних конденсатів виробництва карбаміду шляхом переробки в гідразин-сульфат. *VI Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених : тези доповідей VI Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених*. Дніпропетровськ : УДХТУ. 2013. Том 1. С. 91–92,

15. **Демчук І. М., Демчук Б. Д., Столяренко Г. С.** Переробка азотовмісних конденсатів виробництва карбаміду. *Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження : збірник тез доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції*. Дніпропетровськ : УДХТУ. 2015. Секція 2. С. 113

16. **Демчук І. М., Столяренко Г. С., Тулицький Б. І.** Синтез гідразину, вибір матеріалу стадії. *Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження : збірник тез доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції*. Дніпропетровськ : УДХТУ. 2015. Секція 2. С. 57.

17. **Демчук І. М.**, Столяренко Г. С., Тупицький Б. І., Черній Т. С., Тупицька Н. І. Розробка альтернативної технології процесів нітри- денітрифікації стічних вод виробництва мінеральних добрив. *VI Міжнародна конференція аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології* : збірка тез доповідей VI Міжнародної конференції аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (20–22 квітня 2016 р). Київ : НТУУ „КПІ” ВПІ ВПК Політехніка. 2016. С. 157.

18. **Демчук І. М.**, Столяренко Г. С., Фоміна Н. М. Утилізація рідких стоків виробництва мінеральних добрив, котрі в своєму складі містять амідний азот. *Проблеми та перспективи формування Стратегії поводження з небезпечними відходами в Україні* : збірка матеріалів Національного форуму «Поводження з відходами в Україні: законодавство, економіка, технології», Україна, м. Київ (22–23 листопада 2016 р.). К.: Центр екологічної освіти та інформації 2016. С. 98–100.

19. **Демчук І. М.**, Столяренко Г. С. Розробка альтернативи процесів десорбції та гідролізу азотовмісних стоків шляхом їх переробки в гідразин сульфат. *VII Міжнародна конференція аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології* : збірка тез доповідей VII Міжнародної конференції аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. Секція №1: Хімія, фізико-хімія і технологія неорганічних речовин. (11–13 квітня 2018 р). Київ : НТУУ „КПІ” ВПІ ВПК Політехніка. 2018. С. 10.

20. **Демчук І. М.**, Столяренко Г. С., Фоміна Н. М. Проблеми утилізації рідких відходів хімічних підприємств по виробництву мінеральних добрив для аграрного сектору. Формування програм щодо поводження з відходами для об'єднаних територіальних громад : проблемні питання та кращі практики : *збірка матеріалів Національного форуму «Поводження з відходами в Україні : законодавство, економіка, технології»*, (22–23 листопада 2018). Київ, Україна. К. : Центр екологічної освіти та інформації, 2018. С. 98-100.

21. **Демчук І. М.** Аналіз впливу мікрохвильового випромінювання на процеси синтезу неорганічних та органічних сполук в електромагнітних реакторах. *Концептуальні напрями розвитку наукових знань (частина III)* : матеріали Міжнародної науково-практичної конференції. м. Київ, 24–25 листопада 2018. Київ: МЦНД. 2018. С.10–12.

22. Демчук І. М., Столярченко Г. С., Фоміна Н. М. Екологічна оцінка альтернативних способів очистки промислових стічних вод Черкащини на прикладі очистки стоків ПАТ «АЗОТ». *Управління водними ресурсами Черкащини* : матеріали ІХ обласної молодіжної науково-практичної конференції «Управління водними ресурсами Черкащини та шляхи їх раціонального використання». Черкаси : Вертикаль. 2018. С. 26-28.

23. Демчук І. М. Дослідження процесу конверсії N-вмісних сполук конденсату сокової пари виробництва карбаміду в гідразин сульфат. *Хімічні проблеми сьогодення (ЧПС-2019)* : збірник тез доповідей ІІ Міжнародної (ХІІ Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених, 19-21 березня 2019р.. Вінниця : ДНУ ім. Василя Стуса, 2019. С. 158.

24. Демчук І. М., Столярченко Г. С. Спосіб очистки стоків виробництва карбаміду деструктивним методом з використанням мікрохвиль та іонообмінних матеріалів. *Міжнародний науковий журнал "Інтернаука"*. 2018. №20. URL:<https://www.inter-nauka.com/issues/2018/20/4400> (дата звернення 06.12.2018), (**Google Scholar** *та ін.*).

25. Демчук І. М. Роль цифрових технологій в промисловій інженерії та дослідницькій роботі. *Цифрова трансформація та інновації в економіці, праві, державному управлінні, науці і освітніх процесах* : збірник тез наукових праць Міжнародної науково-практичної конференції 18–21 березня 2019. Київ-Буковель : Фінансово-економічна наукова рада, 2019. С.99–103.

26. Демчук І. М., Столярченко Г. С., Черній Т. С., Фоміна Н. М. Методичні вказівки до виконання науково-дослідної роботи по темі: «Утилізація зв'язаного азоту шляхом переробки в гідразин сульфат у виробничих стічних водах». Черкаси : Вертикаль, 2018. 52 с.

ЗМІСТ

	ст.
АНОТАЦІЯ	2
ВСТУП	22
РОЗДІЛ 1 СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ. ОГЛЯД ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ	29
1.1 Сучасний стан проблеми утворення КСП	29
1.2 Способи очищення стічних вод виробництва карбаміду	30
1.2.1 Термічні методи очистки КСП	30
1.2.2 Доочищення стічної води на установках НДФ	31
1.2.3 Патентний пошук способів очищення N-вмісних стоків	33
1.3 Літературний огляд методів отримання N_2H_4 та $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$	35
1.3.1 Патентний пошук методів отримання N_2H_4 та $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$	39
1.4 Процеси синтезу гідразину за методами Рашига та Хофмана	43
1.4.1 Основи процесу синтезу гідразину за методом Рашига	44
1.4.2 Основи процесу синтезу гідразину карбамідним методом	46
Висновки до розділу 1	47
РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	49
2.1 Об'єкт дослідження	49
2.2 Методики досліджень	51
2.2.1 Аналітичний контроль об'єкту дослідження та процесу синтезу гідразин сульфату	51
2.2.2 Методика аналізу конструктивних матеріалів установки синтезу гідразину з використанням електромагнітного реактора синтезу	52
2.3 Опис роботи лабораторних установок	53
2.3.1 Опис роботи лабораторної установки синтезу $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ під атмосферним тиском	53
2.3.2 Проектування та опис роботи лабораторної установки синтезу $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ з використанням колони синтезу N_2H_4 , що	

працює при надлишковому тиску	55
2.3.3 Опис роботи лабораторної установки синтезу $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ з використанням електромагнітного реактора синтезу гідразин-сирця	57
2.3.4 Опис роботи модельної установки синтезу гідразин сульфату з використанням електромагнітного реактора синтезу гідразин-сирця	60
2.4 Програмне забезпечення	63
Висновки до розділу 2	64
РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧСТИНА	66
3.1 Аналіз КСП агрегату синтезу карбаміду по стріпінг-процесу та об'єкту дослідження	66
3.1.1 Якісний та кількісний склад КСП	66
3.2 Результати роботи лабораторних установок конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС	70
3.2.1 Результати роботи лабораторної установки конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС під атмосферним тиском	70
3.2.2 Результати роботи лабораторної установки конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС при $P = 2,3$ МПа (22,7 атм.); $t = 160$ °C	75
3.2.3 Результати роботи лабораторної установки конверсії суміші амонійного та амідного N в ГС з використанням ЕМРС напівпродукту	78
Висновки до розділу 3	87
РОЗДІЛ 4 РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ СТЕНДОВОЇ УСТАНОВКИ	91
4.1 Матеріал конструкції стендової установки	91
4.2 Результати роботи модельної установки синтезу ГС з використанням ЕМРС N_2H_4 -сирця	92
Висновки до розділу 4	103
РОЗДІЛ 5 КОНВЕРСІЯ N-ВМІСНИХ СПЛУК КСП В ГІДРАЗИН СУЛЬФАТ	105
5.1 Механізм синтезу ГС з N-вмісних сполук КСП	105

5.2 Шляхи оптимізації процесу синтезу гідразин-сирця	111
5.2.1 Синтез під впливом МХО	111
5.2.2 Система конверсії N-вмісних сполук КСП в N_2H_4 з використанням ЕМРС	116
Висновки до розділу 5	117
РОЗДІЛ 6 ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ТА ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЇ КОНВЕРСІЇ N-ВМІСНИХ СПОЛУК КСП В $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ З ВИКОРИСТАННЯМ ЕМРС N_2H_4	119
6.1 Розробка технології конверсії N-вмісних сполук КСП в $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ з використанням ЕМРС N_2H_4	119
6.2 Принципово-технологічна схема синтезу гідразин сульфату з КСП	120
6.3 Економічна оцінка ефективності впровадження технології конверсії N-вмісних сполук КСП в $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ для агрегату синтезу карбаміду	123
6.4 Економічна оцінка роботи агрегату синтезу $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ на базі агрегату синтезу карбаміду продуктивністю 330 000 т/рік	128
Висновки до розділу 6	131
ВИСНОВКИ	132
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	135
ДОДАТКИ	149
Додаток А. Технічне завдання від ПАТ «АЗОТ»	149
Додаток Б. Методики досліджень	153
Б.1 Методики досліджень КСП виробництва карбаміду	153
Б.2 Методики досліджень, напівпродуктів, продукту та різного-роду відходів	161
Додаток В. Розрахунок лабораторної установки конверсії N-вмісних речовин КСП в N_2H_4 під тиском	176

В.1 Розрахунок довжини ніхромового дроту для нагріву колони синтезу до температури процесу	176
В.2 Розрахунок товщини стінки колони синтезу	178
В.3 Розрахунок товщини плоских кришки та днища	181
Додаток Г. Розрахунок значень питомого теплового потоку від температури стінки відвідної трубки	183
Г.1 Алгоритм розрахунку значень питомого теплового потоку від температури стінки відвідної трубки	183
Г.2 Програма алгоритму розрахунку залежності значення питомого теплового потоку від температури стінки відвідної трубки	185
Додаток Д. Розрахунок кількості вхідних компонентів синтез-розчину для синтезу гідразин-сирця з КСП	187
Д.1 Алгоритм розрахунку кількості вхідних компонентів синтез-розчину для синтезу гідразин-сирця	187
Д.2 Приклад роботи програми розрахунків об'ємної та масової кількості компонентів реакційної суміші	191
Додаток Е. Конструкція основних апаратів синтезу Г-с та ГС	196
Е.1 Конструкція ЕМРС $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$	196
Е.2 Конструкція реактора-змішувача синтезу $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$	191
Додаток Ж. Список публікацій здобувача	200
Додаток З. Акти впровадження	207

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

ΔG – енергія Гібса;

ΔH – ентальпія;

τ – час;

P – тиск;

t – температура;

v – швидкість потоку;

в.ч. – масові частини

ГС – гідразин сульфат ($N_2H_4 \cdot H_2SO_4$);

Г-с – гідразин-сирець (N_2H_4 -сирець);

ЕМРС – електромагнітний реактор синтезу;

КСП – конденсат сокової пари;

МХО – мікрохвильове опромінювання;

НДФ – нітри- денітрифікація;

р.с. – реакційна суміш;

СП – ступінь перетворення;

С-Р – синтез-розчин.

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Стрімкий розвиток промисловості призводить до збільшення техногенного навантаження на навколишнє природне середовище. Практично всі галузі хімічної промисловості використовують велику кількість сировини, енергії та води. Виробництво карбаміду продукує утворення великої кількості стоків - конденсату сокової пари (КСП), який містить сполуки зв'язаного Нітрогену. Кількість H_2O , яку слід видалити з процесу синтезу карбаміду, досягає $1,5 \text{ м}^3/\text{т CO(NH}_2)_2$. Для переробки та очистки КСП витрачається велика кількість енергоресурсів.

Основні технології очистки стічних вод від сполук зв'язаного N спрямовані на пошук деструктивних методів утилізації. Очищення КСП від N-вмісних сполук засновано здебільшого на деструкції амідного та амонійного Нітрогену з подальшою доочисткою біологічними методами (НДФ), ефективність яких не перевищує 80 %. В даній роботі висвітлено прогресивний метод очистки рідких відходів, а саме: метод утилізації N-вмісних сполук КСП шляхом їх конверсії в напівпродукт – N_2H_4 з подальшою переробкою в $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$.

КСП містять низько концентровані водні розчини сполук амонійного та амідного Нітрогену та CO_2 . Цінність даних стоків обумовлена низьким вмістом розчинених металів (до 0,01 % масового), відсутністю органічних речовин та розчинених Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} та PO_4^{3-} іонів, а також великими об'ємами. Кількість H_2O , яку слід видалити з процесу синтезу карбаміду, досягає $1,5 \text{ м}^3/\text{т CO(NH}_2)_2$.

Розроблена технологія конверсії суміші амідного та амонійного Нітрогену в $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ дає можливість: заощадити енергоресурси; розширити сировинну базу, виробляючи конкурентоспроможний продукт, розширити пропозицію та, згідно закону попиту, збільшити продажі ГС; інтенсифікувати процеси синтезу N_2H_4 -сирця за рахунок використання хвильових технологій; зменшити навантаження на біологічні очисні споруди, а також, як наслідок, позитивно вплинути на екосистему.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами.

Дисертаційна робота виконана відповідно до умов технічного двостороннього договору «Завдання на розробку та апробацію процесу утилізації азотовмісних стоків виробництва карбаміду до стадії десорбції та гідролізу», який складено на підставі договору №845-802 від 01.11. 2014 року між Черкаським державним технологічним університетом та публічним акціонерним товариством «АЗОТ», а також у рамках програм Ерасмус + та Water Harmony II, а саме в рамках проекту «Water Harmony Project» № 561755-EPP-1-2015-1-NO-EPPKA2-CBHE-JP та «Harmonizing water related on graduate education» («Water Harmony. Eurasia II») № EAC/A04/2014. Дисертаційна робота виконана на кафедрі хімічних технологій та водоочищення Черкаського державного технологічного університету та на території публічного акціонерного товариства «АЗОТ». Тематика досліджень відповідає науковому напрямку кафедри хімічних технологій та водоочищення ЧДТУ.

Мета і завдання дослідження. Мета дисертаційної роботи полягала у розробці методу утилізації (повторній переробці) стічних вод виробництва карбаміду до стадії десорбції та гідролізу (КСП) та інтенсифікації процесів синтезу N_2H_4 .

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати наступні завдання:

- встановити можливість синтезу N_2H_4 з суміші низько концентрованих N-вмісних сполук КСП;
- дослідити процес конверсії N-вмісних сполук КСП в N_2H_4 з використанням лабораторної установки синтезу ГС, що працює під атмосферним тиском;
- дослідити процес синтезу Г-с в лабораторній установці синтезу N_2H_4 , що працює при підвищеному тиску, а також вивчити процеси адсорбції гідразину на поверхні деяких металів;
- провести дослідження фізико-хімічних параметрів процесу конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС з використанням нової експериментальної установки – лабораторного електромагнітного реактора синтезу (ЕМРС) N_2H_4 ;
- обрати конструкційні матеріали для створення модельної установки конверсії;

– визначити значення залежності окиснення новоутвореного N_2H_4 від часу контакту синтез-розчину з повітрям;

– провести термодинамічні розрахунки процесів, що протікають в результаті конверсії N-вмісних сполук КСП, розробити механізми протікання основних реакцій синтезу напівпродукту з урахуванням утворення інтермедіатів та радикалів;

– розробити принципову технологічну схему синтезу ГС з використанням в якості основної N-вмісної сировини КСП агрегату синтезу карбаміду.

– провести апробацію роботи установки конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС в промислових умовах;

– обґрунтувати економічний ефект впровадження представленої технології конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС.

Об'єкт дослідження – процес конверсії N-вмісних сполуки, які містяться в стічних водах агрегату синтезу карбаміду до стадії десорбції та гідролізу (КСП) в гідразин сульфат.

Предмет дослідження – фізико-хімічні та термодинамічні закономірності процесів конверсії суміші амідного та амонійного Нітрогену в N_2H_4 -сирець та $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ при диференціації методів та параметрів (t та P).

Методи дослідження. В ході роботи використані фотометричні, титриметричні та атомно-абсорбційні методи аналізу проміжних, побічних та основних продуктів досліджених процесів, а також органолептичні методи аналізу проміжних продуктів.

Для проведення математичної обробки та регресійного аналізу отриманих експериментально результатів використано програми: Microsoft Office Excel 2010; Mathcad 14; SmartView 3.1 та Advanced Grapher. Для визначення квантово-хімічних показників механізму синтезу N_2H_4 -сирцю в ЕМРС використано програму Gaussian-2003(G03). Для створення схем установок та апаратів використано програму КОМПАС-3D-v16. Все програмне забезпечення розроблено для платформ Windows 2000;XP;Vista;7;8.

Наукова новизна отриманих результатів.

Проведено теоретичне наукове обґрунтування умов використання зони дії мікрохвильового опромінення (МХО) з урахуванням кінетичних закономірностей перебігу хімічної реакції.

Представлена гіпотеза інтенсифікації процесів синтезу N_2H_4 під дією МХО з використанням мультимодового та мономодового електромагнітного реактора синтезу, яка заснована на принципах утворення інтермедіатів та радикалів.

Запропоновано три системи синтезу N_2H_4 , для яких методами квантової хімії в наближенні Борна-Опенгеймера розраховано енергії основних станів цих систем. Вперше розраховані термодинамічні величини ΔG та ΔH для речовин, що знаходяться в газовій фазі за $t = 95\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 0,1\text{ МПа}$ для реакції Хофмана та реакції Рашига.

Розроблено механізм конверсії суміші амідного та амонійного N в N_2H_4 яка ініціюється МХО з урахуванням утворення інтермедіатів та радикальної частки, для якого методами квантової хімії розраховано енергії основних станів.

Вперше проведена конверсія N-вмісних сполук КСП (водних розчинів амідного та амонійного N в присутності CO_2) в $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ при диференціації методів та параметрів синтезу напівпродукту.

Встановлена залежність ступеня окиснення новоутвореного в ЕМРС гідразину від часу контакту реакційної субстанції з киснем повітрям.

Експериментально визначено раціональні умови реалізації процесу конверсії зв'язаного Нітрогену КСП в гідразин сульфат під дію МХО.

Практичне значення отриманих результатів.

Встановлена можливість комплексного вирішення питань очищення, регенерації та утилізації стічної води виробництва карбаміду.

Вперше запропоновано оригінальний метод енергетичного використання зони дії мікрохвильового випромінювання для хімічного процесу синтезу гідразину.

Розроблено метод конверсії суміші водних розчинів амідного та амонійного N в присутності CO_2 в ГС та доведено ефективність конверсії N-

вмісних сполук КСП в $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ з використанням ЕМРС N_2H_4 з частотою електромагнітних коливань 2,45 ГГц при щільності магнітного потоку $200 \div 500 \text{ Вт/м}^2$.

Визначена технологічна доцільність утилізації зв'язаного N стічних вод виробництва карбаміду до стадії десорбції та гідролізу шляхом використання їх в якості основної сировини для синтезу гідразин-сирця з вилученням N_2H_4 у вигляді малорозчинної солі – $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$.

Проведено науково обґрунтований підбір конструкційних матеріалів для мономодового та мультимодового електромагнітного реактора синтезу N_2H_4 .

Запропонована технологія транспортування реакційної рідини, заснована на використанні ефекту внутрішнього ерліфту CO_2 , який додатково виділяється в процесі синтезу напівпродукту.

Запропоновано технологію отримання ГС із КСП виробництва карбаміду за умови використання принципово-нових конструкцій реакторів (мономодового ЕМРС N_2H_4 та реактора-змішувача).

Визначено технологічну ефективність (забезпечення максимально-можливого обсягу випуску продукції при мінімальній кількості ресурсів) розробленого процесу утилізації КСП виробництва карбаміду шляхом конверсії N-вмісних сполук КСП в $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ з використанням ЕМРС N_2H_4 -сирця.

Доведено економічну доцільність (впровадження технології забезпечує умову зниження собівартості карбаміду на 2,37 % та продукує засади створення економічно-рентабельного виробництва ГС з прибутком при реалізації продукту від 12 до 56 %, в залежності від кон'юнктури ринку) запропонованої технології отримання ГС із КСП виробництва карбаміду.

Результати роботи впроваджено на підприємстві. Проведені випробування з використанням модельної установки, що знаходиться в корпусі №241 публічного акціонерного товариства «АЗОТ» (м. Черкаси).

Результати роботи впроваджено у навчальний процес для підготовки здобувачів за спеціальністю 161 – "Хімічні технології та інженерія" першого (бакалаврів) та другого (магістрів) рівнів вищої освіти Черкаського державного технологічного університету.

Особистий внесок здобувача. Положення і результати, винесені на захист дисертаційної роботи, отримані здобувачем особисто. У дисертаційній роботі використані власні ідеї автора. Експериментальні дослідження у лабораторних та напівпромислових умовах виконувалися автором особисто або за безпосередньої участі у складі наукової групи в період з 2013 по 2018 роки.

Особисто здобувачем виконано: критичний аналіз джерел інформації; розробку та апробацію ЕМРС напівпродукту та реактору синтезу основного продукту – ГС; обробку отриманих даних експериментальних досліджень, презентацію на наукових конференціях, підготовку, написання та оформлення друкованих робіт.

Постановка завдання, обговорення результатів досліджень, їх інтерпретація, узагальнення, формулювання важливих положень та висновків здійснювались разом із науковим керівником д.т.н., професором Столяренком Г.С. та іншими фахівцями, які є співавторами наукових праць або рецензентами публікацій.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційного дослідження доповідались та обговорювались на наступних конференціях, семінарах та форумах: VI Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених (м. Дніпропетровськ, 2013 р.); Міжнародному науково-практичному семінарі «Інтеграція результатів Международного проекта «Водная гармония» в евразийское образование» (м. Черкаси, 2013 р.); VII Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження» (м. Дніпропетровськ, 2015 р.); VI Міжнародній конференції аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2016 р.); Національному форумі «Поводження з відходами в Україні: законодавство, економіка, технології» (м. Київ, 2016 р.); VII Міжнародній конференції аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2018 р.); XX Науковій молодіжній конференції «Проблеми та досягнення сучасної хімії» (м. Одеса, 2018 р.), Conference of Young Scientists at EastWest «Chemistry Conference» (м. Львів,

2018p.); VI International Scientific and Practical Conference International Trends in Science and Technology (м. Варшава, Польща, 2018p.); Міжнародній науково-практичній конференції «Новини науки та прикладні наукові розробки» (м. Львів, 2018p.); Conference of Young Scientists at EastWest Chemistry Conference : Book of Abstracts Conference of Young Scientists at EastWest Chemistry Conference (м. Львів, 2018 р.); Міжнародній науково-практичній конференції "Концептуальні напрями розвитку наукових знань" (м. Київ, 2018 р.); Національному форумі «Поводження з відходами в Україні: законодавство, економіка, технології» (м. Київ, 2018 р.); IX обласній молодіжній науково-практичній конференції «Управління водними ресурсами Черкащини та шляхи їх раціонального використання» (м. Черкаси, 2018 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Цифрова трансформація та інновації в економіці, праві, державному управлінні, науці і освітніх процесах» (м. Івано-Франківськ, 2019 р.); Міжнародній (XII Українській) науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених (м. Вінниця, 2019 р.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 26 наукових праць у тому числі 6 статей у наукових фахових виданнях (з них 2 статті у виданнях іноземних держав, 2 – у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз, одна з яких у базі даних Scopus); 17 тез доповідей в збірниках матеріалів конференцій, з них 1 публікація у іноземному виданні; 1 стаття в іншому фаховому виданні; видано «Методичні вказівки до виконання науково-дослідної роботи по темі: «Утилізація зв'язаного азоту шляхом переробки в гідразин сульфат у виробничих стічних водах»» друкарським способом; отримано 1 патент України на корисну модель.

Обсяг і структура дисертації. Дисертаційна робота викладена на 210 сторінках машинописного тексту (148 сторінках основного тексту та 62 сторінки додатків), містить 37 одиниць графічних матеріалів, 33 таблиці та 8 додатків.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ. ОГЛЯД ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1.1 Сучасний стан проблеми утворення КСП

Всі відомі схеми виробництва карбаміду з NH_3 і CO_2 розділені на 5 груп:

- I. Процеси без рецикла (з переробкою NH_3 , а інколи CO_2 , в солі амонію).
- II. Процеси з частинним рециклом NH_3 .
- III. Процеси з рециркуляцією гарячих газів.
- IV. Процеси з рециркуляцією вуглеамонійних солей в розчині або у вигляді суспензії (рідинний рецикл).
- V. Процеси, основані на селективному вилученні газової фази одного з компонентів і роздільного повернення NH_3 і CO_2 в цикл (газовий рецикл).

Схеми з I до III групи, за рахунок малої рентабельності виробництва, втратили свою актуальність та на даний час не експлуатуються. Самими розповсюдженими є схеми з рідинним рециклом [1–2]. Технологічний процес складається із таких основних технологічних стадій:

1. Очистка діоксиду вуглецю (побічний продукт у виробництві NH_3) від горючих домішок.
2. Синтез карбаміду із NH_3 та CO_2 .
3. Рецикл.
4. Випаровування розчину карбаміду, гранулювання.
5. Абсорбція, десорбція, гідроліз.

Основна частина стічних вод виробництва карбаміду утворюється у вузлі конденсації сокової пари, яка виділяється при зневодненні розчину карбаміду. Дегідратація карбаміду перебігає у вакуум-випарних апаратах [3–5].

Відповідно до стехіометричного рівняння синтезу карбаміду, кількість води, яку слід видалити з процесу, теоретично не може бути менше 0,3 т/т $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Практично, у зв'язку з використанням парових ежекторів для

створення вакууму у системах зневоднення, ця кількість може досягати до 1,5 м³/т [5]. Наприклад, при виробництві карбаміду по стріпінг-процесу продуктивністю 330000 т/рік утворюється не менше 222 000 м³/рік КСП, фактично ~ 500 000 м³/рік [4].

1.2 Способи очищення стічних вод виробництва карбаміду

Всі стічні води очищаються від домішок механічними, хімічними, фізико-хімічними, біологічними, біохімічними і термічними методами. Всі методи очищення підрозділяються на рекупераційні та деструктивні. При рекуперації із стічних вод витягуються і переробляються цінні речовини. При деструктивних методах забруднюючі речовини руйнуються, і продукти руйнування частіше за все віддаляються з розчину у вигляді газу або осаду [6–7].

1.2.1 Термічні методи очистки КСП

Термічні методи очищення КСП передбачають потребу доочищати стоки на установках нітри- денітрифікації (НДФ) [8]. У схемах з рідинним рециклом найчастіше використовують двоступеневу десорбцію та гідроліз. Дані процеси проходять в апаратах колонного типу з насадками чи тарілками при $t = 125 \div 193$ °C та $P = 0,25 \div 2,5$ МПа. Стічна вода після стадії двоступеневої десорбції та гідролізу з масовою концентрацією аміаку не більшою ніж 100 мг/дм³ та масовою концентрацією карбаміду не більшою ніж 300 мг/дм³ доочищається за допомогою біологічних методів на установках НДФ [4].

У літературі описані різні модифікації процесів гідролізу карбаміду і відгонки NH₃. Наприклад: розчин, який містить 10 – 15% NH₃ і 0,5 – 3% CO(NH₂)₂, вводять у верхню частину тарілчастої колони ректифікації, що працює при надлишковому тискові 0,14 – 2,8 МПа (переважно – 1 МПа), а у нижній частині колони підтримують температуру близько 460 К і вводять туди гостру пару, CO₂ і повітря. Відігнану суміш NH₃, CO₂ і пари води повертають у виробничий цикл. Вода, що виходить з колони ректифікації, містить NH₃ 0,03 –

0,045 кг/м³ і карбаміду 0,06 – 0,1 кг/м³. Запропоновано (після проведення гідролізу карбаміду при 475 – 495 К та 2 – 3 МПа) охолоджувати розчин шляхом теплообміну із стічними водами, що направляються на гідроліз, до 415 – 445 К, дроселювати його до 0,2 – 0,4 МПа, відділяти газову фазу, конденсувати її та повертати у виробничий цикл, а рідину продувати перегрітою парою і повітрям [1].

Щоб прискорити процес гідролізу карбаміду при помірних параметрах, на деяких агрегатах синтезу його проводять у присутності фосфорної кислоти. Також розроблено спосіб переробки конденсату сокової пари вакуумної кристалізації карбаміду, який проводять при залишковому тиску 10 кПа [2].

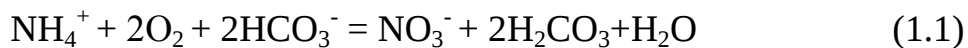
Залежно від конкретної ситуації на тому або іншому підприємстві установка очищення стічних вод може бути модифікована. Так, за наявності системи біологічного очищення і достатньому розбавленні стоків у загальнозаводському колекторі може виявитися зайвим гідролізер. Наявність розбавлення може також забезпечити виведення стічних вод без продувки повітрям; в цьому випадку допустимий вміст NH₃ становить ~ 0,15 кг/м³ [6].

Термічні методи вимагають значних витрат енергоресурсів, при цьому не досягаючи високих показників ефективності очищення.

1.2.2 Доочищення стічної води на установках НДФ

Велику роль при остаточному очищенні стічних вод від карбаміду відіграють біологічні методи. Найбільш ефективним методом є біологічна НДФ [9–11].

Процес НДФ проводять в дві стадії. Стадія нітрифікації описується наступними рівняннями:



Нітрифікацію здійснюють бактерії-автотрофи, що використовують вуглеводень у неорганічній формі. При нітрифікації кисень використовується на окислення N аміаку із розрахунку 4,6 мг O₂ на 1 мг окисленого N,

стабілізацію органічних речовин, ендогенну респірацію (витрати внутрішніх запасів клітини) та підтримку оптимального рівня розчиненого кисню [12–15].

Денітрифікація – процес мікробіологічний і частково хімічний – відновлення нітратів до молекулярного азоту (N_2). Широко поширений у природі, в тому числі в ґрунті, воді, підземних водоймах. Денітрифікація перебігає у декілька стадій з утворенням нітритів (HNO_2) і закису Нітрогену (N_2O). У процесі беруть участь денітрифікуючі бактерії видів: *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Paracoccus* та інші аероби [16–18].

Процеси НДФ найчастіше здійснюються у спеціальних багатофункціональних аеротенках-нітрифікаторах-денітрифікаторах, у яких: влаштовують аеробні (окислення органічних речовин, нітрифікація амонійного азоту) та аноксичні (денітрифікація) зони [19–20]; біологічне окислення, нітрифікація амонійного азоту та денітрифікація здійснюються гетеротрофними та автотрофними бактеріями, що складають біоценоз єдиного активного мулу (одномулова схема) [21]; як органічний субстрат при денітрифікації використовуються очищувані стічні води [22].

Установки НДФ мають ряд вимог щодо експлуатації, забезпечення яких у повному обсязі викликає великі труднощі і майже неможливе для виконання. Високий ступінь очищення стічних вод та функціонування даних установок залежать від ряду факторів, основними з яких є:

1. Забезпечення постійності складу стічної води для підтримки оптимальних умов життєдіяльності аеробних та анаеробних бактерій [19;23].
2. Забезпечення сталих температур – не менше 4 °C и не більше 37 °C (бажано в інтервалі 20(±2) °C) [19].
3. Забезпечення необхідної концентрації кисню в системі. За сталої температури (20(±2) °C) вміст кисню повинен знаходитися у межах від 1 до 7 мг/дм³ [18].
4. Забезпечення сталого водневого показника рН системи – у межах 6,5÷7,5.
5. Забезпечення підтримки мулу у завислому стані. Для цього потрібно передбачити оптимальну швидкість змішування стічних вод та активного мулу в аеротанках [18].

Досягнення цих та багатьох інших факторів функціонування установок НДФ впливає на реакційну активність та дозування мулу. Процес забезпечення оптимальних умов функціонування установок НДФ енергоємний та досить затратний. Недотримання оптимальних умов експлуатації установок та, за умови несталості концентраційного складу стічних вод, що може бути викликане перервами у роботі виробництва або окремих його цехів, призводить до зменшення чисельності нітрифікуючих та денітрифікуючих бактерій.

1.2.3 Патентний пошук способів очищення N-вмісних стоків

Відомий спосіб очищення стічних вод, який полягає в тому, що стічні води після гідролізу і двоступеневої десорбції піддають обробці активним хлором з подачею повітря при рН 6,5 в кількості 5 – 7 вагових частин на 1 вагову частину азоту амонійного з наступним аніонуванням. Спосіб забезпечує підвищення ефективності очищення стічних вод і доведення якості стічних вод до вимог хімічно очищеної води, наприклад, для живлення парових котлів середнього тиску $P = 4 \text{ МПа}$ [24].

Відомий спосіб доочищення стічних вод від сечовини шляхом сорбції її на сильнокислотних катіонітах, наприклад КУ–2, з подальшою їх регенерацією сильними неорганічними кислотами. Цей спосіб вимагає використання дорогих іонообмінних смол, великої кількості фосфорної кислоти для регенерації і призводить до утворення стічних вод при відмиванні іонообмінних смол від розчинів регенерації [25].

Відомий спосіб очищення стічних вод виробництва сечовини, що включає змішування циркуляційного та свіжого потоків стічних вод з повітрям, випаровування, сепарацію, викид повітря з водяними парами в атмосферу [26]. Даний спосіб малоефективний та призводить до збільшення шкідливих викидів в атмосферу.

Відомий спосіб очищення стічних вод виробництва сечовини шляхом гідролізу стоків, що очищаються, методом термічного розкладання при підвищеному тиску у колонному апараті каскадного типу (використовують

послідовні ступені каскаду в кількості 4 – 30) при температурі 150 – 262 °C та тиску 1,5 – 5,0 МПа [27]. Описаний спосіб мало чим відрізняється від способу очистки за допомогою двоступеневої десорбції та гідролізу, досить енергоємний та малоефективний.

Відомий спосіб очищення стічних вод виробництва сечовини шляхом гідролізу стоків, що очищаються, при нагріві і тиску (температура = 180 ÷ 200 °C, тиск = 1,5÷2,0 МПа) з наступною віддувкою паром N та CO_2 . Залишковий вміст NH_3 складає близько 0,03 г/л [28]. Даний спосіб не забезпечує ефективного очищення стічних вод, що виключає їх повторне використання.

Існують також нетрадиційні методи очищення стічних вод від карбаміду окисленням $CO(NH_2)_2$ нітритом до N_2 і обробкою на основі зворотного осмосу через етилцелюлозні напівпроникні мембрани [1].

Проаналізована можливість використання мембранних технологій для очищення води від сполук Нітрогену [29]. Для очищення КСП можна використовувати лише метод зворотного осмосу [30]. Мембранні методи забезпечують достатній ступінь очищення забруднених сполуками Нітрогену стоків, проте економічно нерентабельні.

Крім того, стічні води виробництва карбаміду після нейтралізації HNO_3 можуть бути використані, як рідкі N-вмісних добрива [2].

З метою використання N, що міститься в КСП, запропоновано культивувати в стоках карбаміду водорості, що дозволяє отримувати кормові білки [31].

Для повного аналізу способів очищення стоків від амідного N опрацьовані наукові праці, присвячені очищенню стічних вод виробництва меламіну, в яких присутній карбамід. У роботі [32] запропоновано очищати стічні води які містять карбамід шляхом термічного гідролізу стічної води в дві стадії. Також були проаналізовані інші способи очищення стоків виробництва меламіну які дають можливість знизити вміст амідного азоту в стоках. Основним є метод термічної деструкції [33], який принципово не відрізняється від процесів гідролізу, так як потребує використання високих температур та відгонки газової фази.

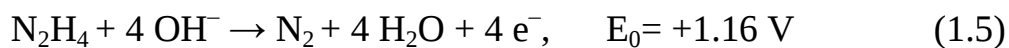
У роботі [34] вивчено процес видалення іонів амонію (NH_4^+) зі стічних вод виробництва 7-аміноцефалоспорової кислоти за допомогою хімічного осадження розчинами магнію. Даний спосіб потребує використання дорогих реагентів та не дає повторно використовувати стоки.

Решта методів очищення стічних від сполук азоту заснована на біологічній очистці. Так, у роботі [35] сполуки Нітрогену та Фосфору зі стоків були видалені за допомогою іммобілізованих мікроводоростей *Chlorellasp.* Недоліком даного біологічного методу очищення стоків є забезпечення сталості рН та низького градієнту концентрацій Нітрогену в стоках. З урахуванням значення рН КСП, який становить $10 \div 11$, даний спосіб не може бути використаний для очищення КСП. У роботі [36] досліджено процеси НДФ стічних вод, котрі в своєму складі містять органічний Нітроген – карбамід з використанням нетканих носіїв біомаси. Досягнута ефективність очищення від сполук Нітрогену 77 %. Основним недоліком розглянутого способу очищення стоків від карбаміду є ліміт по концентрації – концентрація не повинна перевищувати 0,045 % масових.

Всі вищезгадані способи очищення стічних вод, які в своєму складі містять зв'язаний амідний та амонійний Нітроген ґрунтуються на деструкції сполук N.

1.3 Літературний огляд методів отримання N_2H_4 та $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$

Гідразин або діамін (N_2H_4) – сильний відновник; сильно гігроскопічна рідина. Температура замерзання – плюс 1,5 °С, кипіння – 113,5 °С (при тискові 760 мм рт. ст.). Гідразин добре розчиняється у воді, спиртах, аміаку, амінах; не розчиняється – у вуглеводнях. Водні розчини володіють основними властивостями (рівняння (1.3) та (1.4)). [37–38]. Константа дисоціації рівняння (1.4) настільки мала, що катіон $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ існуватиме лише при дуже низьких значеннях рН [39]. Загалом, дисоціація речовин з кислотно-основними властивостями змінюються в залежності від значення рН. Значення окисно-відновного потенціалу (E_0 , V) гідразину наведено у (1.5) та (1.6) [40].



Гідразин та його похідні має широкий спектр використання, ознайомитися зі сферами застосування якого можна ознайомитися в роботах [39–43]. У даний час, широко використовується в ракетній техніці гідразинове паливо [44–49].

Основною сировиною для синтезу N_2H_4 є аміак (синтез по методу Рашига з використанням гіпохлориту натрію), карбамід (синтез по методу Хофмана або карбамідному методу) та суміш аміаку, ацетону та перекису водню (синтез за методом Юджина-Кульмана). У таблиці 1.1 наведено методи отримання N_2H_4 .

Основним завданням при синтезі N_2H_4 є стабілізація утвореного гідразину та відведення його з процесу. Присутність навіть незначної кількості домішок (кисню, металів та їх оксидів) призводить до миттєвого окислення N_2H_4 . Дане явище пов'язане з тим, що між р-орбіталями азотної системи ($>\text{N}-\text{N}<$) існує відштовхування, котре робить зв'язок $\text{N}-\text{N}$ більш довгим ($1,40\text{\AA}$), ніж сума радіусів двох атомів азоту $\text{N}\equiv\text{N}$ ($0,53\text{\AA}$). У елементарному азоті N_2 р-орбіталі взаємно притягуються, що додатково стабілізує зв'язок між атомами, тому система прагне до утворення азоту [50–51].

Великий вплив на процес стабілізації гідразину має температура синтезу та температура реакційної суміші (р.с.) після утворення N_2H_4 . Так, відсоток самовільного розкладання висококонцентрованих розчинів N_2H_4 за температури $50\text{ }^\circ\text{C}$ складає $0,01\%$ на добу, за температури $100\text{ }^\circ\text{C}$ – $0,1\%$ на добу, за температури $250\text{ }^\circ\text{C}$ – 10% за 1 хвилину [52].

Очевидно, що успішне використання будь-якого процесу окиснення або будь-якого процесу розкладання NH_3 залежить від швидкості видалення N_2H_4 із зони реакції. Висока реакційна здатність N_2H_4 є наслідком слабого зв'язку між р-орбіталями $\text{N}-\text{N}$ та високою стабільністю N_2 [53].

Таблиця 1.1

Методи отримання N_2H_4

№	Метод отримання гідразину	Примітка
1	Відновлення сполук, що містять зв'язок N-N	Теоретично будь-яка сполука, що містить зв'язок N – N, може бути відновлена до гідразину або його похідного. Відповідні методи одержали широке застосування в хімії для синтезу органічних похідних гідразину; деякі з них в результаті подальшої обробки дають солі гідразину або сам гідразин.
1.1	Отримання з азотноватистої кислоти ($H_2N_2O_2$)	
1.2	Отримання з нітраміду (NH_2NO_2)	
1.3	Відновлення похідних, що містять нітрузоаміногрупу (NH_2NO), наприклад: триметилентринітрузоамін та динітрузопентаметилен–тетрамін.	
1.5	Отримання з похідних нітрузогідроксиламіну ($NH(NO)OH$)	
1.6	Отримання з азотоводневої кислоти (HN_3) та азидів (N_3^-)	
1.7	Отримання з азосполук (похідних діміда N_2H_2)	
2	Отримання гідразину з азоту (N_2)	Суміші N_2 і H_2 піддавалися дії електричного розряду, а також бомбардуванню катодними променями. Хоча N_2H_4 і утворюється при цьому, проте вихід його украй незначний.
3	Синтез з аміаку (NH_3)	Промислове значення серед процесів синтезу гідразину набув спосіб окислення NH_3 гіпохлоритом натрію (процес Рашига). Як правило, в промислових масштабах синтез N_2H_4 з NH_3 проводять при тискові 2,5÷3 МПа та за температури вище 160 °С, рН реакційного розчину в даному випадку повинна становити 10÷14. Вихід гідразину, отриманого за оптимальних співвідношеннях компонентів складає 3,5 мг гідразину з 1 дм ³ реакційного розчину.
3.1	Розкладання аміаку	
3.2	Піроліз аміаку (NH_3)	
3.3	Розкладання аміаку в електричному розряді та фотоліз	
3.4	Окислення аміаку (гіпохлоритом чи перекисом водню)	
3.5	Електрохімічне окислення аміаку (NH_3)	
3.6	Каталітичне окислення аміаку	
4	Отримання гідразину з карбаміду (NH_2CONH_2)	Процес засновано на окисленні карбаміду гіпохлоритом натрію у лужному середовищі.

Складність стабілізації гідразину пояснюється α -ефектом. Доведено [54], що гідразин має аномально високу реакційну здатність. Аномально висока активність гідразину та його похідних проявляється в багатьох реакціях, котрі можна розбити на декілька великих груп. По-перше, це реакції нуклеофільного заміщення у карбонільного атома вуглецю (реакції з карбоновими кислотами та їх ефірами), а також у атомів фосфору та сірки. По-друге, це реакції нуклеофільного заміщення у насиченого атома вуглецю (взаємодія з циклічними сполуками). По-третє, це реакції нуклеофільного приєднання, тобто взаємодія з ізоціанатами, капролактамом та іншими сполуками. Крім того, у сполуки гідразину спостерігається аномальна реакційна здатність при взаємодії з комплексними сполуками платини та кремнію [52]. Можливі причини виникнення α -ефекту: дестабілізація основного стану нуклеофілу, стабілізація перехідного стану, зменшення сольватації α -нуклеофілів, стабілізація продуктів реакції та можлива поляризація перехідного стану [54-56]. Також α -ефект похідних гідразину може бути обумовлений різницею вільної енергії основного стану похідних реагентів та продуктів реакції. Енергія основного стану підвищується за рахунок електростатичного відштовхування електронів суміжних електровід'ємних атомів [57-60].

Концентрування слабких розчинів гідразину – одна з найважливіших стадій процесу синтезу. Концентрування гідразину відбувається за допомогою таких процесів, як дистиляція, дегідратація, виморожування води та кристалізація гідразину, екстракція, осадження малорозчинних солей гідразину, таких, як гідразину сульфат. Найбільш вживаним методом концентрування є дистиляція, але при концентруванні слабких розчинів N_2H_4 з використанням вакуум-випарних апаратів втрачається близько 30% гідразину [38].

ГС ($N_2H_2 \cdot H_2SO_4$) – білі кристали ромбічної форми або довгі призми ромбічної системи, сильний відновник. Гідразин сірчаноокислий малорозчинний у воді (при 20 °C та 760 мм рт. ст. розчинність становить 2,794% масових), з підвищенням температури його розчинність збільшується; не розчинний у

етиловому спирті [61]. Вперше вдалося виділити сіль ГС Куртіусу при вивченні діазооцтового ефіру [48].

ГС має широкий спектр використання, використовується: в неорганічній хімії; в аналітичній хімії; в органічному синтезі, в медицині та ін.. ГС можна застосовувати для обробки живильної води; використовувати в якості відновника в процесі нікелювання; як пестицид і бактерицид в сільському господарстві; везікант для виробництва пластику та гуми, в якості основної сировини для отримання гідразину [62–67].

Встановлено спектр використання ГС (рис. 1.1) та проаналізовано кон'юнктуру ринку $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$.

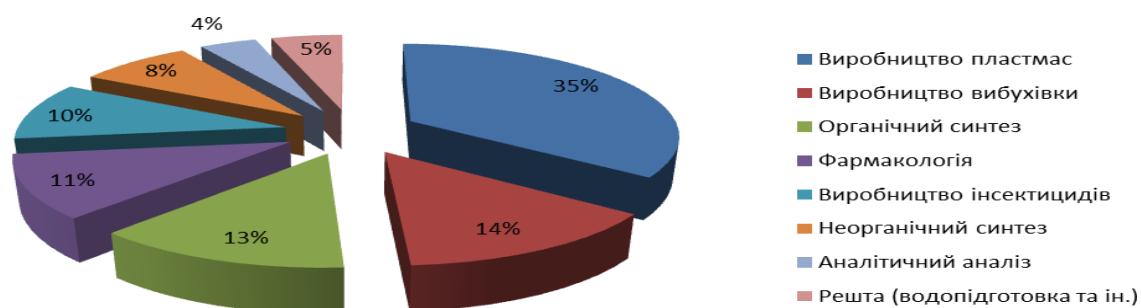


Рис. 1.1. Споживча потреба гідразин сульфату (світова статистика)

Лабораторні, а також методи які використовуються у промисловості для виділення гідразину з сумішей, одержаних при синтезі Рашига та Хофмана, засновані не тільки на слабкій розчинності сульфату гідразину у холодній воді, але і на різкому зменшенні розчинності цієї солі у присутності надлишку сульфат-іонів та H_2SO_4 . Літературні дані про розчинність ГС наведені в таблиці 1.2 [38].

ГС був також одержаний при поглинанні безводного азиду водню концентрованою H_2SO_4 . Похідні хлораміну також можуть бути використані для отримання ГС. У результаті дії хлора на сечовину утворюється N-дихлорсечовина, яка при обробці надлишком NH_3 перетворюється на циклічне гідрaziнове похідне карбонової кислоти, відоме під назвою парауразин, який далі може бути оброблений надлишком концентрованої сірчаної кислоти при

температурах вище 100 °С. При цьому відбувається гідроліз з утворенням двоокису вуглецю і утворенням ГС.

Таблиця 1.2

Розчинність $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ в залежності від температури за умови сталого тиску - 760 мм рт. ст. [38]

Температура, °С	Концентрація солі $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$	
	кількість грамів на 100 г води	кількість грамів на 100 г синтез-розчину за методом Хофмана
1	2	3
(0)	1,7	–
20	2,861	2,794
25	3,415	3,302
30	3,892	3,746
40	5,249	3,987
50	6,995	6,538
60	9,077	8,322
70	11,726	10,495
80	14,39	12,580

$N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ може бути одержаний з N_2H_4 , додаванням до нього H_2SO_4 до тих пір, поки рН розчину досягне ≤ 4 . Також розроблена технологія синтезу ГС з використанням кетонів, котрі зв'язують новоутворений гідразин в діазоциклопропан, який зв'язують сірчаною кислотою, що приводить до утворення гідразину сульфату та кетизину [65].

1.3.1 Патентний пошук методів отримання N_2H_4 та $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$

Розроблений прямий синтез гідразину через фіксацію азоту за допомогою двофотонних поглинань. Даний винахід відноситься до методу фіксації азоту, за допомогою двофотонних поглинань, які порушують статичний стан молекули N_2 анігілюючи електрони і спонукаючи вібраційні коливання, які спричинені використанням наносекундних високоенергетичних лазерних імпульсів в інфрачервоному і синьо-фіолетовому діапазонах. Азот у збудженому стані під високим тиском в газових сумішах N_2-H_2 (або водних) взаємодіє з H_2 з утворенням гідразину. Гідразин, синтезований за допомогою

лазерної індукованої хімії може існувати при кімнатній температурі і атмосферному тиску [68]. На жаль даний спосіб має високу собівартість тому не знайшов практичного використання в промислових масштабах.

Розроблений прямий синтез гідразину шляхом активації молекули N_2 та молекули H_2 на поверхні каталізатора шляхом розряду з використанням твердого каталізатора, як протилежного електроду. Гідразин синтезується з суміші H_2 і N_2 в зоні розряду у кварцовій трубці. Кварцова трубка використовується як реакційна трубка, заповнена твердим каталізатором, що обладнана лічильником та електродом для створення розряду на поверхні каталізатора. Молекули N_2 і H_2 надходять в зону реакції з азотної та водневої газових бомб. Як каталізаторів використовують сульфіти, гідриди, оксиди, гідроксиди, металів солі, і їх композиції [69]. Даний спосіб малоефективний та ускладнений потребою в коштовних каталізаторах, тому він не знайшов практичного використання в промислових масштабах.

Розроблено спосіб, спрямований на синтез гідразину та його сполук у неводних розчинниках з карбонільних і азотовмісних сполук (аміаку, первинних алкілів, амінів та інших) за реакцією окислення хлорноватистою кислотою ($HOCl$). Сполуки, що утворюються під час синтезу, такі як азинамін, гідразон та діазохлорпропан конвертують в гідразин і його з'єднання, наприклад, шляхом гідролізу. Встановлено, що хлорноватиста кислота може реагувати з азотовмісними та карбонільними сполуками у неводних розчинниках первинних алкілів, амінів та їх суміші. Азинові і сульфонілкарбамідні сполуки, які були отримані в результаті окислення можуть бути гідролізовані у формі гідразину та його сполук. Одним з основних реагентів, використовуваних у методі синтезу гідразину винаходу є $HOCl$. Хлорноватиста кислота використовується в неводних розчинах. Серед розчинників, які можуть бути використані в даній схемі перевагу віддають кетонам, алкілціанідам та алкілестерам. Як розчинник особливо корисними є низькі алкілкетони. Ці алкільні з'єднання, як правило, можуть містити від 1 до 6 атомів вуглецю; вони можуть містити приблизно від 5 до 50% $HOCl$. Серед

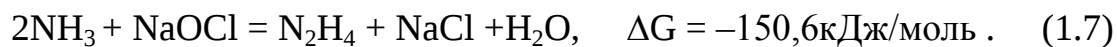
найбільш корисних з'єднань, аміаку і алкілів є первинні аміни, такі як метиламін та толуолтриетиламін [70].

Для прямого синтезу ГС в якості сировини був запропонований бензохіноназін. ГС утворюється шляхом гідролізу бензохіноназину в присутності розведеної сірчаної кислоти. Ця процедура дуже складна і вимагає випаровування великої кількості води. Для промислового виробництва ГС основним недоліком необхідність відгонки великої кількості води та вилучення бензохінону шляхом випаровування ефірних сполук, що утворюються при взаємодії бензохінону з етиловим ефіром. Це значно ускладнює процес синтезу через те, що концентрація гідразин сульфату в розчині коливається в межах 1 – 2 % [71–72].

Також компанією «Mitsubishi Gas Chemical Company» удосконалено процес виробництва ГС з бензохіноназину. Винахід відноситься до способу виробництва ГС з бензохіноназину, який отримують шляхом каталітичного окислення бензохінону аміаком, але даний винахід забезпечує процес виробництва ГС з бензохіноназину минаючи відгонку надлишкової води. Синтез ГС проводиться шляхом гідролізу бензохіноназину, шляхом його нагрівання до температури 80–120 °С з концентрованою сірчаною кислотою з додаванням достатньої кількості води, для гідролізу (концентрація сірчаної кислоти $C_{(H_2SO_4)} = 85 \%$). У цьому процесі гідразин-сульфат отримують у вигляді твердої суміші гідразин-сульфату з бензохіноном (внаслідок подальшого охолодження до температури 10–20 °С). Бензохінон вилучають з продукту шляхом екстракції органічним розчинником, залишаючи гідразин-сульфат у твердому стані [73–74].

Гідразин синтезують методом, розробленим компанією «UGINE KUHLMANN», з ацетону, аміаку та перекису водню (метод Юджина-Кульмана). Реакція протікає в кілька етапів. Ацетон вступає в реакцію з аміаком з утворенням іміну, котрий окислюється пероксидом водню, з утворенням 3,3 диметилоксапірідін, а потім до азину, котрий з ацетоном утворює гідразон, який гідролізує на гідразин та ацетон. Процес протікає за температури 50 °С та атмосферному тискові [75].

Промислового значення серед усіх процесів синтезу N_2H_4 набув спосіб окиснення аміаку гіпохлоритом натрію (процес Рашига):

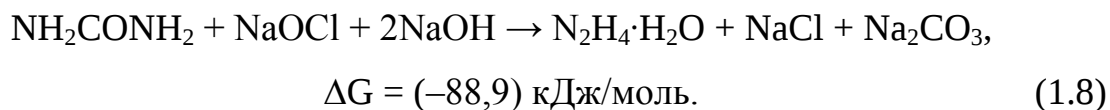


Термодинамічна ймовірність протікання даної реакції – недостатня умова для синтезу N_2H_4 , тому що термодинамічно можливе також окислення NH_3 та N_2H_4 до N_2 . Необхідно створити особливі умови, за яких аміак окислився б до гідразину. Існує теорія про те, що хімізм процесу синтезу гідразину має основну стадію – утворення хлораміну, а сам хлорамін вступає в реакцію з аміаком або гідроксидом натрію [47].

Як правило, в промислових масштабах синтез гідразину з NH_3 ведуть при тискові $2,5 \div 3 \text{ МПа}$ та за температури вище 160°C , рН реакційного розчину в даному випадку повинна становити $10 \div 14$. Вихід гідразину, отриманий при оптимальних співвідношеннях компонентів ($NaOCl:NH_3 = 1:78$, моль/моль [38]) складає $3,5 \text{ мг}$ гідразину з 1 дм^3 реакційного розчину.

Також в Японії розроблений спосіб отримання N_2H_4 через азин з використанням бензофенолу в присутності каталізатора [75].

Одним із важливих способів синтезу гідразину є окислення карбаміду за реакцією Хофмана (реакція 1.8), за рахунок того, що виходи N_2H_4 з $CO(NH_2)_2$ вищі, ніж з NH_3 .



Основним недоліком даного процесу є спінювання розчину при концентруванні розчинів вхідних речовин. Мольне співвідношення карбаміду до гіпохлориту в промислових схемах синтезу гідразину становить $4:1$. Температура синтезу гідразину становить 100°C та вище [61].

Також в азійських країнах для синтезу N_2H_4 використовують кетизиновий метод, заснований на використанні кетонів, котрі зв'язують новоутворений N_2H_4 в діазоциклопропан, який зв'язують сірчаною кислотою, що призводить до утворення ГС та кетазину. На жаль, фактичні дані про виходи відсутні [75–76].

Метод Рашига є дешевшим, ніж метод Хофмана, але через негативний вплив на навколишнє середовище та високе споживання енергоресурсів, перевагу віддають методу Хофмана [67]. Синтез з суміші водних розчинів NH_3 та карбаміду методом окислення їх $NaOCl$ не досліджувався.

Що стосується синтезу гідразину за методом Юджина-Кульмана, то він може бути економічним, порівнюючи з синтезом Рашига, але все залежить від середньої ринкової вартості на сировину на момент виробництва [67].

Кетазиновий метод має значні переваги, оскільки при виробництві кетазину можна уникнути розкладання гідразину, але він більш енергозатратний. Даний спосіб синтезу гідразину застосовують здебільшого у Франції [77].

З'ясовано максимальний: а) вихід N_2H_4 за методом Рашига при P 2,5÷3 МПа та $t \geq 160$ °С, pH 10÷14, $NaOCl:NH_3 = 1:78$, моль/моль складає 3,5 мг гідразину з 1 дм³ реакційного розчину, а ступінь перетворення $NaOCl$ становить ~ 60 %; б) вихід N_2H_4 в результаті синтезу за карбамідним методом при $P \sim 1$ атм., $t \geq 100$ °С, pH 10÷14, $NaOCl:CO(NH_2)_2 = \frac{1}{4}$ вагових частин виходить розчин, що містить близько 2 % масових N_2H_4 , а ступінь перетворення $NaOCl$ становить 60÷70%; в) концентрація ГС в розчині, який утворився в процесі прямого синтезу $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ з бензохіноназину та розведеної H_2SO_4 становить 1÷2 % масових; г) ступінь перетворення NH_3 в N_2H_4 у процесі фотохімічного розкладання аміаку становить близько 0,12 % [67;75–77].

1.4 Процеси синтезу гідразину за методами Рашига та Хофмана

Синтези Рашига та Хофмана, що включають часткове окислення NH_3 та карбаміду $NaOCl$, є основними препаративними методами, які застосовується для отримання гідразину у виробничих масштабах.

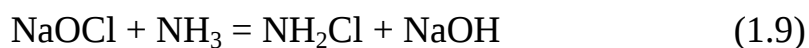
Синтези, розроблені Рашигом та Хофманом, здаються простими, якщо їх записати у вигляді рівнянь, проте практичне здійснення цих хімічних процесів – складним та енергомістким.

1.4.1 Основи процесу синтезу гідразину за методом Рашига

Рашиг присвятив свої дослідження одному з найцікавіших елементів в області хімії – Нітрогену. Він випадково помітив, що в розчинах NaOCl, які містять NH_3 , утворюється сполука, що має властивості відновника. Це спостереження привело до розробки методу, який має ім'я Рашига [78]. Емпірично змінюючи умови синтезу, Рашиг, нарешті, прийшов до наступних висновків: а) надлишок NH_3 полегшує утворення гідразину; б) утворення гідразину з NH_3 і хлораміну протікає швидше при вищих температурах.

Намагаючись визначити причину значних відмінностей у виходах, Рашиг вдавався до додавання великого числа різних речовин, розрахувавши, що вони можуть надавати каталітичну дію. Ним було знайдено, що для збільшення виходу гідразину придатними є клей і желатин, які застосовуються і до теперішнього часу. Спочатку Рашиг припустив, що ці каталізатори приводять до збільшення в'язкості розчину і що утворення гідразину легше протікає в більш в'язкому середовищі. Подальші дослідження, показали, що цей висновок невірний і що відмінність в одержаних виходах обумовлена дією присутніх в реакційній суміші іонів металів, які каталізують реакцію між гідрaziном і хлораміном, що ще містяться в розчині. Клей і желатин сприяють видаленню з розчину слідів іонів металів або ж перешкоджають їх шкідливій дії [38].

У своїх ранніх дослідженнях Рашиг встановив, що NaOCl та NH_3 спочатку реагують з утворенням хлораміну. Він показав, що ця реакція протікає досить швидко і може бути виражена рівнянням (1.9). Синтез N_2H_4 , за даними Рашига, обумовлений дією надлишку NH_3 на NH_2Cl відповідно до рівняння (1.10).





Реакція (1.10) протікає повільно, конкуруючи з реакцією (1.11), яка ускладнює процес синтезу. Реакція (1.11) протікає значно швидше, вона особливо чутлива до дії деяких каталізаторів (іонів перехідних металів) і дуже сильно знижує виходи гідразину. Висунуто теорію про те, що додавання білкових речовин, наприклад, клею, желатину та альбуміну, помітно перешкоджає реакції (1.11) і сприяє реакції (1.10), приводячи до отримання більш задовільних виходів гідразину [38].

Синтез Рашига вивчався багатьма дослідниками з метою визначення оптимальних умов для досягнення максимального виходу. Інтерес до цього методу привів до дослідження хлораміну; знаходження оптимальних співвідношень між NH_3 та NaOCl для забезпечення максимальних виходів; вивчення впливу каталізаторів та інгібіторів, а також їх концентрацій на вихід гідразину; температурних умов, при яких відбувається змішування і протікають подальші реакції [79–82].

Тільки в одному методі, що використовується в промисловості, наперед приготований розчин хлораміну, одержаний при змішуванні еквімолекулярних кількостей NH_3 і NaOCl , додають до надлишку NH_3 . У всіх інших випадках NaOCl безпосередньо додають до великого надлишку NH_3 . При цих умовах утворюється хлорамін, який потім легко може реагувати з надлишком NH_3 .

Знайдені також дані про те, що поверхні різних металів також можуть каталізувати процес розкладання N_2H_4 . Тому матеріали, з яких виготовлена апаратура для отримання N_2H_4 , повинні бути ретельно досліджені з метою вивчення їх здатності вступати в реакцію з N_2H_4 , що утворюється в синтезі Рашига, а також з концентрованими розчинами N_2H_4 , що виходять при його дегідратації чи концентрації його похідних [83].

Оптимальними умовами при синтезі N_2H_4 за методом Рашига вважається $t > 180\text{ }^\circ\text{C}$, $P > 2\text{ МПа}$, співвідношення моль NaOCl /моль $\text{NH}_3 = 1/78$ [38].

1.4.2 Основи процесу синтезу гідразину карбамідним методом

Реакція утворення N_2H_4 шляхом окислення $CO(NH_2)_2$ $NaOCl$ в лужному середовищі виражена рівнянням Хофмана (1.8).

Основним недоліком в процесі синтезу гідразину за методом Хофмана є його висока реакційна здатність за досить низьких температур зв'язувати як окиснені форми міді та заліза, так і мідь та залізо у сплавах [84]. Наприклад: оксид міді активно починає вступати в реакцію з N_2H_4 вже при температурі близько 66 °C, а оксид заліза III (Fe_2O_3) – при температурі близько 121 °C [84–86]. Саме тому при синтезі гідразину з карбаміду також використовують ті самі інгібітори процесу розкладання N_2H_4 .

Одночасно з Хофманом, дослідження процесу синтезу N_2H_4 з карбаміду вів також російський вчений Шестаков, який висунув припущення, що процес синтезу N_2H_4 з $CO(NH_2)_2$ також проходить в декілька стадій. В подальшій роботі за допомогою спектроскопії, було підтверджено існування хлоркарбаміду як проміжної сполуки при синтезі N_2H_4 з $CO(NH_2)_2$ [61]. Одним зі складнощів процесу синтезу є сильне спінення C-P при використанні концентрованих розчинів карбаміду. Саме ця особливість змушує знижувати градієнт концентрацій карбаміду в розчині. До того ж, інгібітори процесу розкладання новоутвореного N_2H_4 , такі як клей та желатин, також продукують додаткове спінення розчину. Реакція взаємодії карбаміду з $NaOCl$ в лужному середовищі – ендотермічна, тому частково N_2H_4 може утворюватися внаслідок авто термічності процесу, але довготривале перебування N_2H_4 в зоні реакції за високих температур спричиняє його розкладання, чим знижує загальний вихід гідразину. Основною задачею при синтезі N_2H_4 як за методом Рашига, так і за методом Хофмана є стабілізація новоутвореного гідразину.

Як показують дослідження Шестакова [61], на швидкість реакції синтезу N_2H_4 з $CO(NH_2)_2$ під атмосферним тиском та за температури більше ніж 100 °C, впливає мольне співвідношення карбаміду до гіпохлориту натрію. Так, оптимальне мольне співвідношення карбаміду до гіпохлориту натрію становить 4:1 та вищі значення.

З урахуванням результатів літературного огляду та патентного пошуку, встановлено, що метою роботи є розробка методу утилізації (повторної переробки) стічних вод виробництва карбаміду до стадії десорбції та гідролізу (КСП) та інтенсифікації процесів синтезу N_2H_4 .

Висновки до розділу 1

1. Проаналізовано промислові схеми виробництва карбаміду, найуживаніша є схема з повним рідинним рециклом. Описано шляхи утворення КСП та його обсяги. Наприклад: для агрегату синтезу карбаміду по стріпінг-процесу продуктивністю 330 000 т/рік, утворення КСП становить $\sim 500\,000\text{ м}^3$ КСП/рік.

2. Проаналізовано способи очищення N-вмісних стоків. Найпоширенішими є процеси гідролізу та десорбції. В процесі термічної деструкції та десорбції відбувається зниження масової концентрації $CO(NH_2)_2$ до $\sim 300\text{ мг/дм}^3$; NH_3 до $\sim 100\text{ мг/дм}^3$. Також розглянуто процеси доочищення стоків на установках НДФ, в ході чого виділено основні фактори оптимального функціонування НДФ (сталість складу стоків; наявність Р-вмісних та органічних сполук; сталі t ($\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$) та вміст O_2 ($1\div 7\text{ мг/дм}^3$) та ін.). Також проведено патентний пошук способів очищення N-вмісних стоків, в результаті якого встановлено: всі способи очистки стоків, що містять зв'язаний N засновані на деструкції сполук N.

3. Проведено літературний огляд методів отримання N_2H_4 та ГС. Встановлено: основні промислові методи синтезу гідразину – це метод Рашига, метод Хофмана (карбамідний) та Юджина-Кульмана. Розглянуто фізико-хімічні властивості N_2H_4 та $N_2H_4\cdot H_2SO_4$. Особливу увагу надано процесам стабілізації гідразину, тому що він має сильну реакційну здатність, яка пояснюється α -ефектом та відштовхуванням атомів N між р-орбіталями, бо зв'язок N–N довший ($1,40\text{ \AA}$), ніж $N\equiv N$ ($0,53\text{ \AA}$). Встановлено, що в процесі дегідратації розчинів гідразину у вакуум-випарних апаратах втрачається $\sim 30\%$ масових новоутвореного N_2H_4 , тому оптимальним є процес вилучення N_2H_4 у вигляді малорозчинної солі (Г-С). Також проаналізовано сфери застосування N_2H_4 і

$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ та кон'юнктуру ринку ГС, встановлено: основна частина виробленого ГС використовується у виробництві пластмас.

5. Проведено патентний пошук методів отримання N_2H_4 та $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, в ході якого підтверджена відсутність досліджень конверсії суміші амідного та амонійного N, який міститься в КСП, у N_2H_4 чи $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Також не виявлено досліджень синтезу N_2H_4 та $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ з суміші водних розчинів амідного та амонійного N в присутності розчиненого CO_2 .

6. Описано основи процесів синтезу N_2H_4 за методом Рашига ($\text{NaOCl}:\text{NH}_3 = 1:78$ моль/моль; $t > 180^\circ\text{C}$; $P > 2$ Мпа) та за карбамідним методом ($\text{NaOCl}:\text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 1:4$ моль/моль; $t > 100^\circ\text{C}$; $P \sim 0,1$ МПа).

7. Визначено мету роботи, яка полягала у розробці методу утилізації (повторному перероблюванні) стічних вод виробництва карбаміду до стадії десорбції та гідролізу та інтенсифікації процесів синтезу N_2H_4 .

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Об'єкт дослідження

Об'єктом дослідження обрано процес конверсії N-вмісних сполук, які містяться в стічних водах агрегату синтезу карбаміду до стадії десорбції та гідролізу (КСП) в гідразин сульфат. N-вмісні сполуки потрапляють в стічні води (КСП) в процесі конденсації сокової пари, що виділяється при зневодненні 70÷72 % синтез-розчину карбаміду.

Досліджені КСП різних заводів з виробництва мінеральних добрив, що для агрегату синтезу карбаміду використовують схему з рідинним рециклом. Дані досліджень представлено в таблиці 2.1. Всі досліджені агрегати працюють по стріпінг-процесу. Отримання карбаміду при стріпінг-процесі здійснюється взаємодією газоподібного діоксиду вуглецю та рідкого аміаку у системі синтезу при температурі від 170 °С до 185 °С і тиску від 13,4 МПа до 14,4 МПа (від 134 до 144 кгс/см²). Розчин, що складається з карбаміду, карбамату амонію, води та аміаку підлягає дистиляції при тиску від 0,25 МПа до 0,29 МПа (від 2,5 до 2,9 кгс/см²). Отриманий розчин з масовою часткою карбаміду 70÷72 % дегідратується.

Після аналізу КСП, встановлено: основні N-вмісні сполуки це NH₃; CO(NH₂)₂ та C₂H₅N₃O₂.

Наявність біурету у КСП може пояснюватися його наявністю в соковій парі, оскільки при нагріванні розчинів карбаміду відбувається часткове термічне розкладення карбаміду і утворення побічного продукту – біурету за реакцією:



Очищення КСП на агрегатах синтезу карбаміду ПАТ «АЗОТ» в цехах М-2 та М-6 м. Черкаси, Україна; ПАТ «Севєродонецьке об'єднання «Азот»» в цеху М-3 м. Севєродонецьк, Україна; АОО «Гродно Азот» в цеху карбамид-4,

Таблиця 2.1

Склад КСП різних заводів з виробництва мінеральних добрив

Найменування заводу, № агрегату, місто, країна	Регламентована на продуктивність, т/рік	Витрати стічної води (КСП) агрегату синтезу, м ³ /год	Проектувальник агрегату синтезу карбаміду	Проектувальник вузла синтезу	Фактичне/регламентоване значення масової концентрації, %			
					NH ₃	CO(NH ₂) ₂	CO ₂	C ₂ H ₅ N ₃ O ₂
1	2	3	4	5	6	7	8	9
ПАТ «АЗОТ», цех М-2, м. Черкаси, Україна	330 000	не більше 30 (по факту ~25)	ОАО «НИИК», Stamicarbon BV	Stamicarbon BV	4,3/не більше 5,0	1,8/не більше 2,0	2,0/не більше 3,5	0,11/ відсутнє
ПАТ «АЗОТ», цех М-6, м. Черкаси, Україна	560 000	не більше 60 (по факту ~56)	ОАО «НИИК», Stamicarbon BV	CASALE S.A.	3,9 /не більше 5,5	1,7/не більше 2,5	2,3/не більше 3,5	0,06/відсутнє
ПАТ «Сєвєродонецьке об'єднання «Азот»», цех М-3, м. Сєвєродонецьк, Україна	330 000	не більше 30(по факту ~25)	ОАО «НИИК», Stamicarbon BV	Stamicarbon BV	4,8/не більше 5,5	1,9/не більше 2,0	3,2/не більше 3,5	не визначалося / відсутнє

Продовж. табл. 2.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
АОА «Гродно Азот», карбамид-4, м. Гродно, Білорусія	330 000	не більше 30 (по факту ~25)	ОАО «НИИК», Stamicarbon BV	Stamicarbon BV	4,3/не більше 5,0	1,5/не більше 2,5	1,3/не більше 3,5	не визначалося / відсутнє
EI Djazairia El-Omania Lil Asmida (АОА), м. Арзев, Алжир	1 350 500	по факту ~ 83±2	Snamprogetti	Mitsubishi Corporation	4,7/ відсутнє	2,3/ відсутнє	3,3 / відсутн є	0,03/ відсутнє

м. Гродно (Білорусь) відбувається з використанням термічних методів шляхом двоступеневої десорбції та гідролізу. Очищені стоки розводяться побутовими та потрапляють на доочистку на біологічні очисні споруди. Дегідратування 70÷72 % розчину карбаміду проходить у два ступеня у вакуум-випарних апаратах. У I ступені випарювання розчин карбаміду упарюється до масової частки карбаміду 95 % при температурі від 125 до 130 °C і залишковому тиску від 30 до 50 кПа. Сокова пара з випарника I ступеня через сепаратор I проходячи конденсатор I ступеня надходить у збірник аміачної води. Розчин карбаміду із сепаратора I ступеня надходить у випарник II ступеня, де він підігрівається парою до температури від 136 до 140 °C при залишковому тиску не більше ніж 5 кПа і упарюється до масової частки карбаміду від 99,5 до 99,8 %. Сокова пара після сепаратора II ступеня конденсується та надходить у збірник КСП. Температура КСП у збірнику знаходиться в межах 30÷50°C. Схема обладнана хвостовими конденсаторами, які конденсують пару, що не сконденсувалася у конденсаторах I та II ступеню. Для транспортування сокової пари використовуються ежекційні насоси. Як робочий потій в ежекторах використовується пара тиском від 0,32 до 0,55 МПа.

Очистка КСП на агрегаті синтезу карбаміду EI Djazairia El-Omania Lil Asmida (АОА), м. Арзев, Алжир відбувається на стадії гідролізу та одноступеневої десорбції. Після гідролізера вміст карбаміду не повинен перевищувати 0,5 % масових. Даний процес регулюється температурою в гідролізері. Дегідратування розчинів карбаміду відбуваються у два етапи:

1. Розчин зневоднюється в предконцентраторі до 85 % масових. Сокова пара з предконцентратора надходять в сепаратор, а далі конденсується та направляються в гідролізер.

2. Розчин з масовою часткою карбаміду 85 % надходить у вакуум-випарний апарат де концентрується до 97 % та направляється на грануляцію. У грабашті, завдяки подачі гарячого (~ 100 °C) осушеного повітря утворюється готовий продукт з вмістом вологи не більше 0,5 % масових (по Фішеру). КСП направляються на стадію гідролізу та десорбції.

Після деструкції $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в гідролізері та десорбції NH_3 і CO_2 , стічна вода розділяється на два потоки. Частина стоків надходить на доочистку у зворотньоосмотичні установки для отримання котлової води, решта – скидається в Середземне море.

Розробка способу утилізації N-вмісних сполук в стічній воді (КСП) виконувалася в рамках проєктів Норвезької програми співпраці з Євразією у галузі вищої освіти – «Еразмус +», а саме в рамках проєкту «Water Harmony Project» № 561755-EPP-1-2015-1-NO-EPPKA2-CBHE-JP та «Harmonizing water related on graduate education» («Water Harmony. Eurasia II») № EAC/A04/2014.

Як прототип використано КСП виробництва карбаміду по стріпінг-процесу цеху М-2 з регламентованою продуктивністю 330000 т/рік ПАТ «АЗОТ» холдингу OSTCHEM Holding в місті Черкаси.

Вибір даного прототипу при дослідженні конверсії об'єкту обумовлено технічним завданням (додаток А) на основі тристороннього договору №845-802 від 01.11.2014 року.

Відповідно до стехіометричного рівняння синтезу, кількість води, яку слід видалити з процесу, теоретично не може бути менше ніж 0,3 т/т карбаміду [5]. Практично, у зв'язку з використанням парових ежекторів для створення вакууму в системах зневоднення, ця кількість досягає $1 \div 1,5 \text{ м}^3$ на одну тону карбаміду.

Для цеху з виробництва карбаміду М-2 кількість стічної води яка утворюється в процесі роботи агрегату становить близько 500 тис. м^3 /рік [4].

2.2 Методики досліджень

2.2.1 Аналітичний контроль об'єкту дослідження та процесу синтезу гідразин сульфату

Відбір проб КСП зі збірників КСП чи пробовідбірних точок проводили у пластикову чисту місткість не менше 2 дм^3 , що герметично закривається. Далі, герметично закупорену місткість переносять в лабораторне приміщення. Всі аналізи виконували при $t = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = \text{атмосферному}$.

Аналітичний контроль проведено на основі методичних рекомендацій, описаних в роботах [38; 41; 87 – 104]. Більш детально методики проведення досліджень описано в додатку Б.

2.2.2 Методика аналізу конструктивних матеріалів установки синтезу гідразину з використанням електромагнітного реактора синтезу

У зв'язку з сильною реакційною здатністю N_2H_4 та агресивністю синтез-розчину, постало питання вибору матеріалу синтезу. Для аналізу інертності та стійкості матеріалів синтезу N_2H_4 в процесі конверсії N-вмісних сполук КСП, здебільшого, використовувався ваговий метод.

Хід проведення дослідження. Доведені до постійної маси, попередньо-зважені зразки матеріалу з похибкою в 0,0001 г розміщували у місткість з синтез-розчином на термін один календарний тиждень в термостат при $t = 20 \pm 2$ °C, $P = 1$ атм. Далі зразки промивали бідистилятом, просушували в сушильній шафі до постійної маси та зважували. Ступінь розкладання (Z_1) у відсотках визначали за формулою:

$$Z_1 = \frac{100 \cdot (m_0 - m_1)}{m_0}; \%, \quad (2.2)$$

де m_0 – маса зразка до початку експерименту, г;

m_1 – маса зразка після завершення дослідження стійкості матеріалу, г.

Якщо ступінь розкладання матеріалу (Z_1) в синтез розчині рівний 0 %, то проводили другий етап визначення ступеню розкладання матеріалу в умовах ведення процесу. Для чого доведені до постійної маси, попередньо-зважені до четвертого знаку після коми зразки матеріалу поміщали в реактор синтезу гідразин-сирця, виконаний з борсилікатного скла та проводили безпосередньо процес синтезу N_2H_4 в лабораторній установці синтезу ГС з використанням електромагнітного реактора синтезу гідразин-сирця. По завершенню синтезу, зразки промивали дистильованою водою, просушували в сушильній шафі до

постійної маси та зважували. Ступінь розкладання (Z_2) у відсотках визначали за формулою:

$$Z_2 = \frac{100 \cdot (m_0 - m_1)}{m_0}; \%, \quad (2.3)$$

де m_0 – маса зразка до початку експерименту, г;

m_1 – маса зразка після завершення дослідження стійкості матеріалу, г.

Якщо ступінь розкладання матеріалу (Z_1) в синтез розчині рівний 0 %, то переходили до третього етапу визначення інертності матеріалу до N_2H_4 . Для чого доведені до постійної маси, попередньо-зважені зразки матеріалу з похибкою в 0,0001 г поміщали в 100 см³ розчину гідразин гідрату з масовою концентрацією N_2H_4 1%. Витримували зразки протягом 1 години в термостаті при $t = 20 \pm 2$ °C, $P = 1$ атм. По завершенню експерименту в розчині визначали залишковий вміст N_2H_4 . Ступінь розкладання N_2H_4 складовими матеріалу (Z_3) у відсотках визначали за формулою:

$$Z_3 = \frac{100 \cdot (x_0 - x_1)}{x_0}; \%, \quad (2.4)$$

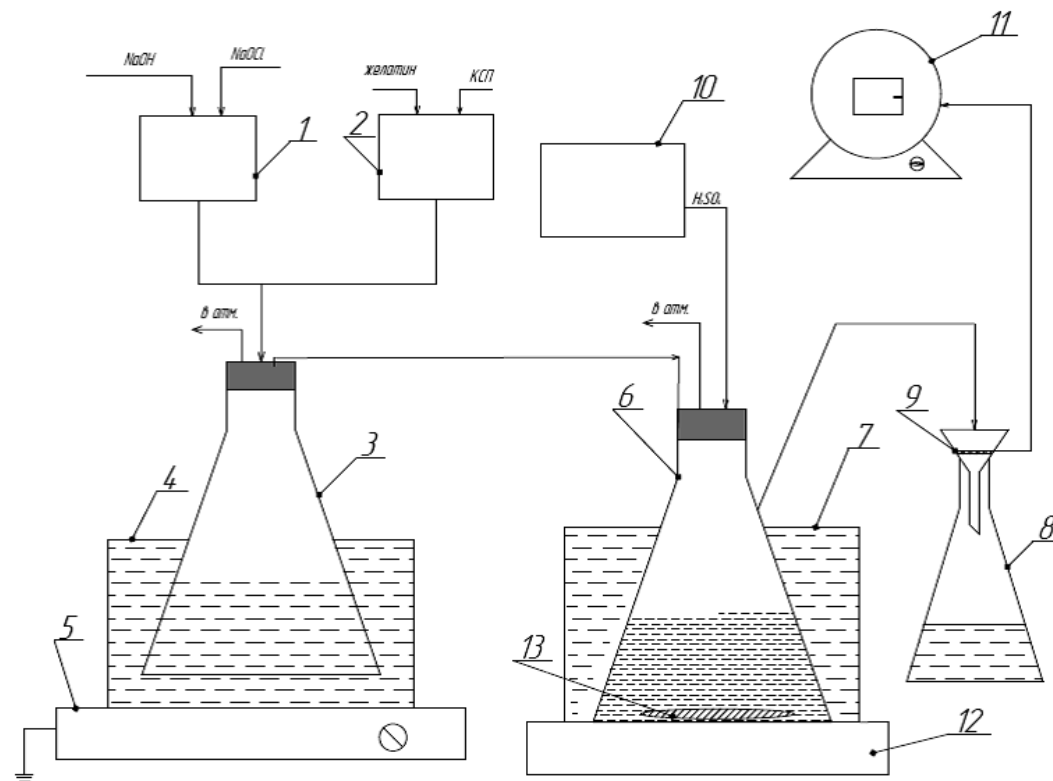
де x_0 – вміст гідразину в розчині до початку експерименту, %;

x_1 – вміст N_2H_4 в розчині після завершення дослідження інертності матеріалу, %.

2.3 Опис роботи лабораторних установок

2.3.1 Опис роботи лабораторної установки синтезу $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ під атмосферним тиском

Ескіз лабораторної установки отримання ГС зображено на рис. 2.1.



1;2 – змішувач; 3;6 – реакційна місткість; 4 – водяна баня; 5 – електроплитка; 7 – охолоджуюча місткість; 8 – колба приймання фільтрату; 9 – воронка; 10 – збірник-дозатор сірчаної кислоти; 11 – сушильна шафа; 12 – електромагнітна мішалка; 13 – металева мішалка в скляній капсулі (13).

Рис. 2.1. Лабораторна установка отримання кристалічного гідразин сульфату під атмосферним тиском.

Кристалічний NaOH та попередньо охолоджений ($t = (-10) \div 0$ °C) розчин NaClO дозуються в змішувач (1). Температура в змішувачі зростає до 30 ± 10 °C. В змішувачі (2) КСП змішується з 10 % водним розчином желатину. Суміші реагентів із (1) та (2) надходять в реакційну місткість (3), де за допомогою теплообміну у водяній бані (4), проходить нагрів та термостабілізація р.с. ($t = 95 \pm 10$ °C). Температура в (4) контролюється за допомогою регулюванням напруги в електроплитці (5). Процес синтезу гідразину супроводжується піноутворенням. Процес синтезу N_2H_4 вважається закінченим за умови знебарвлення та припинення спінення розчину.

Реакційна суміш з (3) надходить в реакційну місткість (6), яка знаходиться в охолоджувачі (7), в якому міститься охолоджувальна суміш з t не більше (-30) °C.

Для приготування охолоджувальної суміші кристалічний NaCl змішується з NH_4NO_3 та льодом (H_2O) в наступному співвідношенні: $NaCl:NH_4NO_3:H_2O = 1:1:2$. Температура охолоджувальної суміші знижується від 0 до (-32) °C.

Після охолодження синтез-розчину до $t = 14 \div 18$ °C в (6) дозується концентрована H_2SO_4 зі збірника-дозатора сірчаної кислоти (10). Температура в процесі синтезу ГС в (6) підтримується в межах від 12 до 30 °C. Для інтенсифікації процесу перемішування в (6) поміщено металеву мішалку поміщену в скляну капсулу (13), яка обертається завдяки електромагнітній мішалці (12). Дозування сірчаної кислоти продовжується до досягнення рН в (6) на рівні $3 \pm 0,5$. Дозрівання кристалів ГС відбувається в (6) за сталої $t = 14 \div 18$ °C на протязі $1 \div 2$ годин. Відділення утвореного ГС з синтез-розчину проводиться за допомогою фільтрації на фільтрі «Синя стрічка». Підготовка фільтру відбувається наступним чином: фільтр просушується в сушильній шафі до постійної маси з похибкою в 0,0001 г.

Фільтр «Синя стрічка» поміщається у воронку (9). Фільтрат збирається у колбу для приймання фільтрату (8). Для прискорення процесу можна використовуватися вакуумний насос, за умови заміни скляної воронки на воронку Бюхнера, а (8) у колбу Бунзена.

Процес фільтрації проводиться при атмосферному P ; $t = 20 \pm 2$ °C. У разі використання колби Бунзена, $P = 0,5 \pm 0,2$ атм. Після закінчення фільтрування фільтр «Синя стрічка» промивається дистильованою водою з t не більше 2 °C для відмивання $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ від H_2SO_4 .

Фільтр разом з осадом висушується до постійної маси в сушильній шафі (11) за $t = 75 \pm 10$ °C. Кристалічний ГС зберігається в герметичному посуді без доступу повітря та прямих сонячних променів.

2.3.2 Проектування та опис роботи лабораторної установки синтезу $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ з використанням колони синтезу N_2H_4 , що працює при надлишковому тиску

Для інтенсифікації процесу синтезу N_2H_4 з NH_3 (літературні дані) слід збільшити t та P синтез-розчину. При $t > 160$ °C та P від 20 до 30 атм реакція між хлораміном і аміаком протікає протягом декількох секунд, що підвищує ступінь перетворення NH_3 в N_2H_4 [38].

Розрахунок лабораторної установки синтезу ГС з використанням колони синтезу гідразин-сирця (Г-с), що працює під $P = 2,3$ МПа наведено в додатку В.

Колона синтезу Г-с зображена на рис. 2.2. Технічна характеристика колони синтезу N_2H_4 :

1. Марка сталі 12X18H10T.
2. Середовище в апараті – корозійне (водний розчин NH_3 , $CO(NH_2)_2$, CO_2 , $NaOCl$, $NaOH$).
3. Температура середовища в апараті $288 \div 443$ К.
4. Робочий тиск 2,3 МПа.
5. При виготовленні апарату користувалися ОСТ 26-291-79 та ГОСТ 12.2.003-74.
6. Зварні шви контролювалися рентгенопросвічуванням в об'ємі 100% за ОСТ 26-291-79. Зварні з'єднання з нержавіючих сталей контролювали на стійкість проти міжкристалічної корозії за ГОСТ 6032-75.

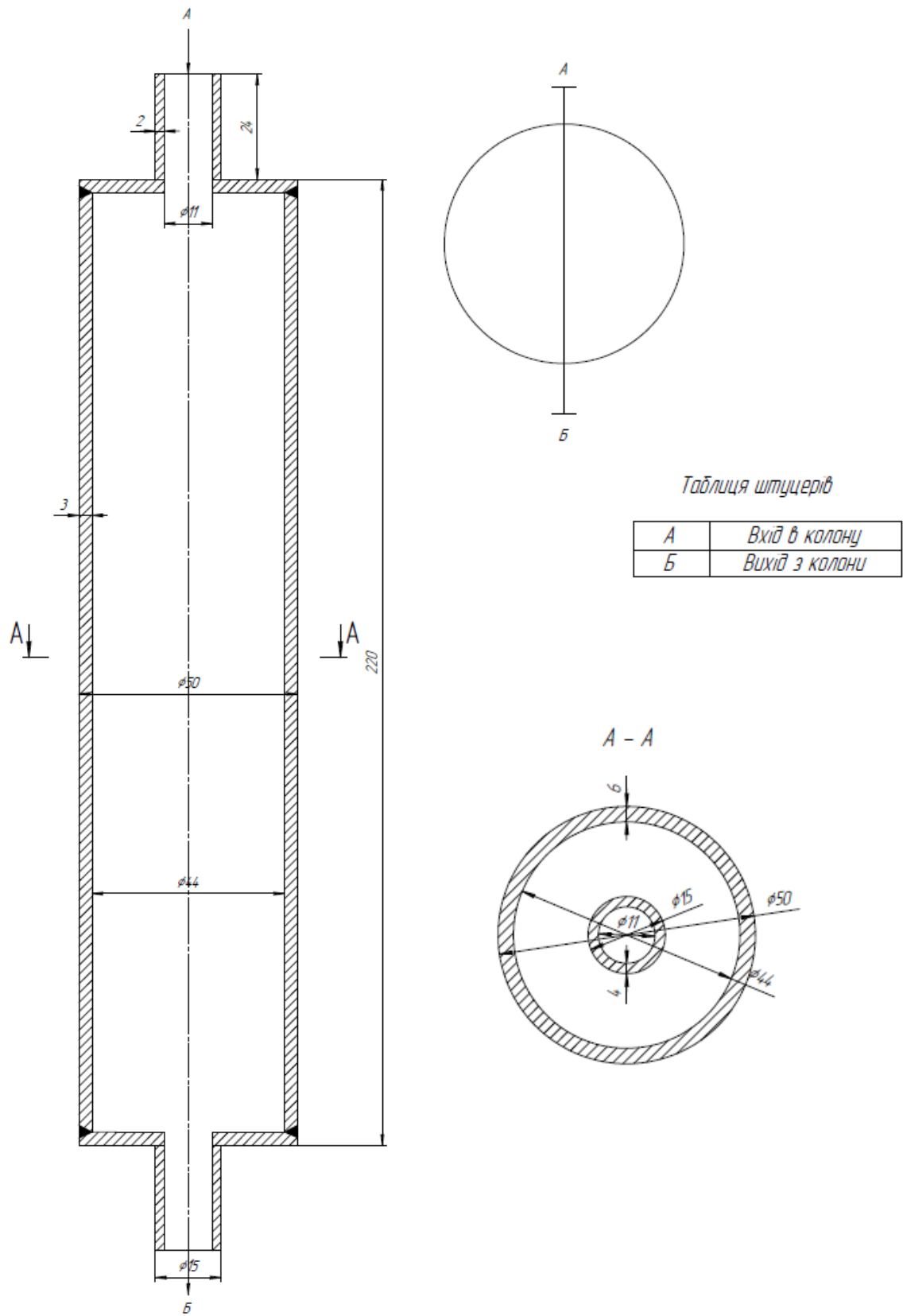


Рис. 2.2. Колонa синтезу гідразину під тиском 2,3 МПа. Загальний вид

Ескіз лабораторної установки синтезу гідразин сульфату під тиском 2,3 МПа представлено на рис. 2.3, фото частини лабораторної установки синтезу ГС зображено на рис. 2.4.



Рис. 2.4. Фото реактора синтезу гідразину під тиском 2,3 МПа

Попередньо підготовлений розчин (КСП + желатин) та (NaOH + NaClO) надходить в змішувач (1). Температура в змішувачі зростає до 30 ± 10 °C. З (1) р.с. надходить в колону синтезу N_2H_4 (4), де під $P = 2,3$ МПа за допомогою процесів теплопередачі при $t = 170$ °C проходить синтез N_2H_4 . Тиск нагнітається шляхом стиснення інертного газу (N_2) з балона (2) та регулюється редуктором (3). Трансформатором (7) регулюється напруга, що подається на нагрівальний елемент (ніхромову обмотку).

Після синтезу N_2H_4 в (4) реакційна суміш дроселюється за допомогою дроселя (5) в реактор синтезу ГС (6). В процесі дроселювання через дозатор (16/1) в (6) надходить H_2SO_4 зі збірника (11). Синтез ГС відбувається за t не більше 30 °C, P – атмосферний. Після охолодження розчину з ГС в (6) до $t = 12 \div 18$ °C, синтез розчин термостабілізується за допомогою холодильника (14) для дозрівання кристалів ГС. Газова фаза, що виділяється в процесі синтезу ГС проходячи абсорбер (8), який зрошується циркуляційною водою зі збірника абсорбенту (9), скидається в атмосферу. Циркуляцію абсорбенту забезпечує насос (10).

Час дозрівання кристалів 1÷2 годин. Відділення утвореного ГС з синтез-розчину проводиться за допомогою фільтрації на фільтрі «Синя стрічка». Підготовка фільтру відбувається наступним чином: фільтр просушується в сушильній шафі до постійної маси з похибкою в 0,0001 г.

Фільтр «Синя стрічка» поміщено у воронку (12). Фільтрат збирається у колбу для приймання фільтрату (13). Для прискорення процесу можна використовувати вакуумний насос, змінивши воронку (12) на воронку Бюхнера, а (13) на колбу Бунзена.

Процес фільтрації проводиться при Р атмосферному; $t = 20 \pm 2$ °С. При використанні колби Бунзена, Р = 0,5 атм. Після закінчення фільтрування фільтр «Синя стрічка» промивається дистильованою водою з $t < 2$ °С для відмивання осаду від сірчаної кислоти.

Фільтр разом з осадом висушується до постійної маси у сушильній шафі (15) за $t = 75 \pm 10$ °С. Кристалічний ГС зберігається в герметичному посуді без доступу повітря та прямих сонячних променів.

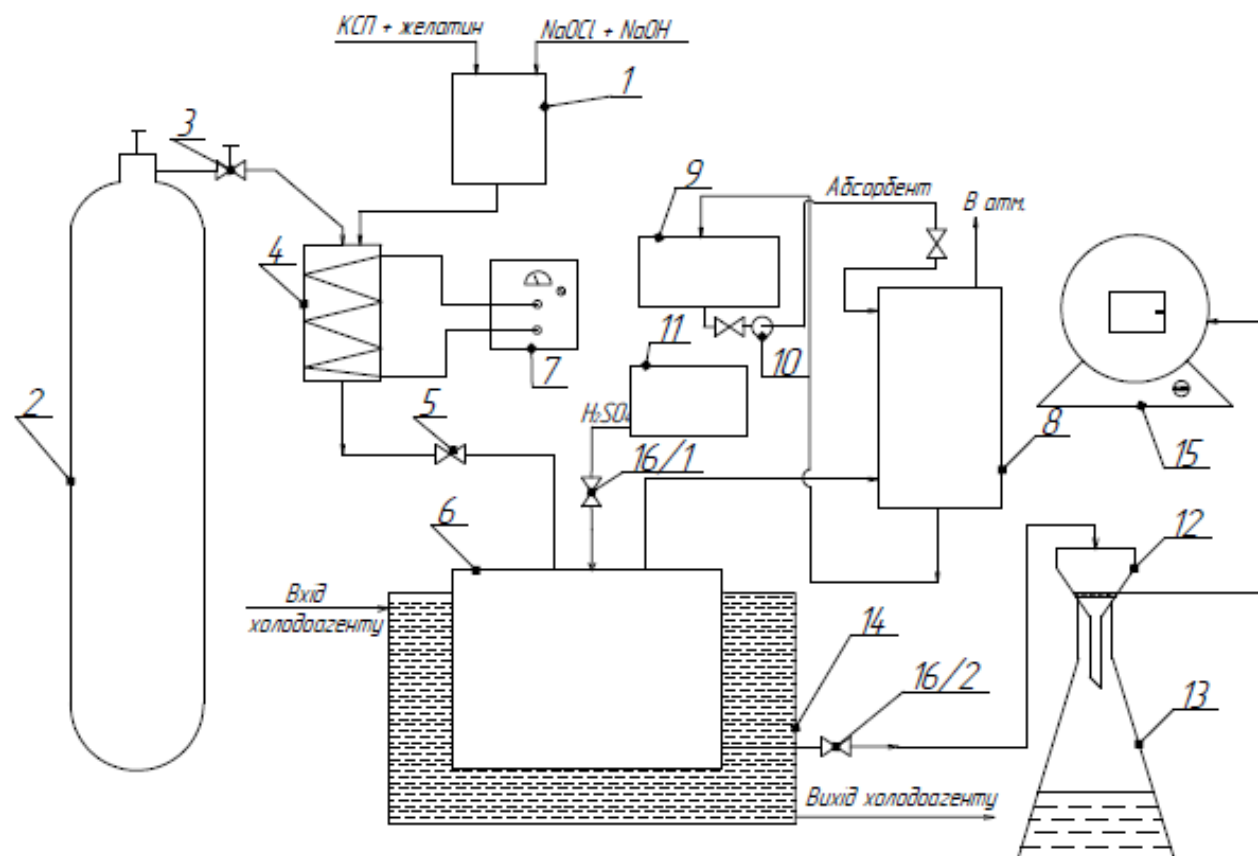
2.3.3 Опис роботи лабораторної установки синтезу $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ з використанням електромагнітного реактора синтезу гідразин-сирця

Процес отримання ГС з використанням електромагнітного реактора синтезу (ЕМРС) Г-с складається з двох основних стадій:

1. Синтез напівфабрикатів (Г-с та ГС).
2. Виділення готового продукту (ГС).

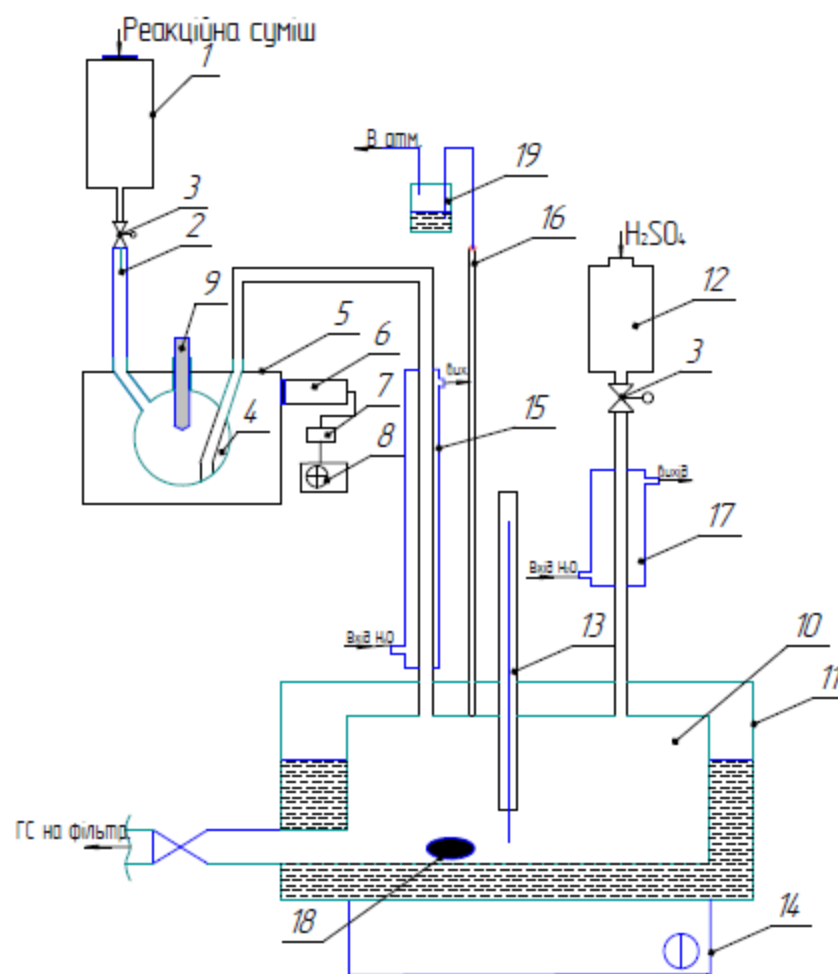
Ескіз лабораторної установки синтезу напівфабрикатів (Г-с та ГС) з вторинної сировини (КСП) зображено на рис. 2.5. Фото лабораторного реактора синтезу ГС в процесі роботи зображено на рис. 2.6.

Попередньо підготовлена реакційна суміш ($NaOCl + NaOH + KSP + \text{желатин}$) з напірного бака (1) через вентиль (3) надходить в реактор синтезу напівпродукту (4). Як альтернативи термічних способів нагріву р.с., використані електромагнітні коливання довжиною від 1мм до 1 м ($\nu = 2,45$ ГГц). Високочастотне опромінення забезпечує безконтактний нагрів р.с..



1 – змішувач; 2 – балон з азотом; 3 – редуктор; 4 – колона синтезу гідразину; 5 – дросель; 6 – реактор синтезу ГС; 7 – трансформатор; 8 – абсорбер; 9 – збірник абсорбенту; 10 – насос; 11 – збірник H_2SO_4 ; 12 – воронка; 13 – збірник фільтрату; 14 – холодильник; 15 – сушильна шафа. 16/1,2 – дозатори.

Рис. 2.3. Лабораторна установка конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС з використанням колони синтезу гідразину, що працює під тиском 2,3 МПа



1 – напірний бак з реакційною сумішшю; 2 – витратомір; 3 – запірна арматура; 4 – реактор синтезу напівпродукту (N_2H_4); 5 – корпус; 6 – магнетрон; 7 – конденсатор; 8 – трансформатор; 9 – компенсатор магнітних хвиль; 10 – реактор синтезу ГС; 11 – охолоджувальна місткість; 12 – напірний бак сірчаної кислоти; 13 – термометр; 14 – магнітна мішалка; 15, 17 – холодильник; 16 – відвідна трубка; 18 – мішалка в скляній колбі; 19 – гідро затвор-абсорбер.

Рис. 2.5. Лабораторна установка отримання ГС з вторинної сировини в електромагнітному реакторі синтезу Г-с



Рис. 2.6. Фото реактора синтезу гідразин сульфату

Нагрівання синтез-розчину в самому реакторі (4) відбувається шляхом двох фізичних механізмів — прогріву мікрохвилями поверхневого шару та подальшого проникнення тепла внаслідок теплопровідності та конвекції. Електромагнітні коливання проникають в шар р.с. не більше ніж на $1\div 3$ см, а далі розсіюються. Конструкція реактору передбачає відповідну трубку, котра поміщена в зону хвильового випромінювання та має відносно малий діаметр, що дозволяє довести температуру р.с. до максимального значення та перевести її в паро-газо-рідинний потік.

Реактор синтезу гідразину (4) поміщено в корпус (5), у якому мікрохвилі з магнетрона (6), відбиваючись від стінок, розігрівають реакційну суміш до $t = 78\div 96$ °С. Трансформатор (8) та конденсатор (7) нарощують потужність та передають її магнетрону (6). Магнетрон (6) перетворює електричну енергію в надвисокочастотне електричне поле з $\nu = 2,45$ ГГц. Реактор синтезу поміщено в захисний короб (5), для запобігання розсіяння електромагнітних хвиль, котрі продукуються магнетроном (6).

Температура реакції синтезу напівпродукту визначається розрахунковим методом, з урахуванням t стінки відповідної трубки, яка у свою чергу вимірюється за допомогою тепловізора ТН 9100 NEC (рис. 2.7). Температура р.с. на виході з реактора синтезу напівпродукту залежить від кількісного складу вхідної сировини та ν потоку.



Рис. 2.7. Приклад термограми процесу синтезу гідразин-сирцю в бороселікатній лабораторній установці синтезу гідразин сульфату з використанням тепловізора TH 9100 NEC

Утворений гідразин-сирець (Г-с) та побічні продукти синтезу, шляхом внутрішнього ерліфту, підсиленого вакуумом, що створюється при конденсації паро-газо-рідинного потоку в холодильнику (15), самовільно надходить в реактор синтезу ГС (10).

Тому що N_2H_4 за умов підвищеної t може миттєво розкладатися на N_2 , H_2 та NH_3 , інтенсифікація нагріву р.с. збільшує вихід напівпродукту, а, як наслідок і кінцевого продукту. Охолодження та конденсація синтез-розчину в (15) є однією з важливих стадій стабілізації напівпродукту.

Реактор (10) поміщено в охолоджувальну місткість (11), в якій міститься охолоджувальна суміш з $t < (-30) ^\circ C$. Алгоритм приготування охолоджувальної суміші для місткості (11) описано в підрозділі 2.3.1.

Реактор (10) обладнано магнітною мішалкою (14), яка поміщена в скляний корпус; термометром (13) та відвідною трубкою (16), яка встановлена для відведення парів H_2SO_4 та інших газових викидів, що утворюються в процесі синтезу ГС. Відвідна трубка обладнана гідрозатвором–абсорбером (19).

Сірчана кислота зі збірника H_2SO_4 (12) через вентиль (3) та холодильник (17) надходить в (10). Витрата сірчаної кислоти лімітується t процесу (не більше $18 ^\circ C$).

Для забезпечення низьких температур синтезу ГС охолоджувальна суміш періодично замінюється свіжоприготовленою.

Після закінчення процесу синтезу ГС напівпродукт термостабілізується та залишається в посудині з темного скла без доступу повітря за $t \sim 15 ^\circ C$ для дозрівання кристалів ГС.

Відділення новоутворених кристалів ГС відбувається за допомогою фільтрації: реакційний розчин відфільтровується на попередньо-підготовленому фільтрі «Синя стрічка», що поміщено у воронку Бюхнера. Для інтенсифікації фільтрації використовується вакуумний насос (насос Комовського або електричний вакуум-насос). Процес підготовки фільтру описано в підрозділі 2.3.1. Процес фільтрації проводиться за $t = 20 \pm 2 ^\circ C$, P = атмосферному. Фільтрат збирається у колбу Бунзена. Після закінчення

фільтрування фільтр «Синя стрічка» промивається дистильованою водою з $t < 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ для відмивання ГС від сірчаної кислоти. Фільтр разом з осадом висушується до постійної маси в сушильній шафі за $t 75 \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Кристалічний ГС зберігається в герметичному посуді без доступу повітря та сонячних променів.

2.3.4 Опис роботи модельної установки синтезу гідразин сульфату з використанням електромагнітного реактора синтезу гідразин-сирця

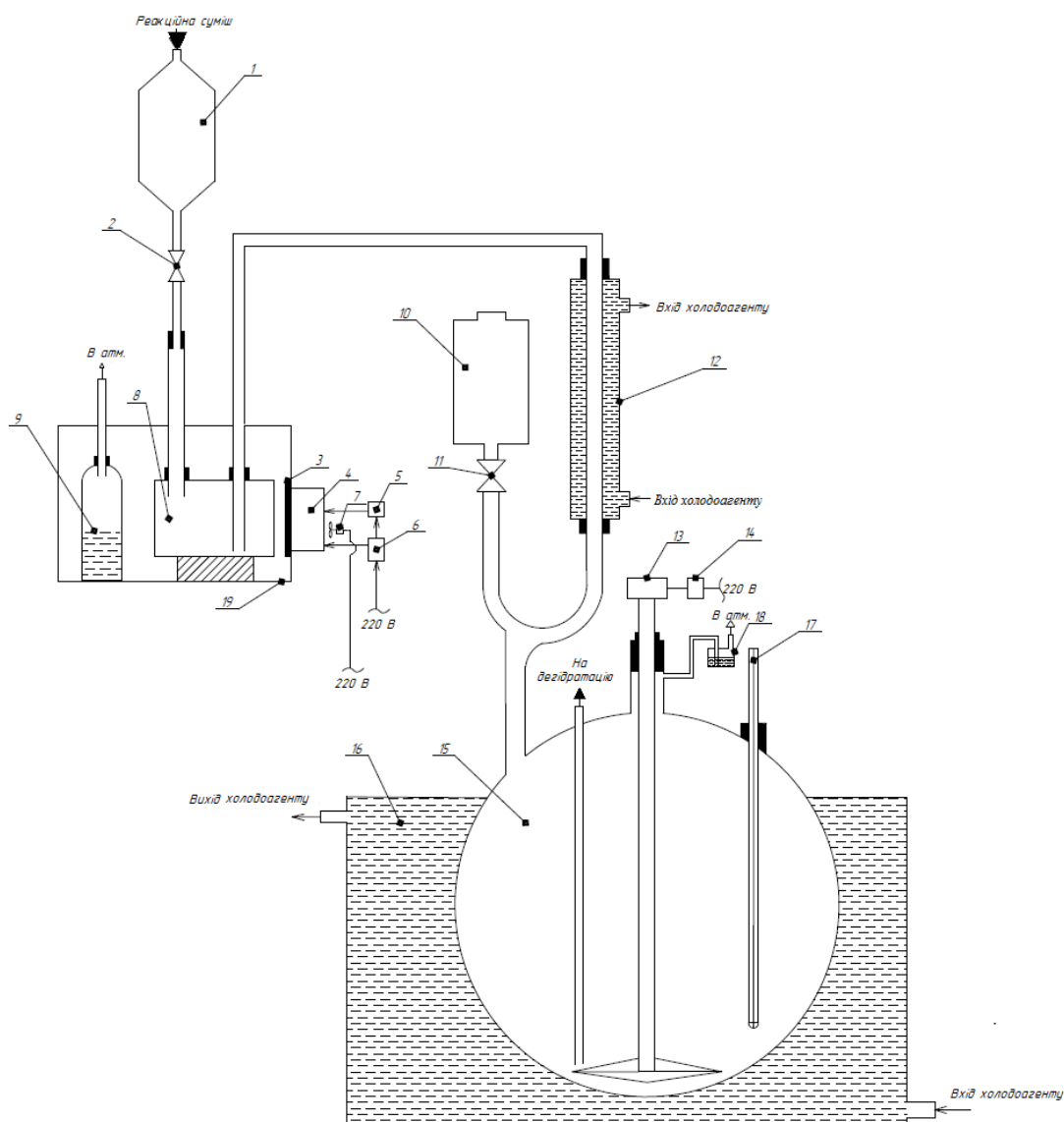
Модельна установка конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС виконана по модульному принципу. Апробація ефективності роботи установки проходила на території підприємства ПАТ «АЗОТ» в корпусі №112, м. Черкаси, Україна.

До початку синтезу гідразину (основного напівпродукту) та ГС (кінцевого продукту) проводилося визначення кількісного складу вхідної сировини.

Установка синтезу ГС періодичної дії складається з двох модулів (блоків). На рисунках 2.8 та 2.9 представлено блок-схеми процесу синтезу ГС з об'єкту дослідження в ЕМРС гідразин-сирцю. Ескізи модельної установки синтезу ГС наведено на рис. 2.10. Ескіз схема вакуум-випарки, що є основною стадією блоку концентрування основного та побічного продуктів зображено на рис. 2.11.

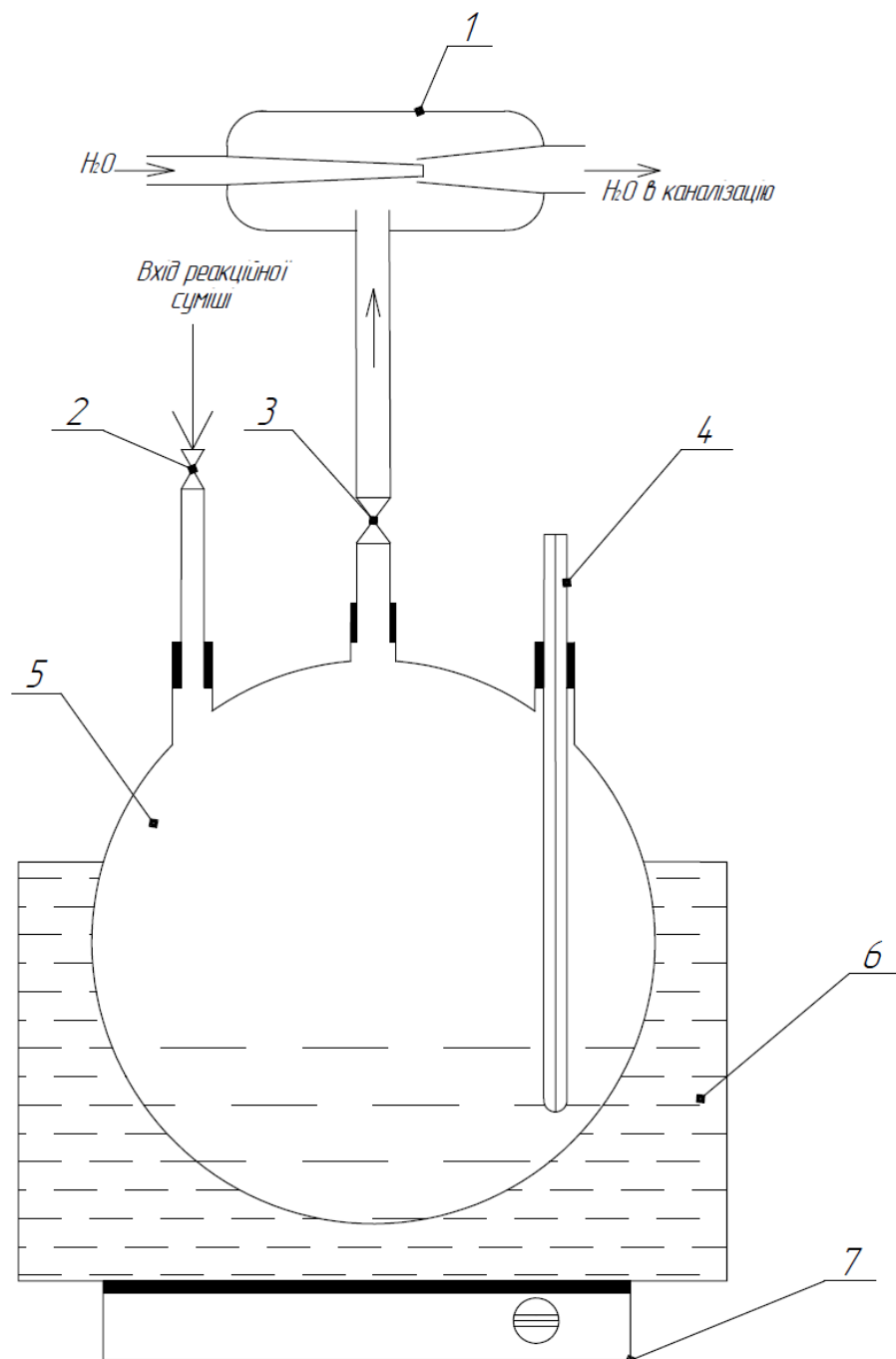
Опис ведення процесу на модельній установці періодичної дії. Зі збірника стічної води виробництва карбаміду (1) азотовмісні стоки через дозатор (3), змішуючись з сумішшю ($\text{NaOCl} + \text{NaOH}$), що надходять зі збірника розчину ($\text{NaOCl} + \text{NaOH}$) (2), направляються через дозатор (4) в реактор перетворення стоків у Г-с (5). Реактор (5) виконано із Фторопласта-4. Даний матеріал обрано після проведення дослідження конструкційних матеріалів ЕМРС за методикою, описаною у підрозділі 2.2.2.

Мультимодовий реактор (5) піддається дії електромагнітних хвиль довжиною від 1 мм до 1 м, при частоті 2,45 ГГц. Реактор (5) поміщено в захисний корпус, у якому мікрохвилі, відбиваючись від стінок захисного корпусу (19), розігрівують реакційну суміш до $t = 85 \div 96\text{ }^{\circ}\text{C}$. Контроль t реакції синтезу Г-с проводиться розрахунковим методом за даними показників



1 – напірний бак з реакційною сумішшю; 2,11 – кран; 3 – хвилевід; 4 – магнетрон; 5 – конденсатор; 6 – трансформатор; 7 – вентилятор; 8 – реактор синтезу напівпродукту; 9 – компенсатор магнітних хвиль; 10 – напірний бак сірчаної кислоти; 12,16 – холодильник; 13 – мішалка; 14 – двигун; 15 – реактор синтезу гідразин сульфату; 17 – термометр; 18 – гідрозатвор; 19 – захисний корпус.

Рис. 2.10. Модельна установка синтезу гідразин сульфату з використанням мультимодового ЕМРС гідразину до стадії вакуум-випарювання



1 – ежектор; 2 – штуцер входу реакційної суміші; 3 – запірна арматура; 4 – термометр; 5 – вакуум-випарник; 6 – водяна баня; 7 – електроплитка.

Рис. 2.11. Стадія дегідратації синтез-розчину гідразин сульфату в модельній установці конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС



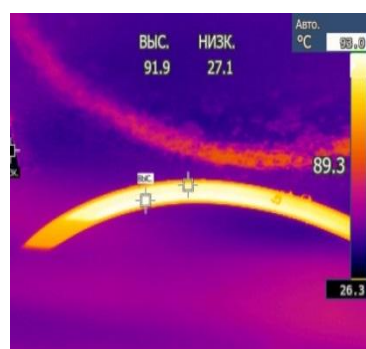
Термографічний звіт

FLUKE-Ti-25, Fluke Corporation, США

Інформація:

Об'єкт	Модельна установка синтезу гідразин сульфату
Місце виміру	Фторопластова відвідна трубка (13.04.2018)

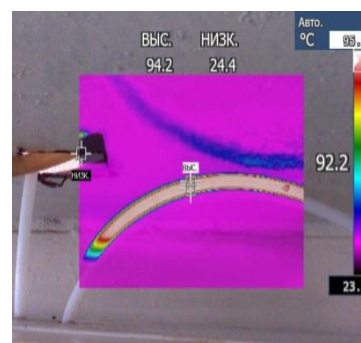
Фото



Час: 13:52



Час: 13:56



Час: 14:08

Максимальна температура, °C

91,9

95,9

94,2

Середня температура процесу синтезу

94

Рис. 2.12. Приклади термограм процесу синтезу гідразин-сирця у фторопластовому реакторі синтезу, знята за допомогою тепловізора FLUKE-Ti-25, Fluke Corporation, США

Температура р.с. на виході з реактора синтезу напівпродукту залежить від кількісного складу вхідної сировини та v потоку синтез-розчину.

Реакційна суміш, разом з утвореним напівпродуктом (N_2H_4), шляхом внутрішнього ерліфту та вакууму, що створюється при конденсації паро-газо-рідинного потоку в холодильнику (7), самовільно надходить в реактор-змішувач (10). CO_2 , що виділяється в процесі є інертним до компонентів С-Р, але виконує роль стисненого газу для створення емульсії, яка внаслідок різниці питомих мас (емульсії та р.с.) переміщує С-Р в реактор-змішувач (10). Реактор-змішувач (10) оснащено мішалкою, t в реакторі підтримується за рахунок теплообміну між стінкою реактора та холодоагентом. Реактор-змішувач (10) є ускладненою моделлю теплообмінника «труба в трубі». Сірчана кислота з напірного бака сірчаної кислоти (9) за допомогою дозатора (8) надходить в реактор синтезу ГС – реактор-змішувач (10).

Після закінчення процесу синтезу ГС реакційна суміш надходить у блок концентрування та виділення з процесу ГС та побічних продуктів (рисунки 2.9 та 2.11).

Вакуум створюється з використанням ежектора (1), котрий, в даному випадку, виконує суміщену роль конденсатора сокової пари, під дією робочого потоку холодної води. Вакуум-випарник (2) працює в інтервалі t сокової пари $60 \div 75$ °С. Після вакуум-випарника сконцентрована гаряча суміш проходячи фільтр (3), надходить в холодильник (4), де охолоджується до $t < 18$ °С. Далі охолоджена суміш надходить у відстійник (5), де відбувається дозрівання та вирощування кристалів $N_2H_4 \cdot Na_2SO_4$ за сталої $t = 12 \div 18$ °С. Реакційний розчин разом з кристалами ГС надходить на фільтр (6). Фільтрат з концентрацією сірчаної кислоти до $60 \div 70$ % повертається в процес синтезу ГС. При використанні фільтрату як джерела сірчаної кислоти після вакуум-випарки реакційна суміш обов'язково проходить фільтр (3), де відокремлюються кристали $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

Na_2SO_4 володіє властивістю ізотермічної розчинності. Розчинність даної солі у водних розчинах висока при значеннях t до $32,4$ °С, а з підвищенням t

розчинність падає і утворюються кристали $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, котрі після охолодження знову переходять в розчин. Максимальна розчинність сульфату натрію складає 49,7 г Na_2SO_4 в 100 г H_2O за $t = 20^\circ\text{C}$, $P = 1$ атм. За умови досягнення критичного значення концентрації NaCl на рівні 33,7 % почне відбуватися процес спільної кристалізації, тобто в осад при $t = 50\div 60^\circ\text{C}$ випадатимуть кристали суміші безводного Na_2SO_4 та NaCl [105]. Розчинність $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ знижується з підвищенням концентрації хлоридів у розчині.

За умови досягнення критичної концентрації NaCl у фільтраті на рівні 20 %, фільтрат надходить на знесолення, де з фільтрату за допомогою упарювання з подальшою конденсацією сокової пари відділяються всі розчинені солі, а саме суміші безводного Na_2SO_4 та NaCl та залишковий $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Кислий конденсат, звільнений від солей, повертається в процес синтезу ГС.

Відфільтрований ГС відмивається охолодженою до $2\pm 1^\circ\text{C}$ дистильованою водою від залишкової сірчаної кислоти та направляють на сушіння, котре відбувається за $t = 75(\pm 10)^\circ\text{C}$. Після сушіння, готовий продукт з вмістом води до 1,5 % збирається в місткість для зберігання готового продукту. Кристалічний $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ зберігається в герметичному посуді без доступу повітря та прямих сонячних променів.

2.4 Програмне забезпечення

Для проведення математичної обробки результатів аналізів як вхідних компонентів, так і кінцевих продуктів фотометричним методом використано програму Microsoft Office Excel 2010 для визначення функції залежності оптичної густини контрольного зразка від значення концентрації визначуваної сполуки в пробі, що аналізують. Також для обрахунку результатів аналізу, створено програму за допомогою Mathcad 14, що розроблена для платформи Windows 2000;XP;Vista;7;8. Для створення схем та ескізів установок та апаратів використано програму КОМПАС-3D-v16.

Допоміжні розрахунки, що виконувалися в ході роботи типу: визначення кількості введення вхідних речовин, з урахуванням початкових концентрацій та інші, проводилися з використанням функцій, визначених програмою Mathcad 14 та Microsoft Office Excel 2010.

Для обробки результатів виміру температури стінки відвідної трубки на виході з фторопластового реактора синтезу гідразин-сирця тепловізором FLUKE-Ti-25, Fluke Corporation, США використана програма SmartView 3.1.

Розрахунок оптимумів фізико-хімічних закономірностей параметрів ведення процесу синтезу ГС з КСП виробництва карбаміду до стадії десорбції та гідролізу використані програми Microsoft Office Excel 2010 та Advanced Grapher.

Оптимізація параметрів синтезу гідразин-сирця в електромагнітному реакторі синтезу проведена в програмі Microsoft Office Excel 2010 з використанням симплексного методу Гаусса-Зейделя.

Квантово-хімічні розрахунки та термодинамічні характеристики процесу синтезу гідразин-сирця з N-вмісних сполук КСП виконані за допомогою програми Gaussian-2003(G03).

Висновки до розділу 2

1. Об'єктом дослідження обрано процес конверсії N-вмісних сполуки, які містяться в стічних водах агрегату синтезу карбаміду до стадії десорбції та гідролізу (КСП) в гідразин сульфат.

2. Наведено аналіз представницьких зразків КСП підприємств з виробництва мінеральних добрив України, Білорусії та Алжиру, в ході якого встановлено: основні N-вмісні сполуки це NH_3 ; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ та $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$. Описані загальні принципи очищення КСП виробництва карбаміду підприємств де відібрані проби КСП. Обґрунтовано вибір представницького зразка КСП для проведення експериментальних досліджень конверсії N-вмісної сировини, а саме КСП цеху з виробництва карбаміду по стріпінг-процесу з повним

рідкісним рециклом М-2 ПАТ «АЗОТ», м. Черкаси, регламентованою продуктивністю 330000 т/рік.

3. Представлено аналітичний супровід процесу конверсії об'єкту дослідження в ГС в ході якого розроблено методику досліджень конструктивних матеріалів установки конверсії N-вмісних сполук КСП з використанням електромагнітного реактора синтезу N_2H_4 .

4. Показано ескізи та блок-схеми лабораторних та модельної установок конверсії N-вмісних речовин КСП в ГС. Описана робота лабораторних та модельної установок, які використовувалися в процесі досліджень конверсії N-вмісних речовин КСП в $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$.

5. Наведено перелік програмного забезпечення, яке використано в процесі роботи над темою дисертації.

РОЗДІЛ 3

ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1 Аналіз КСП агрегату синтезу карбаміду по стріпінг-процесу та об'єкту дослідження

В розділі 2 (див. табл. 2.1), як прототип джерела N-вмісних сполук КСП для проведення експериментальних досліджень обрано КСП виробництва карбаміду по стріпінг-процесу цеху М-2 з регламентованою продуктивністю 330000 т/рік ПАТ «АЗОТ» холдингу OSTCHEM Holding в м. Черкаси, Україна.

3.1.1 Якісний та кількісний склад КСП

Значення зміни масової концентрації визначених в ході роботи показників якості КСП виробництва карбаміду наведено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Якісний та кількісний склад КСП

Найменування показника	Значення масової концентрації, визначеного в ході досліджень	Регламентоване значення масової концентрації, %
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, %	0,80 – 2,00	не більше ніж 2,0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$, %	0,01 – 0,05	не нормується
NH_3 , %	1,50 – 5,00	не більше ніж 5,5
CO_2 , %	1,20 – 3,00	не більше ніж 3,5
H_2O , %	96,49 – 94,95	не нормується
Завислі речовини, мг/дм ³	Відсутність	не нормується
Cl^- , мг/дм ³	Відсутність	не нормується
SO_4^{2-} , мг/дм ³	Відсутність	не нормується
PO_4^{3-} , мг/дм ³	Відсутність	не нормується
Cu , мг/дм ³	< 0,006	не нормується
Cr , мг/дм ³	< 0,006	не нормується
Ni , мг/дм ³	0,011 – < 0,006	не нормується
Fe , мг/дм ³	0,440 – < 0,006	не нормується
Водневий показник	10,0 – 10,4	не нормується
Густина, г/см ³	1,006 – 1,014	не нормується

В літературі зазначено [47], що метали прискорюють розкладання N_2H_4 , при цьому їх каталітична активність змінюється у ряді $Ir > Rh \approx Pt \approx Co \approx Ru > Pd \approx Ag \approx Cu$. В присутності решти металів їх внесок менше ніж 10 %. У зв'язку з тим, що N_2H_4 – сильний відновник, він інтенсивно окислюється O_2 (чи $O^\cdot$) до N_2 , NH_3 , H_2O . Йони перехідних металів, особливо Cu^{2+} , прискорюють цю реакцію окислення. Окислюється також солями Cs^{4+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} до NH_3 , N_2 і H_2O ; I_2 , Br_2 , Cl_2 , BrO_3^- , IO_3^- , IO_4^- , MnO_4^- до N_2 і H_2O ; H_2O_2 , HNO_2 , $S_2O_8^{2-}$, $Mo(VI)$ до NH_3 , а іноді до N_2O . Деякі солі перехідних металів відновлюються N_2H_4 до металів. Саме тому в нашому дослідженні велика увага приділяється чистоті синтез-розчинів та конструкційним матеріалам реакторів.

У зв'язку з корозійною агресивністю С-Р карбаміду все обладнання агрегату виготовлено або футероване нержавіючою сталлю аустенітного класу, типу 12X18N10Т. Для визначення можливості використання КСП в процесі синтезу ГС встановлені значення масової концентрації металів в КСП. Визначалися такі метали, як: Fe, Cu, Ni та Cr. Після обробки всіх отриманих значень у таблиці 3.2 наведено значення зміни масової концентрації металів в КСП.

Таблиця 3.2

Значення зміни масової концентрації металів в КСП

Найменування показника	Fe	Cu	Ni	Cr
Одиниці виміру	мг/дм ³			
Значення зміни концентрацій	$< 0,006 \div 0,44$	$< 0,006$ ($0,001 \div 0,005$)	$< 0,006 \div 0,011$	$< 0,006$ (факт. до 0,0008)

У зв'язку з тим, що наявність іонів металів в реакційному розчині для синтезу Г-с негативно впливає на його вихід, каналізуючи процеси розкладання новоутвореного N_2H_4 , необхідно було детально вивчити питання корозійних процесів у процесі роботи агрегату синтезу карбаміду. Спостерігалася певна залежність збільшення кількості розчиненого металу в пусковий період після

довготривалого простою (5 місяців) в порівнянні зі значеннями концентрацій іонів металів в процесі стабільної роботи агрегату (таблиця 3.3). До того ж, 1 раз на рік зупинка на термін від 1 до 2 місяців будь-якого агрегату синтезу карбаміду є необхідною умовою. В період простою проводяться ремонтні та профілактичні роботи. Зазвичай, стоки зі збірників КСП не дренуються. Дана операція проводиться тільки за необхідності проведення ремонту збірника.

За даними таблиці 3.3, виявлено, що в період пуску агрегату синтезу карбаміду вміст металів значно вищий, що частково пояснюється процесами корозії апаратури, а за умови стабільної роботи агрегату концентрація Fe знаходиться в межах $0,006 \div 0,007$ мг/дм³; Cu – $< 0,006$ (по факту $\sim 0,0002$) мг/дм³; Ni – $< 0,006$ (по факту $\sim 0,0005$) мг/дм³; Cr – $< 0,006$ (по факту $\sim 0,0001$) мг/дм³.

Результати проведеного аналізу вмісту концентрації металів в КСП від часу роботи агрегату відстежується на рисунках 3.1 та 3.2.

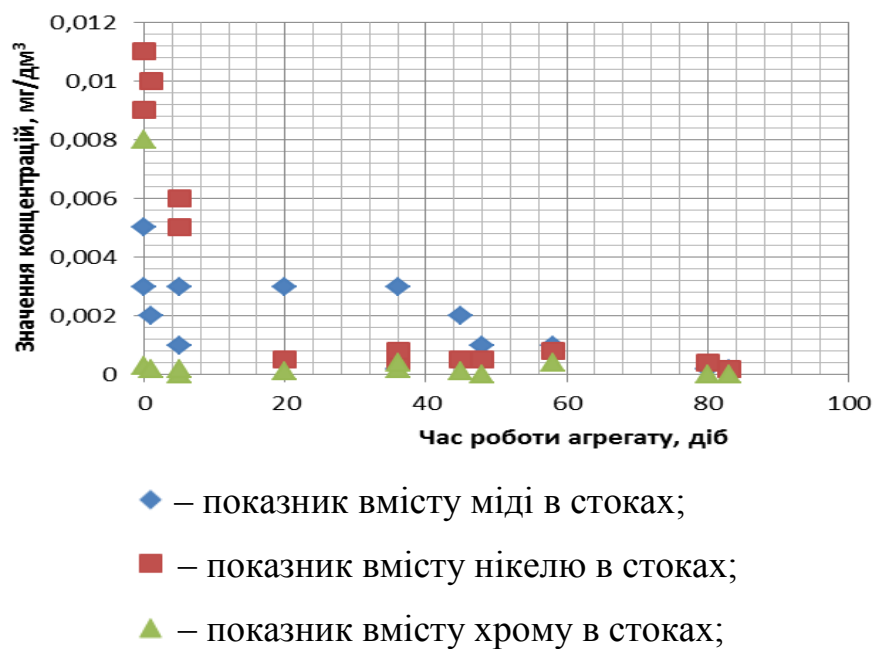


Рис. 3.1. Залежність вмісту Cu, Ni, Cr в КСП від часу роботи агрегу синтезу $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

Встановлені на рисунках 3.1 та 3.2 залежності доводить наявність збільшення процесів корозії місткості збірника для зберігання КСП та іншої технологічної апаратури (сепараторів та конденсаторів). Наявність металів знизить вихід N_2H_4 , а як наслідок і вихід ГС.

Таблиця 3.3

Значення масової концентрації металів в КСП

Час роботи агрегату, доба	Найменування визначуваного показника			
	Fe, мг/дм ³	Cu, мг/ дм ³	Ni, мг/дм ³	Cr, мг/дм ³
	Значення концентрації			
0	0,440	< 0,006 (факт. 0,005)	0,011	< 0,006 (факт. 0,0008)
	0,362	< 0,006 (факт. 0,003)	0,009	< 0,006 (факт. 0,0003)
1	0,301	< 0,006 (факт. 0,002)	0,010	< 0,006 (факт. 0,0002)
5	0,007	< 0,006 (факт. 0,003)	< 0,006 (факт. 0,005)	< 0,006 (факт. наявність)
	0,06	< 0,006 (факт. 0,001)	0,006	< 0,006 (факт. 0,0002)
20	< 0,006 (факт. 0,005)	< 0,006 (факт. 0,003)	< 0,006 (факт. 0,0005)	< 0,006 (факт. 0,0001)
36	0,010	< 0,006 (факт. 0,003)	< 0,006 (факт. 0,0004)	< 0,006 (факт. 0,0002)
	0,006	< 0,006 (факт. 0,0002)	< 0,006 (факт. 0,0008)	< 0,006 (факт. 0,0004)
45	0,008	< 0,006 (факт. 0,002)	< 0,006 (факт. 0,0005)	< 0,006 (факт. 0,0001)
48	0,009	< 0,006 (факт. 0,001)	< 0,006 (факт. 0,0005)	< 0,006 (факт. наявність)
58	0,007	< 0,006 (факт. 0,001)	< 0,006 (факт. 0,0008)	< 0,006 (факт. 0,0004)
80	0,007	< 0,006 (факт. 0,0002)	< 0,006 (факт. 0,0004)	< 0,006 (факт. наявність)
83	0,006	< 0,006 (факт. 0,0002)	< 0,006 (факт. 0,0002)	< 0,006 (факт. 0,0001)

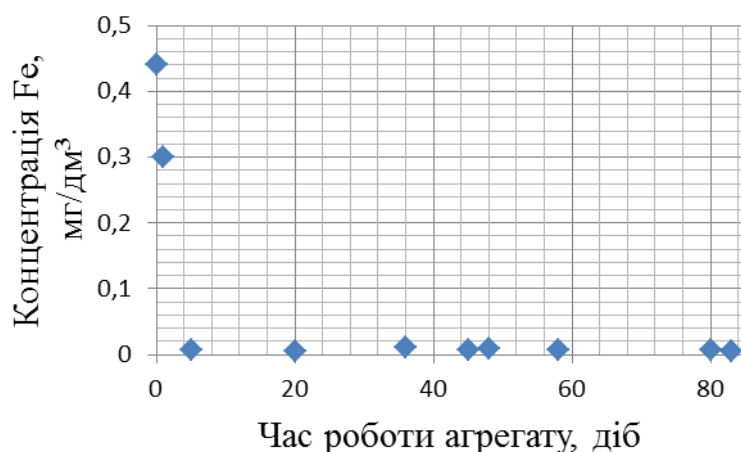


Рис. 3.2. Залежність вмісту Fe в КСП від часу роботи агрегату синтезу карбаміду

Для можливості моделювання процесу конверсії суміші водних розчинів NH_3 , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ та $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$ в ГС проведено дослідження дистильованої води на вміст металів: з аквадистильатора ДЭ-25 1985 року випуску, СРСР; дистильатору ДЭ-10 Micromed 2012 року випуску, Китай, а також питної та знесоленої води. Результати аналізу зразків води та норми відповідно до технічної документації наведено в таблиці 3.4.

Дані таблиці 3.4 дали можливість встановити основну цінність КСП в процесі синтезу N_2H_4 , яка обумовлена низьким вмістом розчинених металів, котрі каналізують побічні реакції синтезу Г-с, як за методом Рашига, так і за карбамідним методом.

Доведення впливу високої концентрації металів на розкладання гідразину при підвищених температурах наведено в підрозділі 3.2.2.

За умови стабільної роботи агрегату синтезу карбаміду вміст металів в КСП майже сталий, тому потреби моделювати в лабораторних умовах КСП немає потреби. До того ж, безпосередньо перед кожною серією дослідів проводиться аналіз КСП, що дає можливість встановлення концентраційної залежності виходу від вмісту того чи іншого компоненту суміші.

За даними технічної документації [4] витрати КСП для цеху з виробництва карбаміду, продуктивністю 330 000 т/рік, становлять 25120 кг/год. Витрати стічної води виробництва карбаміду та окремо кожної складової стоків, з

**Порівняльна таблиця показники якості КСП з дистильованою, питною та
знесоленою водою**

Найм. показника	pH	Fe, мг/дм ³	Cu, мг/дм ³	Ni, мг/дм ³	Cr , мг/дм ³
КСП виробництва карбаміду					
Значення відповідно до нормативної документації	не більше ніж 10,5	не нормується			
Фактичне значення	10-10,3	0,4	<0,006 (0,003)	0,01	<0,006 (0,0002)
Вода дистильована					
Значення відповідно до ГОСТ 6709-72	5,4-6,6	не більше ніж 0,05	не більше ніж 0,02	не нормується	
Фактичне значення					
Аквадистилятор ДЭ-25 1985 року випуску, СССР	6,3	0,009	0,01	0,02	<0,006
Дистилятору ДЭ-10 Micromed 2012 року випуску, Китай	6,5	<0,006	0,03	0,01	0,008
Вода питна					
Значення відповідно до ДСТУ 7525:2014	5,4-6,6	не більше ніж 0,3	не більше ніж 1,0	не нормується	
Фактичне значення	6,6	0,7	0,015	<0,006	<0,006
Вода для лабораторного аналізу (знесолена)					
Значення відповідно до ГОСТ Р 52501-2005	не нормується				
Фактичне значення	6,5	0,006	0,004	0,02	<0,006

урахуванням найчастіше відтворюваного значення концентрацій компоненту в стоках, наведені в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5

Масова витрата конденсату сокової пари (продуктивність агрегату синтезу карбаміду становить 904 т/добу)

Найменування показника	Масова частка, %	Масова витрата, кг/год
Аміак (NH_3)	4,3	1080
Карбамід (NH_2CONH_2)	1,5	377
Біурет ($\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$)	0,02	5
Загальний N	4,251	1068
Діоксид вуглецю (CO_2)	2,5	628
Вода (H_2O)	91,68	23030
Всього:	100,00	25120
Густина (кг/м^3)	1007	
Температура, T ($^{\circ}\text{C}$)	42 $\pm$ 5	

3.2 Результати роботи лабораторних установок конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС

3.2.1 Результати роботи лабораторної установки конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС під атмосферним тиском

На установці, яка зображена на рис. 2.1, вперше проведено конверсію N-вмісних сполук КСП в N_2H_4 з використанням лабораторної установки конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС за $P = 1$ атм., $t \geq 100$ $^{\circ}\text{C}$. В таблиці 3.6 наведено результати роботи установки, які підтверджують можливість конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС.

Нами була доведена можливість рекуперації КСП шляхом окислення N-вмісних сполук в N_2H_4 . До цього часу, єдиним способом утилізації КСП була деструкція амідного та амонійного N.

Результати попередніх досліджень (таблиця 3.6) дають підставу віднести дану розробку до концептуально нових ресурсозаощаджувальних технологій шляхом повторного використання вичерпних джерел енергії, а також

Таблиця 3.6

Результати роботи лабораторної установки конверсії N-вмісних сполук КСП в $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ за умови синтезу N_2H_4 при $P = 1$ атм., $t \geq 100$ °C

Найм. показника	№ досліду	КСП					Гіпохлорит натрію			Гідроксид натрію		Склад р.с.				t р-ції синтезу N ₄ H ₄ ·H ₂ SO ₄	Концентрація N ₄ H ₄ в С-Р	Кіл. вихід N ₄ H ₄ ·H ₂ SO ₄
		CO(NH ₂) ₂	NH ₃	C ₂ H ₅ N ₃ O ₂	CO ₂	H ₂ O	NaOCl	NaOH	H ₂ O	NaOH	H ₂ O	КСП	Р-н NaOCl,	NaOH,	желатин			
		масова концентрація,																
Одиниці виміру		%										см ³		г		°C	% мас.	г/дм ³ стоків
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Значення	1	1,72	2,90	0,25	3,0	92,13	7,00	2,00	91,00	98.5	1,5	100	34,63	2,42	0,2	12-20	0,008	0,28
	2	1,52	3,70	0,09	2,1	92,59	6,34	2,20	91,46	98.5	1,5	100	33,31	2,09	0,2	10-18	0,006	0,22
	3	1,50	3,80	0,09	2,1	92,51	6,20	2,20	91,60	98.5	1,5	100	33,76	2,06	0,2	12-18	0,005	0,20

Продовж. табл. 3.6

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Значення	4	1,66	4,20	0,14	1,1	92,90	5,40	2,20	92,4	98,5	1,5	100	43,42	2,30	0,2	12-18	0,006	0,23
	5	1,10	4,80	0,07	1,9	92,13	4,30	2,90	92,8	98,5	1,5	100	38,33	1,51	0,2	12-20	0,004	0,16
	6	0,60	4,12	0,2	2,2	92,99	5,06	2,01	93,93	98,5	1,5	100	19,82	0,82	0,2	15-19	0,004	0,15
	7	0,60	4,12	0,2	2,2	92,99	5,06	2,01	93,93	98,5	1,5	100	19,82	0,82	0,2	13-18	0,004	0,15
	8	0,60	4,12	0,2	2,2	92,99	4,98	2,10	92,92	98,5	1,5	100	20,14	0,82	0,2	12-18	0,005	0,17
	9	0,60	4,11	0,2	2,1	93,10	4,87	2,10	93,03	98,5	1,5	100	20,58	0,82	0,2	15-19	0,004	0,17
	10	0,60	4,10	0,2	2,1	93,11	3,59	2,30	94,11	98,5	1,5	100	27,91	0,82	0,2	15-19	0,004	0,13

сформулювати новий підхід до процесів синтезу N_2H_4 , як основного напівпродукту в процесі синтезу $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$.

Однією із цілей розробки способу синтезу ГС з N-вмісних сполук КСП, крім технологічного є екологічний аспект. Даний підхід до виробництва, а саме створення маловідходних технологій, є концептуально новим напрямком розвитку інженерних рішень.

Для проведення регресійного аналізу отриманих даних та побудови графічного вираження залежності фізико-хімічних параметрів процесу використані програми Microsoft Office Excel 2010, Mathcad 14 та Advanced Grapher. Оптимізація параметрів деяких процесів утилізації КСП проведена за допомогою симплексного методу Гаусса-Зейделя, алгоритм розрахунку якого створено в програмі Microsoft Office Excel 2010. Встановлення екстремумів та мінімумів апроксимаційної залежності виконано за допомогою програми Advanced Grapher.

Вперше встановлена залежність ступеня перетворення (СП) N загального в N_2H_4 , який виражено у %, від τ (у хвилинах) перебування р.с. в реакторі синтезу Г-с, при $NaOCl/N = 0,35$ в.ч. t р.с. $\sim 25 \pm 5$ °C, t конверсії ≥ 100 °C, $P = 1 \pm 0,1$ атм.. Графічна залежність поліномної апроксимації даних наведена на рис. 3.3. Величина вірогідності апроксимації (R^2) = 0,9772.

Математичне вираження функції поліномної апроксимації даних залежності значення СП N загального в N_2H_4 ($Y_{6.1}$) у % від τ перебування р.с. в реакторі синтезу Г-с ($x_{6.1}$) у хвилинах, наведено у рівнянні (3.1).

$$Y_{3.1} = -2 \cdot 10^{-8} \cdot x_{3.1}^4 + 6 \cdot 10^{-6} \cdot x_{3.1}^3 - 0,0009 \cdot x_{3.1}^2 + 0,0519 \cdot x_{3.1} - 0,7795. \quad (3.1)$$

Для встановлення оптимального τ перебування р.с. в реакторі синтезу Г-с проведено дослідження функції $Y_{3.1}(x_{3.1})$. Для цього задані наступні параметри:

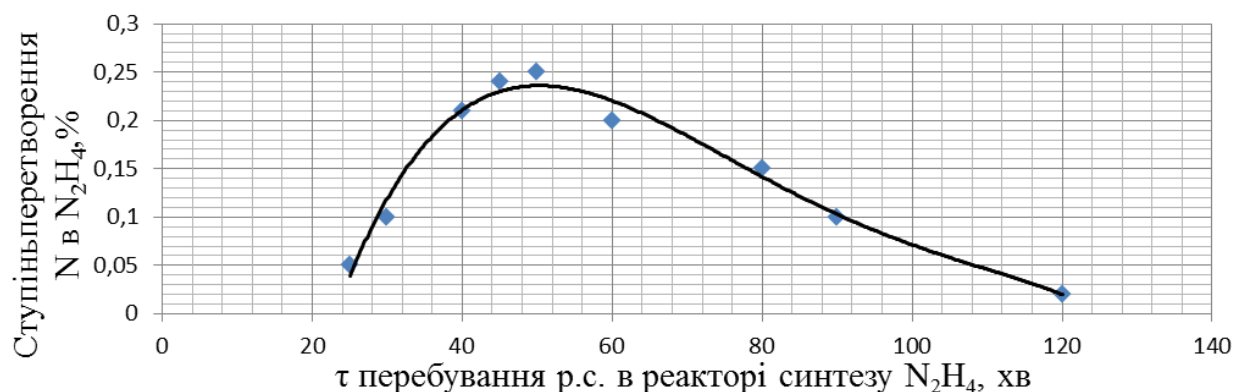


Рис. 3.3. Графічне вираження значень залежності СП N_2H_4 з N загального КСП від τ перебування р.с. в реакторі синтезу Г-с, при $NaOCl/N = 0,35$ в.ч., t р.с. = 25 ± 5 °С.

мінімум $x_{3,1} = 0$; максимум $x_{3,1} = 120$; кількість кроків наближення = 200. За даними параметрами рівняння (3.1) набуває вигляду:

$$Y'_{3,1}(x_{3,1}) = -2 \cdot 10^{-8} \cdot 4 \cdot x_{3,1}^3 + 8 \cdot 10^{-6} \cdot 3 \cdot x_{3,1}^2 - 0,0011 \cdot 2 \cdot x_{3,1} + 0,0599. \quad (3.2)$$

Тоді: $Y'_{3,1} = 0$ при $x_{3,1} = 23$; $Y'_{3,1} = 0,1$ при $x_{3,1} = 100$; $Y'_{3,1} = 0,23$ при $x_{3,1} = 49,75$. Отже, оптимальний час перебування р.с. в реакторі синтезу Г-с становить 50 хвилин, при початковій t р.с. 25 ± 5 °С, t води у водяній бані ≥ 100 °С.

Проведено дослідження визначення оптимального співвідношення $NaOCl$ до вмісту N загального в р.с.. Раніше було встановлено оптимальну залежність співвідношення компонентів у синтез розчині, окремо для реакції Хофмана та Рашига. Для Хофмана $NaOCl/N = 0,50 \div 0,55$ в.ч., для Рашига $NaOCl/N = 0,015 \div 0,04$ в.ч. [38; 62].

Вперше встановлено ступінь перетворення N загального в N_2H_4 , який виражено у %, від співвідношення $NaOCl/N$, вираженого у в.ч. Графічна залежність поліномної апроксимації даних наведена на рис. 3.4. Величина вірогідності апроксимації даних (R^2) = 0,9337.

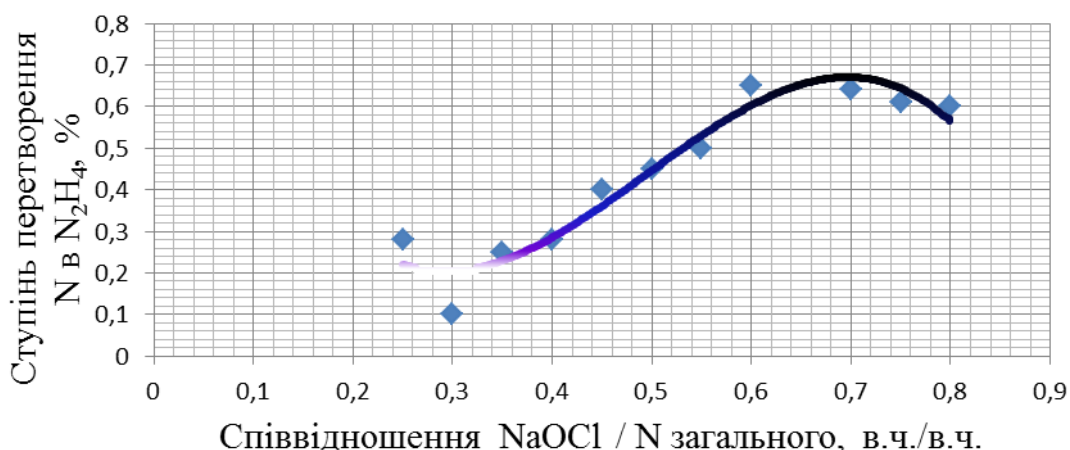


Рис. 3.4. Графічне вираження значення ступеня перетворення N загального в N₂H₄ від співвідношення NaOCl/N

Математичне вираження функції поліномної апроксимації даних залежності СП N в N₂H₄ ($Y_{3.3}$), вираженого у %, від співвідношення NaOCl до вмісту N загального в р.с. ($x_{3.3}$), вираженого у в. ч.:

$$Y_{3.3} = -14,068 \cdot x_{3.3}^3 + 20,907 \cdot x_{3.3}^2 - 8,6277 \cdot x_{3.3} + 1,2912. \quad (3.3)$$

Для встановлення оптимального співвідношення NaOCl/N проведено дослідження функції $Y_{3.3}(x_{3.3})$. Для цього задані наступні параметри: мінімум $x_{3.1} = 0$; максимум $x_{3.1} = 1$; кількість кроків наближення = 200. За даними параметрами рівняння (3.3) набуває вигляду:

$$Y'_{3.3}(x_{3.3}) = -14,068 \cdot 3 \cdot x_{3.3}^2 + 20,907 \cdot 2 \cdot x_{3.3} - 8,6277. \quad (3.4)$$

Тоді: $Y'_{3.3} = 0$ при $x_{3.1} = 0,94$; $Y'_{3.3} = 0,2$ при $x_{3.3} = 0,29$; $Y'_{3.3} = 0,67$ при $x_{3.3} = 0,7$. Отже, оптимальне співвідношення NaOCl/N = 0,7 в.ч..

Для перевірки можливості апелювати вхідними параметрами для встановлення максимально можливих виходів Г-с з умовно стабілізованими параметрами синтезу (t р.с. в реакторі синтезу гідразин-сирця – 95÷105 °С; τ

проведення синтезу 60 хв; τ охолодження С-Р до t 20 °С становить 10÷15 хв) проведено, за допомогою інтеграційного класичного методу аналізу розв'язку системи лінійних рівнянь – методу Гауса-Зейделя, оптимізацію процесу та встановлено максимуми та мінімуми функції. Розрахунок проведено за допомогою створеного в програмі Microsoft Excel 2010 алгоритму розв'язування складних систем нерівностей (рис. 3.5).

Згідно з результатами математичної інтеграції експериментальних досліджень (рис. 3.5), максимальний вихід N_2H_4 щодо до N загального (від теоретичного можливого) = 0,73 %. Даний показник є занадто низьким, тому, з урахуванням витраченої енергії, процес синтезу ГС є економічно нерентабельний. Майбутні дослідження слід спрямувати на пошук шляхів оптимізації процесу синтезу напівпродукту.

Проведено регресійний аналіз експериментально отриманих даних значення концентрації ГС після досягнення значення рН С-Р в реакторі синтезу ГС ~ 1 від концентрації напівпродукту (N_2H_4) в С-Р. На рис. 3.6 зображена лінійна залежність виходу ГС зі стабілізованими параметрами синтезу N_2H_4 (t синтезу N_2H_4 = 100÷105 °С; τ синтезу N_2H_4 = 60 хв.; t синтезу ГС = 12÷18 °С; $NaOCl/N \sim 0,55$ в.ч.). Величина вірогідності апроксимації фактично отриманих даних (ряд 1) становить $(R^2) = 0,9000$, а теоретично розрахованих (ряд 2) $(R^2) = 1,0$.

Математичне вираження функції лінійної апроксимації даних залежності значення масової концентрації ГС ($Y_{3,5}$) у % від масової концентрації напівпродукту в С-Р ($x_{3,5}$) у %, представлено рівнянням (3.5):

$$Y_{3,5} = 3,5758 \cdot x_{3,5} - 0,0003. \quad (3.5)$$

Вперше підтверджено експериментально лінійний характер залежності значення масової концентрації ГС від концентрації Г-с в С-Р (рис. 3.6). Також

Розрахунок

$$Y=A0+A1*X1+A2*X2+A3*X3+A4*X4+A5*X1*X2+A6*X1*X3+A7*X1*X4+A8*X2*X3+A9*X2*X4+A10*X3*X4+A11*X1^2+A12*X2^2+A13*X3^2+A14*X4^2$$

	X1	X2	X3	X4	Yопытн	Yрасч	(Yo-Yp)/Yo
1	0,8	2,4	0,56	2,42	0,57	0,551053	3,3241226
2	0,7	3	0,42	2,09	0,37	0,383346	-3,606931
3	0,7	3,1	0,41	2,06	0,3	0,368684	-22,89461
4	0,8	3,5	0,37	2,3	0,32	0,331299	-3,530868
5	0,5	4	0,26	1,51	0,25	0,241323	3,4707975
6	0,3	3,4	0,22	0,82	0,25	0,254464	-1,785693
7	0,3	3,4	0,22	0,82	0,25	0,254464	-1,785693
8	0,3	3,4	0,22	0,82	0,31	0,254464	17,914763
9	0,3	3,4	0,22	0,82	0,25	0,254464	-1,785693
10	0,3	3,4	0,22	0,82	0,25	0,254464	-1,785693
11	0,8	2,4	0,56	2,53	0,57	0,58579	-2,770226
12	0,7	3	0,42	2,3	0,43	0,4226	1,7209065
13	0,7	3,1	0,41	2,1	0,41	0,374807	8,5835419
14	0,8	3,5	0,26	2,6	0,38	0,372855	1,8801335
15	0,5	4	0,22	2,3	0,25	0,247884	0,8464825
16	0,3	3,4	0,22	1	0,22	0,222057	-0,935008
17	0,3	3,4	0,22	2	0,2	0,190695	4,6525841
18	0,3	3,4	0,22	0,95	0,23	0,23024	-0,104362
19	0,3	3,4	0,22	0,85	0,21	0,248496	-18,33145
20	0,8	3,4	0,56	2,3	0,54	0,536192	0,7052584
21	0,7	2,4	0,42	2,3	0,43	0,439553	-2,221732
22	0,7	3	0,37	2,09	0,41	0,353854	13,694225
23	0,8	3,1	0,26	2,06	0,37	0,376628	-1,791291
24	0,5	3,5	0,22	2,3	0,25	0,265564	-6,225498
25	0,3	4	0,22	1,51	0,2	0,20476	-2,379875

A0	0,271081
A1	2,959084
A2	-0,05846
A3	-2,31116
A4	-0,51782
A5	-0,47255
A6	-4,3948
A7	-0,17317
A8	0,642479
A9	0,009572
A10	0,581238
A11	0,262415
A12	0,012801
A13	3,588775
A14	0,125998

Результат оптимізації

y=0,7336302	X1=0,7999995	X2=2,4	X3=0,22	X4=0,82
-------------	--------------	--------	---------	---------

Коэф. детерминации =	0,951126
Коэф. множеств. корреляции =	0,975257
Ошибка аппроксимации =	0,039191

X1–значення масової концентрації желатину в синтез-розчині, %; X2 – значення масової концентрації аміаку в КСП,%; X3- співвідношення NaOCl/ N, в.ч.; X4 – значення масової концентрації карбаміду,%; Y – ступінь перетворення N загального в N₂H₄,%.

Рис. 3.5. Приклад математичної інтеграції отриманих експериментально фізико-хімічних даних процесу конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС та ступеня перетворення N загального в N₂H₄ методом Гауса-Зейделя

встановлено, що фактична концентрація ГС, в середньому, на 15 % менше за теоретично можливу. В процесі синтезу ГС втрачається 6÷18 % N_2H_4 , за умови синтезу в інтервалі $t = 12\div 18\text{ }^{\circ}C$.

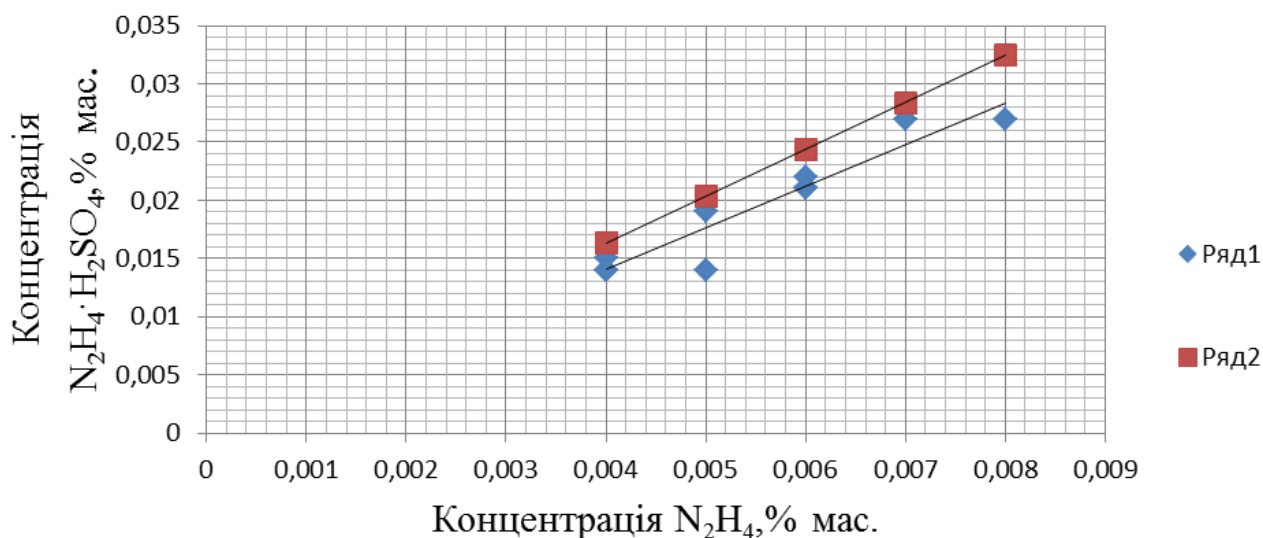


Рис. 3.6. Графічне вираження залежності концентрації синтезованого ГС (ряд 1) від концентрації напівпродукту в синтез-розчині в порівнянні з теоретично максимальним виходом ГС (ряд 2) (t синтезу $N_2H_4 = 100\div 105\text{ }^{\circ}C$; τ синтезу $N_2H_4 = 60$ хв; t синтезу ГС = $12\div 18\text{ }^{\circ}C$; $NaOCl/N \sim 0,55$ в.ч.; рН С-Р після синтезу Г-С ~ 1).

3.2.2 Результати роботи лабораторної установки конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС при $P = 2,3$ МПа (22,7 атм.); $t = 160\text{ }^{\circ}C$

На лабораторній установці, що зображена на рис. 2.3, проведено дослідження процесу конверсії N-вмісних сполук КСП в Г-с під $P = 2,3$ МПа. Результати дослідження процесу синтезу конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС з використанням лабораторної установки конверсії N-вмісних сполук КСП в N_2H_4 , що працює під $P = 2,3$ МПа (22,7 атм.); $t = 160\text{ }^{\circ}C$ наведено в таблиці 3.7.

Як вже згадувалося в підрозділі 3.1, метали прискорюють реакцію розкладання парів N_2H_4 та виступають каталізаторами реакцій взаємодії NH_2Cl з Г-с з утворенням N_2 , NH_4Cl та NH_3 , тому як інгібітор процесу розкладання

новоутвореного N_2H_4 використано желатин харчовий різної концентрації. Встановлено, що критичною є концентрація желатину в КСП на рівні 7 %. При досягненні даної концентрації желатину ведення процесу синтезу в лабораторній установці, що працює під $P = 2,3$ МПа, $t = 160$ °С стає неможливим внаслідок сильного спінення р.с.. Не зважаючи на те, що процеси синтезу за Рашигом і Хофманом окремо є ендотермічними при змішуванні N-вмісної сировини з ($NaOCl + NaOH$) спостерігалось виділення теплоти, викликане процесами нейтралізації $HOCl$ гідроксидом. Виходи Г-с відсутні внаслідок каталітичної дії матеріалу колони синтезу N_2H_4 (12X18H10T) та Cu-вмісного дроселя, а також наявності (до 3 % об'ємних O_2) в балоні з інертним газом (N_2) на процес окислення напівпродукту.

Після отримання від'ємних результатів було проведені дослідження процесів адсорбції гідразину на поверхні металу. У роботі [106] вказано на можливість протікання процесів адсорбції N_2H_4 на міді при відносно низьких температурах ~ 300 К з розкладанням гідразину в газоподібні продукти NH_3 , N_2 і H_2 . Вивчено механізм розкладання N_2H_4 на плоских і ступеневих поверхнях Купруму.

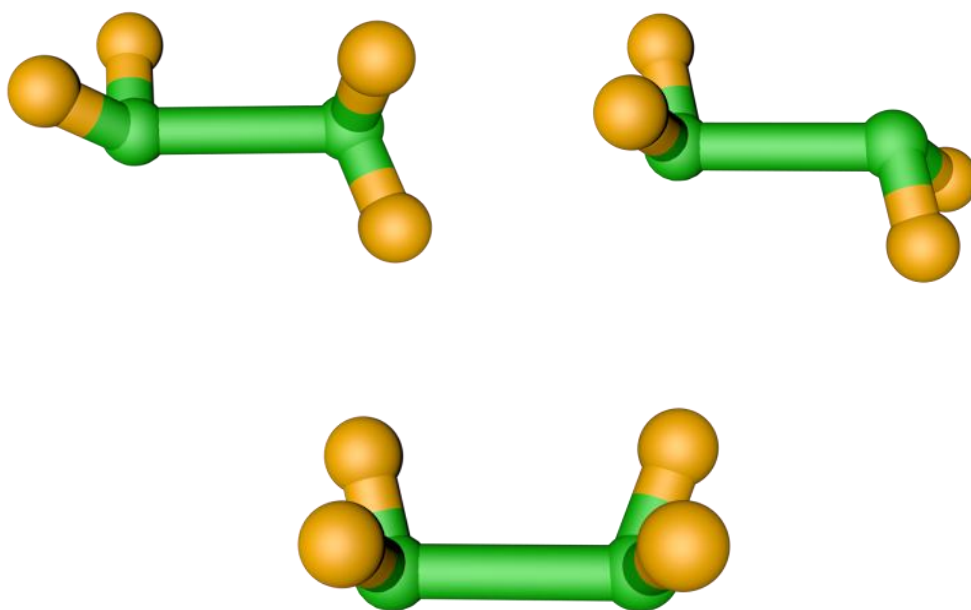


Рис. 3.7. Представлення конформацій N_2H_4 зліва направо: гош-конформація, транс та затемнена (шахматна) конформація.

Таблиця 3.7

**Результати експериментальних досліджень процесу конверсії N-
вмісних сполук КСП в ГС в лабораторній установці, що працює при
P = 2,3МПа; t = 160 °С, τ перебування в колоні синтезу ~ 68 хв**

Вміст N амідного у КСП, %мас.	Вміст N амонійного в КСП пари, %мас.	Вміст N загального в КСП, %мас.	Температура КСП до початку синтезу N ₂ H ₄ , °С	Співвідношення NaOCl / N загального	Концентрація желатину в КСП, %мас.	Фактичний вміст N ₂ H ₄ , встановлений експериментально, мкг/дм ³	Вміст аміаку в синте- розчині, мг/дм ³	Вміст карбаміду в синте-розчині, мг/дм ³
0,675	3,261	3,936	18	0,35	0,01	< 8	< 0,01	< 0,025
			18	0,35	0,05	< 8	< 0,01	< 0,025
			18	0,35	0,1	< 8	< 0,01	< 0,025
			18	0,35	1,0	< 8	< 0,01	< 0,025
			18	0,35	2,0	< 8	< 0,01	< 0,025
			18	0,35	3,0	< 8	< 0,01	< 0,025
			19	0,35	5,0	< 8	< 0,01	< 0,025
			19	0,35	7,0	< 8	< 0,01	< 0,025
			18	0,44	1,0	< 8	< 0,01	< 0,025
			18	0, 52	1,0	< 8	< 0,01	< 0,025
0,699	3,557	4,256	16	0,68	1,0	< 8	< 0,01	< 0,025
			17	0,70	1,0	< 8	< 0,01	< 0,025
			17	0,55	1,0	< 8	< 0,01	< 0,025
			17	0,55	1,0	< 8	< 0,01	< 0,025
0,6987	3,558	4,257	19	0,05	2,0	< 8	< 0,01	< 0,025
			19	0,13	1,5	< 8	< 0,01	< 0,025
			19	0,24	1,5	< 8	< 0,01	< 0,025
			19	0,58	1,5	< 8	< 0,01	< 0,025
			19	0,74	1,5	< 8	< 0,01	< 0,025
			19	1,02	1,5	< 8	< 0,01	< 0,025

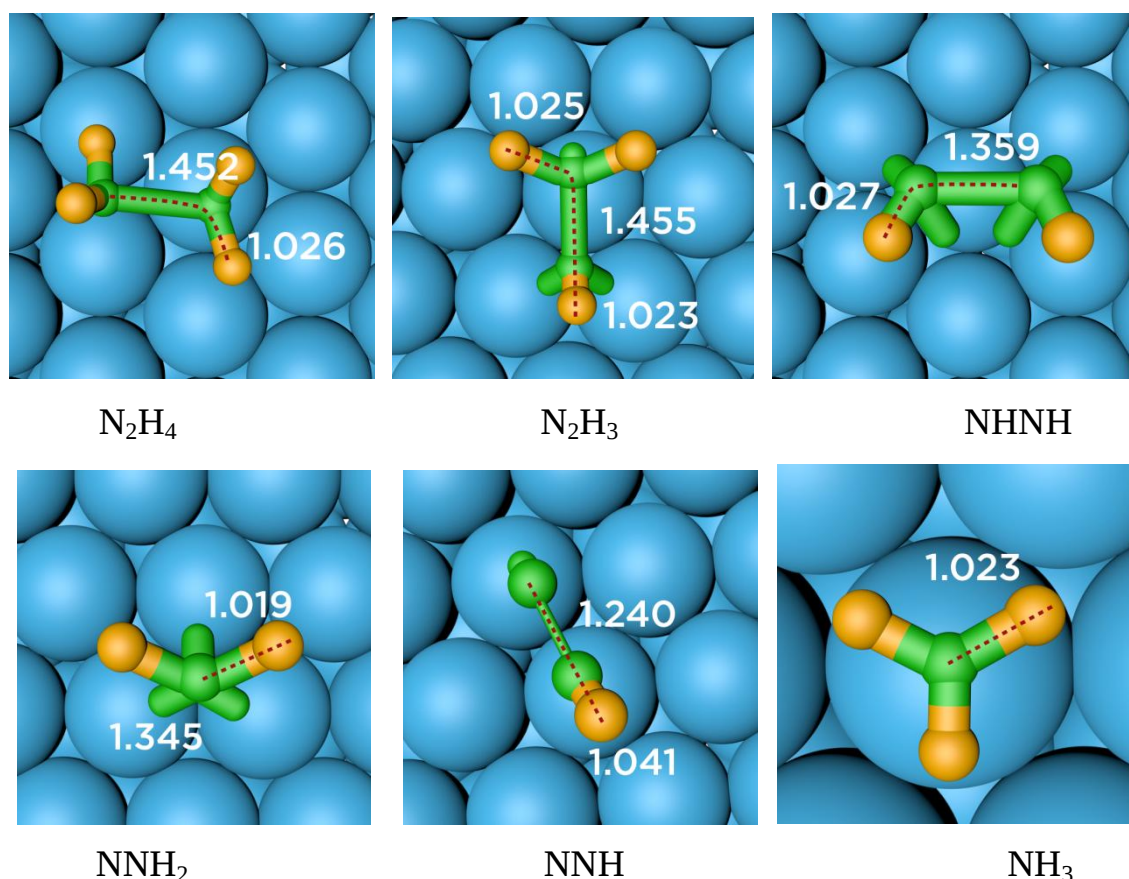


Рис. 3.8. Геометрії поверхні найбільш вірогідних адсорбційних конфігурацій різних проміжних з'єднань на площині (вид зверху) поверхні Cu з вказаною довжиною зв'язків N–N та N–H в Å

Реакція розкладання N_2H_4 та фрагменту N_2H_3 – екзотермічна. Синтез NH_3 відбувається в результаті екзотермічної реакції радикалів NH_2 на плоскій поверхні металу (міді). Подальша взаємодія NH_3 і NH_2 на поверхні металу призводить до отримання N_2 ; всі ці кроки мають бар'єрні енергії нижче 1 еВ. Молекулу N_2 одержують з 1 молекули N_2H_4 через механізм міжмолекулярного дегідрування.

У роботі [107] були проведені для дослідження адсорбції N_2H_4 та розщеплення зв'язків N–N на закритих упакованих поверхнях металів 3d: Fe, Co, Ni, Cu, Zn та теоретичні розрахунки, засновані на теорії функціоналу дисперсійної корекції. Енергії активації розриву зв'язків N–N гідразину на кожній поверхні оцінювалися за допомогою методу підіймальної еластичної смуги. Результати показали, що енергії активації для цього процесу мають тенденцію зростання від Fe до Zn. Встановлено, що для цих поверхонь

відбувається наближена лінійна залежність між енергією реакції та енергією активації (відношення Бренстеда-Еванса-Полані).

У роботі [108] розглянута теорія функціоналу щільності для дослідження ступеневого розкладання гідразину на Fe {211}. Виявлено, що етапи дегідрування (розщеплення N–H) та азотування (N–N розщеплення) мають енергії активації в діапазоні від 0,91 до 1,04 еВ, за винятком розриву зв'язку в NNH_2 (бар'єр 0,52 еВ) та NNH (бар'єр 0,55 еВ). Зворотні реакції гідрування (утворення N – H) і зв'язування Нітрогену (утворення N – N) мають енергії активації між 1,24 і 2,01 еВ і 2,33 і 4,46 еВ відповідно. Таким чином, дегідрування та розрив зв'язку N – N є, як правило, конкурентними шляхами розкладання гідразину, причому найпоширенішими поверхневими продуктами при низьких і помірних температурах є фрагменти $\text{NH}_2^\cdot$ і $\text{N}^\cdot$ радикалів. Підвищені температури повинні дозволити еволюцію газофазних N_2 і NH_3 , причому NH_3 утворюється в умовах надлишку водню.

Відсутність виходів гідразину на нашій лабораторній установці синтезу цілком підтверджена проходженням процесів адсорбції новоутвореного Г-с на поверхні металевого реактора, що супроводжується адсорбцією гідразину поверхнею металу, з дегідрування («розщеплення» N – H) та азотування (N–N розщеплення) і утворенням, в переважній більшості, N_2 . Проведення синтезів ГС з КСП при надлишковому тиску неможливе у скляній установці, тому що на даному етапі дослідження процесу синтезу ГС призупинено для пошуку інертних матеріалів футеровки та удосконалення конструкції лабораторної установки й заміни інертного N_2 на безкисневий газ.

3.2.3 Результати роботи лабораторної установки конверсії суміші амонійного та амідного N в ГС з використанням ЕМРС напівпродукту

Для мінімізації впливу від'ємних факторів, які призводять до зменшення виходу гідразину в класичних апаратах при стандартних джерелах нагріву (шляхом рахунок теплопередачі та (або) конвекції), а також в умовах сталених реакторів, запропонований новий оригінальний метод синтезу та нагріву.

Запропонований принципово новий метод конверсії суміші амонійного та амідного N КСП в ГС, шляхом використання альтернативних джерел тепла (МХО) є менш енергомістким за інші технології синтезу Г-с та ГС. В промислових масштабах як теплоносії використовують перегріту пару високого тиску. Перевагою розробленого нами способу конверсії зв'язаного N КСП в ГС є можливість контролю по витратах та температурі процесів, що відбуваються в ЕМРС з мультимодовою системою розподілення МХО. В промислових та лабораторних схемах процесів з використанням МХО, для вимірювання $t \leq 450$ °С в умовах мікрохвильового нагріву добре зарекомендували себе оптико-волоконні термометри та інфрачервоні пірометри [109–116]. У зв'язку з розробкою та конструюванням мультимодового ЕМРС власноруч, а також для моделювання майбутніх промислових умов, вимір t синтезу напівпродукту проводився інфрачервоним пірометром (тепловізором).

Принцип дії тепловізора заснований на вимірюванні потужності теплового випромінювання об'єкта вимірювання переважно в діапазонах інфрачервоного випромінювання і видимого світла [117–123]. Наладку тепловізора та первинні виміри проводила стороння організація «НК МЕТРИКС» з використанням тепловізора TH 9100 NEC /MIKRON LumaSense Technologies, США. Відповідність t С-Р та t стінки відвідної трубки проведено як для лабораторного, так і для стендового агрегатів.

Температура синтезу N_2H_4 на виході з ЕМРС (4) визначається розрахунковим методом, з урахуванням максимальної t стінки відвідної трубки. Розрахунки значення t С-Р на виході з ЕМРС Г-с ($T_{\text{реакц.сум.}}$), знаючи t стінки відвідної трубки С-Р ($T_{\text{стінки}}$) проводилися за формулою:

$$T_{\text{реакц.сум.}} = \frac{q \cdot \delta_{cm}}{\lambda_{cm}} + T_{\text{стінки}}, K, \quad (3.6)$$

де q – значення питомого теплового потоку, Вт/м²;

δ_{ct} – товщина стінки, м;

$\lambda_{\text{ст}}$ – коефіцієнт теплопровідності стінки матеріалу, Вт/м·К;

Для розрахунку t синтезу N_2H_4 у роботі [124] встановлено залежності значення питомого теплового потоку (q) від температури стінки відвідної трубки. Для цього за допомогою програми Mathcad (додаток Г) було створено алгоритм визначення t С-Р з урахуванням таких параметрів ведення процесу як: товщина стінки (в даній лабораторній установці $\delta_{\text{ст}} = 0,002$ м), коефіцієнт теплопровідності матеріалу стінки, площа поверхні стінки відвідної трубки, коефіцієнт теплопередачі стінки, коефіцієнт теплопровідності стінки матеріалу (для даного матеріалу $\lambda_{\text{ст}} = 1,14$ Вт/м·К), в'язкість реакційної суміші, яка безпосередньо залежить від кількісного складу реакційної суміші та інших параметрів [125–126].

Залежність значень питомого теплового потоку від температури стінки скляної відвідної трубки С-Р в процесі синтезу N_2H_4 в ЕМРС наведена на рис. 3.9.

У процесі синтезу ГС з використанням лабораторної установки конверсії N-вмісних сполук КСП в N_2H_4 використовувалася додаткові реагенти (NaOCl ; NaOH та желатин), показники якості наведено в таблиці 3.8.

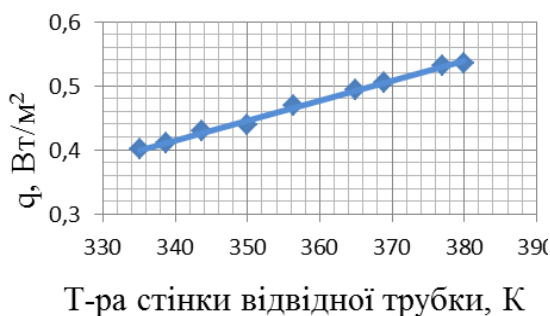


Рис. 3.9. Графічне вираження значення залежності питомого теплового потоку від температури стінки відвідної трубки С-Р лабораторної установки синтезу ГС з використанням ЕМРС Г-с.

**Показники якості сировини, використаної в процесі синтезу
 $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ з вторинної сировини в лабораторному ЕМРС N_2H_4**

Найменування компоненту р.с.	Найменування компоненту	Значення діапазону концентрацій	ρ , г/см ³	Примітка
Гіпохлорит натрію	NaOCl,%	2,5 – 17,0	1,255 - 1,263	Нестійка сполука. Мимовільне розкладання поступово відбувається навіть за нормальних умов без доступу повітря.
	NaOH,%	0,9 – 1,1		
	H ₂ O,%	96,6 – 81,9		
Гідроксид натрію х.ч.	NaOH,%	98,5	-	-
	H ₂ O,%	1,5		
Сірчана кислота		93,1	1,829	-
концентрована х.ч.	H ₂ SO ₄			
	H ₂ O	6,9		
Желатин харчовий, (розчин)	Желатин	10	-	-
	H ₂ O,%	90		

Вперше встановлено залежність вмісту напівпродукту (N_2H_4) в синтез-розчині від t КСП за схемою синтезу $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ в ЕМРС Г-с. Експериментальні дані процесу, з урахуванням швидкості потоку р.с. в ЕМРС, представлені в таблиці 3.9.

За даними таблиці 3.9 проведено розрахунок СП амідного, амонійного та загального N в N_2H_4 при v с.р. = 1 см³/с; к-ції N-загального = 3,846 %; Cl_2/N = 0,49/1, в.ч.; концентрації желатину в КСП = 0,1 % масовий (таблиця 3.10).

Проведено регресійний аналіз значень СП N в N_2H_4 від початкової t КСП до початку змішування реагентів р.с.. За даними таблиці 3.10 створено графічне вираження поліномної апроксимації даних (рис. 3.10). Величина вірогідності апроксимації (R^2) = 0,9816.

Математичне вираження функції поліномної апроксимації даних залежності СП N в N_2H_4 ($Y_{3,7}$) від початкової температури КСП ($x_{3,7}$) наведено нижче:

$$Y_{3,7} = 5 \cdot 10^{-7} \cdot x_{3,7}^4 - 7 \cdot 10^{-5} \cdot x_{3,7}^3 + 0,0014 \cdot x_{3,7}^2 + 0,0761 \cdot x_{3,7} + 0,9007. \quad (3.7)$$

Для встановлення оптимальної початкової t КСП ($x_{3,7}$) проведено дослідження функції $Y_{3,7}(x_{3,7})$, вираженої рівнянням 3.7. Для цього задані наступні параметри: мінімум $x_{3,7} = (-5)$; максимум $x_{3,7} = 100$; кількість кроків наближення = 200. За даними параметрами рівняння (3.7) набуває вигляду:

$$Y'_{3,7} = (5 \cdot 10^{-7}) \cdot 4 \cdot x_{3,7}^3 - (7 \cdot 10^{-5}) \cdot 3 \cdot x_{3,7}^2 + 0,0014 \cdot 2 \cdot x_{3,7} + 0,0761. \quad (3.8)$$

Тоді: Нулі функції $Y'_{3,7}(x_{3,7})$ в заданому діапазоні t КСП відсутні; $Y'_{3,7} = 3,03$ при $x_{3,7} = 35,57$; $Y'_{3,7} = 0,56$ при $x_{3,7} = 82,41$. Отже, оптимальна початкова t КСП = $35,57^\circ C$. За даної t максимальний ступінь перетворення N в N_2H_4 становитиме 3 %.

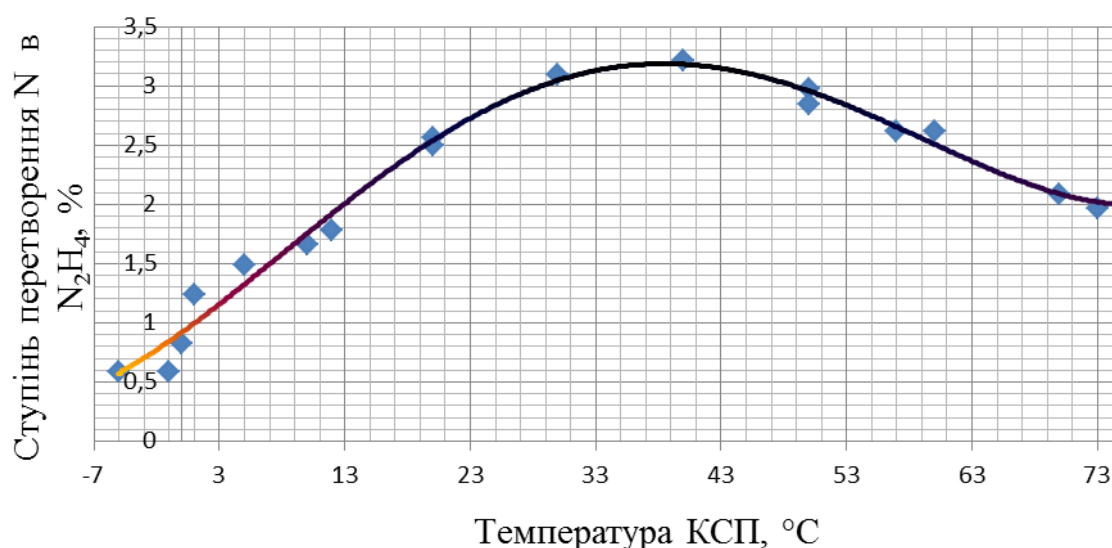


Рис. 3.10. Графічне вираження залежності значення СП N загального в N_2H_4 (%) щодо від початкової t КСП, що надходить на змішування ($^\circ C$), за умови $v=1 \text{ см}^3/\text{с}$; $C_{(N\text{-загального})} = 3,846 \text{ \% мас.}$; $C_{(\text{желатину в КСП})} = 0,1 \text{ \% мас.}$; $Cl_2/N = 0,49 \text{ в.ч.}$

Таблиця 3.9

**Експериментальні дані, використані в процесі встановлення
залежності вмісту N_2H_4 в С-Р від t КСП за схемою синтезу ГС з
використанням ЕМРС Г-с.**

Кон-ція N амідного в КСП, %	Кон-ція N амоній- ного в КСП, %	Кон-ція N загальн ого в КСП, %	Початк ова t КСП, °C	t конверсії сполук N в N_2H_4 , °C	v р.с. cm^3/c	Масова кон-ція N_2H_4 в С- Р, %
1	2	3	4	5	6	8
0,751	3,356	4,107	-5	92	0,70	0,016
			-1	91	0,56	0,020
			0	88	1,20	0,012
			1	92	0,58	0,038
0,721	3,125	3,846	5	92	0,78	0,032
			10	89	0,85	0,033
			12	89	1,00	0,030
0,705	2,958	3,663	20	88	0,96	0,043
			20	90	0,73	0,054
			30	92	0,59	0,085
			40	90	1,00	0,051
0,721	3,125	3,846	50	93	0,94	0,053
			50	90	1,02	0,047
0,721	3,125	3,846	57	93	0,73	0,059
0,698	3,658	4,356	60	93	0,88	0,057
			70	92	1,05	0,038
			73	94	0,82	0,045
			80	94	0,95	0,042

Таблиця 3.10

Значення ступеня перетворення N амідного, амонійного та загального в N_2H_4 від початкової t КСП ($v=1 \text{ см}^3/\text{с}$; $C_{(N\text{-загального})} = 3,846 \text{ \% мас.}$;

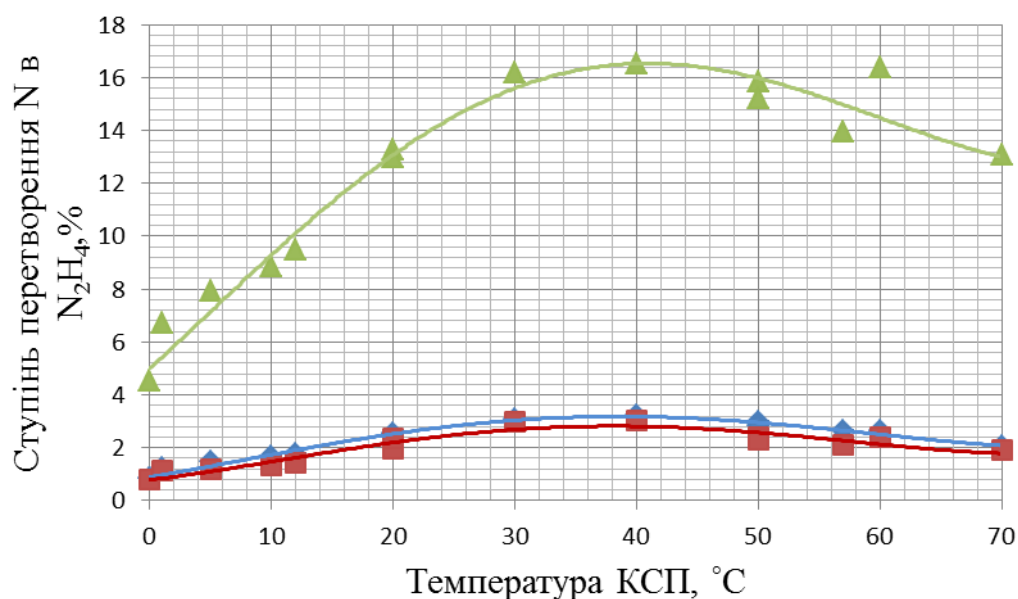
$C_{(\text{желатину в КСП})} = 0,1 \text{ \% мас.}$; $Cl_2/N = 0,49 \text{ в.ч.}$)

Початкова t КСП до початку синтезу N_2H_4 , °C	Ступінь перетворення N		
	загального	амонійного	амідного
	в N_2H_4 , %		
-5	0,59	0,57	3,34
-1	0,59	0,57	3,34
0	0,83	0,78	4,56
1	1,24	1,15	6,70
5	1,49	1,20	7,93
10	1,66	1,34	8,88
12	1,78	1,44	9,50
20	2,56	1,97	13,29
20	2,50	2,37	12,97
30	3,09	2,96	16,21
40	3,21	3,01	16,54
50	2,97	2,40	15,85
50	2,85	2,30	15,21
57	2,62	2,11	13,95
60	2,62	2,39	16,40
70	2,08	1,91	13,11
73	1,96	1,77	12,13
80	2,08	1,91	13,11

Для встановлення істинності визначеної оптимальної t КСП проведено графічне визначення залежності СП Нітрогену в перерахунку на окремі N-вмісні сполуки з урахуванням їх концентраційного вмісту в КСП в N_2H_4 . Графічне вираження апроксимації функцій наведено на рис. 3.11. Дана залежність підтверджує попередні результати апроксимації даних, виражені рівнянням 3.7.

Для визначення оптимального співвідношення компонентів в реакційній суміші нами вперше проведено ряд експериментальних досліджень конверсії N-вмісних сполук в N_2H_4 з різним співвідношенням $NaClO$ (в перерахунку на Cl_2) стосовно до загального N (Cl_2/N). Дані серії досліджень наведено в таблиці 3.11.

Для проведення даних досліджень термостатовано t розчину ($NaClO + NaOH$) = $(-10)^\circ C$; масова концентрація желатину в КСП = 0,1 %. В даній серії дослідів вміст N загального становив 4,228 % масових.



- ◆ - дані значення виходу N_2H_4 з N загального, % ($R^2 = 0,9816$)
- - дані значення виходу N_2H_4 з N амонійного, % ($R^2 = 0,9369$);
- ▲ - дані значення виходу N_2H_4 з N амідного, % ($R^2 = 0,9688$).

Рис. 3.11. Графічне вираження залежності значення СП N в N_2H_4 від початкової температури КСП

Після проведення математичної обробки отриманих експериментально даних (табл. 3.11), сформована таблиця даних відношення значення виходу

N_2H_4 від теоретичного з N загального, % в залежності від співвідношення $NaClO$, в перерахунку на Cl_2 , щодо до загального Нітрогену, при значенні масової концентрації N загального в КСП 4,228 %; при $v=1 \text{ см}^3/\text{с}$; $t \text{ КСП} = 20^\circ\text{C}$ (таблиця 3.12).

Таблиця 3.11

Таблиця усереднених результатів дослідження процесу конверсії сполук зв'язаного N КСП в N_2H_4 з використанням лабораторного ЕМРС ($t (NaClO + NaOH) = (-10)^\circ\text{C}$; $C_{\text{(желатину в КСП)}} = 0,1 \text{ \% мас.}$)

Cl ₂ /N, в.ч./в.ч.	Фактична масова концентрація N ₂ H ₄ , %	v p.c., см ³ /с	Масова концентрація		t КСП, °C
			N заг.	желат ину харч.	
0,29/1	0,023	1,02	4,228	0,1	20
0,34/1	0,044	0,73			20
0,49/1	0,052	0,83			20
0,50/1	0,078	0,59			18
0,55/1	0,075	0,80			18
0,56/1	0,048	1,25			20
0,57/1	0,088	0,69			21
0,67/1	0,089	0,65			20
0,72/1	0,024	0,92			20
0,78/1	0,032	0,65			20

Таблиця 3.12

Дані для встановлення залежності значення СП N загального в N_2H_4 від співвідношення Cl_2/N ($C_{\text{(N-загального)}} = 4,228 \text{ \% мас.}$; $v=1 \text{ см}^3/\text{с}$; $C_{\text{(желатину в КСП)}} = 0,1 \text{ \%}$; $t \text{ КСП} \sim 20^\circ\text{C}$)

Cl_2/N , в.ч.	0,29	0,34	0,49	0,50	0,55	0,56	0,57	0,67	0,72	0,78
СП N_2H_4 , %	1,24	1,73	2,32	2,48	3,24	3,24	3,30	3,13	1,18	1,13

Проведено регресійний аналіз значень СП N загального в N_2H_4 , вираженого у % в залежності від співвідношення $NaOCl$ в перерахунку на Cl_2 до N загального в р.с., вираженого у в.ч. за умови приведення значення швидкості потоку р.с. до спільного знаменника $v=1 \text{ см}^3/\text{с}$. Графічна залежність поліномної апроксимації даних наведена на рис. 3.12. Величина вірогідності апроксимації (R^2) = 0,7987.

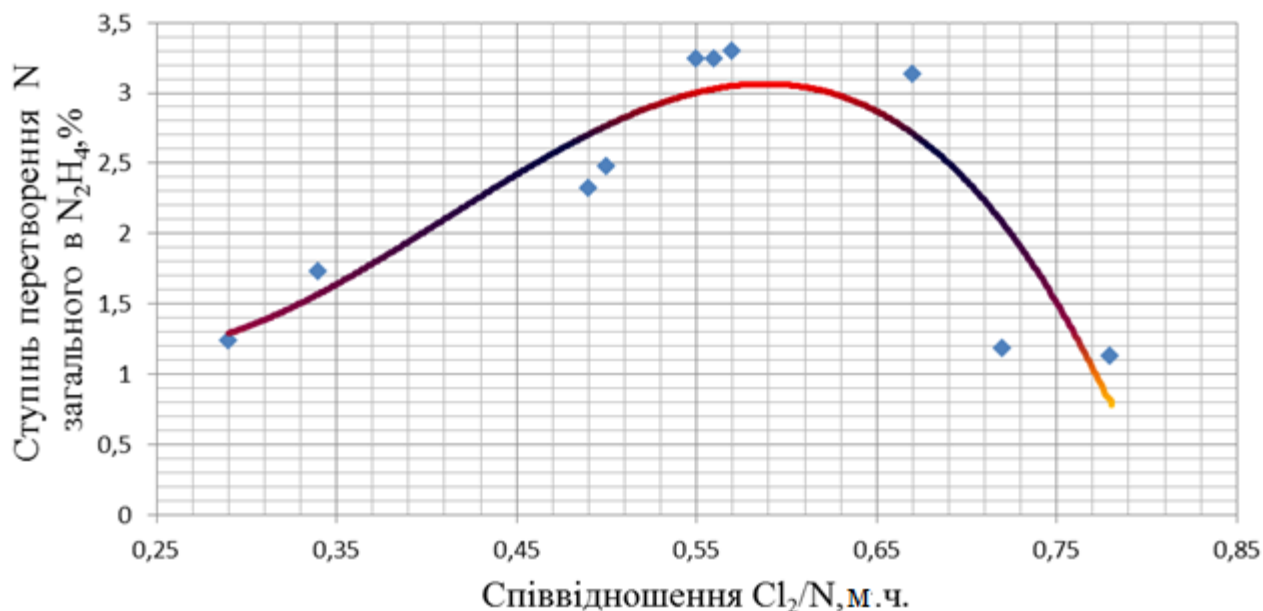


Рис. 3.12. Залежність СП N в N_2H_4 від співвідношення $NaClO$, в перерахунку на Cl_2 , до вмісту загального N в р.с., виражений у м.ч.

Математичне вираження функції поліномної апроксимації даних залежності виходу N_2H_4 стосовно до N загального ($Y_{3.9}$), вираженого у % в залежності від співвідношення Cl_2/N загального в р.с., вираженого у м.ч. ($x_{3.9}$) наведено нижче:

$$Y_{3.9} = -86,101 \cdot x_{3.9}^3 + 106,38 \cdot x_{3.9}^2 - 35,75 \cdot x_{3.9} + 4,8111. \quad (3.9)$$

Для встановлення оптимальних параметрів співвідношення проведено дослідження функції $Y_{3.9}(x_{3.9})$, вираженої рівнянням (3.9). Для цього задані наступні параметри: мінімум $x_{3.9} = 0$; максимум $x_{3.9} = 10$; кількість кроків наближення = 200. За даними параметрами рівняння (3.9) набуває вигляду:

$$Y'_{3.9}(x_{3.9}) = -86,101 \cdot 3 \cdot x_{3.9}^2 + 106,38 \cdot 2 \cdot x_{3.9} - 35,75. \quad (3.10)$$

Тоді: $Y'_{3.9} = 0$ при $x_{3.9} = 0,81$; $Y'_{3.9} = 1,17$ при $x_{3.9} = 0,23$; $Y'_{3.9} = 3,07$ при $x_{3.9} = 0,59$. Отже, оптимальне співвідношення Cl_2/N становить 0,59 в.ч.

Нами вперше проведено дослідження впливу швидкості потоку р.с., що надходить в ЕМРС N_2H_4 (v , cm^3/c) на масову концентрацію N_2H_4 в С-Р перед початком синтез ГС, виражену у %, при $t_{КСП} = 20^\circ C$ з вмістом масової концентрації желатину в КСП 0,1 %. Графічна залежність гіперболічної апроксимації даних наведена на рис. 3.13. Величина вірогідності апроксимації (R^2) = 0,6816. Низька величина вірогідності апроксимації пояснюється відсутністю приведення даних до спільного знаменника по значенню вмісту N загального в КСП. Концентрація N загального знаходилася в діапазоні 3,241÷4,228 % масових.

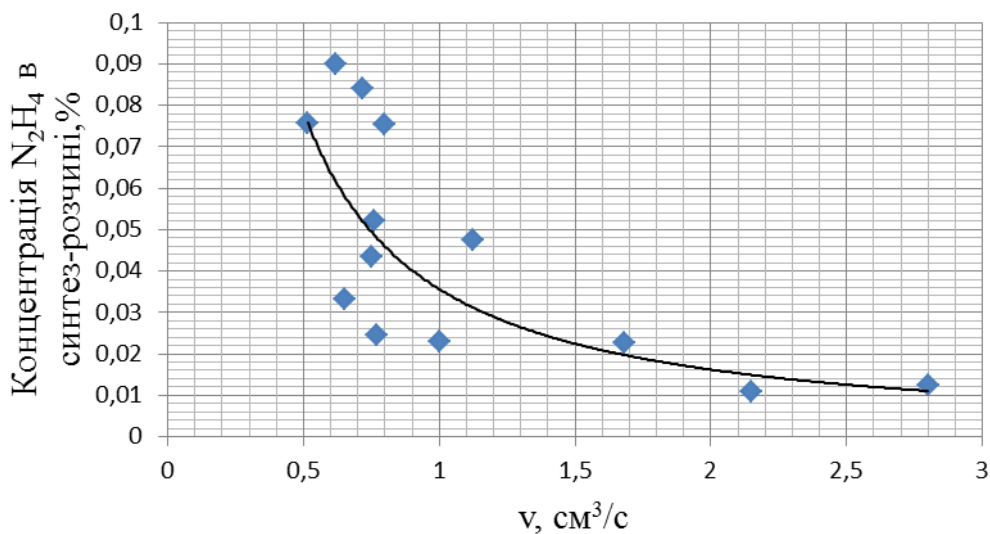


Рис. 3.13. Графічне вираження значення залежності концентрації новоутвореного N_2H_4 від швидкості руху потоку р. с. в лабораторний ЕМРС

Математичне вираження функції гіперболічної апроксимації даних залежності масової концентрації N_2H_4 , вираженої у % ($Y_{3.11}$) від v потоку р.с. ($x_{3.11}$), що надходить в лабораторний ЕМРС Г-с:

$$Y_{3.11} = 0,050351/x_{3.11} - 0,009719. \quad (3.11)$$

Для встановлення оптимальних параметрів залежності вмісту напівпродукту в С-Р після ЕМРС N_2H_4 від v потоку р.с., проведено дослідження функції $Y_{3.11}(x_{3.11})$, вираженої рівнянням (3.11). Для цього задані наступні параметри: мінімум $x_{3.11} = 0$; максимум $x_{3.11} = 10$; кількість кроків наближення $= 200$. За даними параметрами рівняння (3.11) набуває вигляду:

$$Y'_{3.11}(x_{3.11}) = (-0,050351)/x_{3.11}^2. \quad (3.12)$$

Тоді: $Y'_{3.11} = 0$ при $x_{3.11} = 5,18$. Екстремуми – відсутні. Дане дослідження доводить, що від швидкості потоку р.с. в ЕМРС концентрація новоутвореного Г-с майже не залежить. Дане явище пов'язано з саморегуляцією швидкості потоку С-Р з ЕМРС, тому що пара-газо-рідинна суміш транспортується шляхом внутрішнього ерліфту.

Отже, згідно проведеного регресійного аналізу отриманих експериментально даних конверсії N-вмісних сполук в Г-с, встановлено оптимальні параметри синтезу напівпродукту в лабораторному ЕМРС N_2H_4 . Оптимальне співвідношення $Cl_2/N = 0,59/1$; оптимальна початкова t КСП $= 35,57$ °C; v р. с., що надходить в ЕМРС не впливає на процес синтезу напівпродукту, бо процес є саморегульований.

Висновки до розділу 3

1. Проведено дослідження основної сировини для синтезу Г-с (КСП): визначені значення зміни масової концентрації показників якості КСП; проведено аналіз КСП на вміст Fe, Cu, Ni, Cr в залежності від часу роботи агрегату синтезу карбаміду, в результаті якого встановлено наявність корозійних процесів, які призводять до збільшення вмісту металів в період простою агрегату синтезу карбаміду.

2. Проведена порівняльна характеристика вмісту Fe, Cu, Ni, Cr в КСП та дистильованій, питній та знесоленій воді. Встановлено, КСП має значно нижчу концентрацію металів, які прискорюють розкладання N_2H_4 , та реакцію окислення O_2 (чи $O^\cdot$) N_2H_4 до N_2 , NH_3 , H_2O . На основі отриманих даних, аргументована відсутність потреби моделювання КСП для проведення лабораторних досліджень конверсії N- вмісних стоків в $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$.

3. Вперше проведено конверсію N-вмісних сполук КСП в N_2H_4 з використанням лабораторної установки конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС за $P = 1$ атм, $t \geq 100$ °C за результатами якої встановлено: синтез N_2H_4 з суміші низько концентрованих N-вмісних сполук КСП є можливим; процеси деструкції амідного та амонійного N КСП можна замінити реутилізацією; експериментально отриманий максимальний СП N загального в N_2H_4 становить $\sim 0,7$ %. Проведено дослідження фізико-хімічних параметрів процесу синтезу Г-с в результаті якого:

3.1 Виведена математична залежність значення СП N в N_2H_4 від часу перебування р.с. в реакторі синтезу Г-с, за умови співвідношення $NaOCl/N = 0,35/1$ в.ч. Встановлено оптимальний час перебування р.с. в реакторі синтезу Г-с, який склав 50 хвилин, при початковій t р.с. 25 ± 5 °C і t води у водяній бані ≥ 100 °C.

3.2 Виведена математична залежність значення СП N в N_2H_4 від співвідношення $NaOCl/N$. Встановлено оптимальне співвідношення $NaOCl/N = 0,7$ в.ч..

3.3 Проведено математичну інтеграцію методом Гауса-Зейделя даних експериментальних досліджень процесу синтезу Г-с за результатами якої встановлено, що максимальний СП N в $N_2H_4 = 0,73$ %. Даний показник є занадто низьким, тому, з урахуванням витраченої енергії, процес синтезу ГС є економічно нерентабельний.

3.4 Підтверджено експериментально лінійний характер зміни значення масової концентрації ГС від концентрації Г-с в С-Р.

3. 5 Встановлено: фактична концентрація ГС, в середньому, на 15 % менше за теоретично-можливу; в процесі синтезу ГС втрачається $6 \div 18\%$ N_2H_4 .

4. В даному розділі наведені власні результати дослідження фізико-хімічних параметрів процесу синтезу Г-с в лабораторній установці синтезу N_2H_4 , що працює за $P = 22,7$ атм (2,3 МПа), $t = 160$ °С в результаті якого:

4.1 Критична масова концентрація желатину в КСП ~ 7 %. При досягненні даної концентрації желатину ведення процесу синтезу N_2H_4 стає внаслідок сильного спінення р.с..

4.2 Виходи Г-с відсутні внаслідок каталітичної дії матеріалу колони синтезу N_2H_4 та наявності (до 3 % об'ємних) O_2 в балоні з інертом (N_2), що прискорює процес окислення напівпродукту.

5. Після отримання від'ємних результатів проведено вивчення процесів адсорбції гідразину на поверхні металу в ході якого виявлено:

5.1 Можливість протікання процесів адсорбція N_2H_4 на Cu при відносно низьких температурах ~ 300 К з розкладанням гідразину в газоподібні продукти NH_3 , N_2 і H_2 . Найбільш стійкі адсорбційні структури напівпродуктів дегідрування на поверхні щодо гідразину є $N_2H_4 > N_2H_3 > N_2H_2 > N_2H$.

5.2 Реакція розкладання N_2H_4 та фрагменту N_2H_3 – екзотермічна.

5.3 Можливість протікання процесів адсорбція N_2H_4 на поверхнях металів 3d: Fe, Co, Ni, Zn з розщепленням зв'язків N–N.

5.4 Етапи дегідрування (розщеплення N–H) та азотування (N–N розщеплення) на Fe {211} мають енергії активації в діапазоні від 0,91 до 1,04 еВ, за винятком розриву зв'язку в NNH_2 (бар'єр 0,52 еВ) та NNH (бар'єр 0,55 еВ). Зворотні реакції гідрування (утворення N – H) і зв'язування Нітрогену (утворення N – N) мають енергії активації між 1,24 і 2,01 еВ і 2,33 і 4,46 еВ відповідно.

6. В роботі проведено дослідження фізико-хімічних параметрів процесу конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС з використанням власно сконструйованого лабораторного ЕМРС N_2H_4 , в результаті якого:

6.1 Визначена оптимальна початкова t КСП, яка становить 35,6 °С. Допустимою є діапазон температур 20÷55 °С. У всіх розглянутих у розділі 2 виробництвах карбаміду середня температура КСП, що надходить на деструкцію

становить $30 \div 50$ °C. Це означає, що в процесі конверсії N-вмісних сполук в ГС КСП не потрібно попередньо підігрівати чи охолоджувати, що мінімізує затрати на підготовку сировини.

6.2 Встановлено оптимальне співвідношення $Cl_2/N = 0,59$ в.ч..

6.3 Доведено, що від швидкості потоку р.с. в ЕМРС концентрація новоутвореного Г-с майже не залежить. Дане явище пов'язано з саморегуляцією швидкості потоку С-Р з ЕМРС, тому що пара-газо-рідинна суміш транспортується шляхом внутрішнього ерліфту.

7. Результати досліджень процесів конверсії амідного та амонійного N КСП в ГС дають підставу віднести дану розробку до концептуально нових ресурсощадних технологій, шляхом повторного використання вичерпних джерел енергії, та сформулювати новий підхід до процесів синтезу ГС.

РОЗДІЛ 4

РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ СТЕНДОВОЇ УСТАНОВКИ

4.1 Матеріал конструкції стендової установки

В процесі роботи лабораторної установки конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС з використанням електромагнітного мультимодового реактора синтезу N_2H_4 встановлено ряд недоліків конструктивного матеріалу – боросилікатного термостійкого скла (пірексу). Основний недолік – крихкість обладнання та негерметичність з'єднань. Крихкість обладнання унеможливорює проектування даної установки на напіввиробничі та виробничі масштаби. У зв'язку з використанням МХО, яке внесло свої корективи у конструктивне оформлення модельної установки, до матеріалу висувалося ряд вимог, основні з яких: інертність до всіх складових компонентів р.с. та С-Р, особливо новоутвореного N_2H_4 ; часткова еластичність, тобто матеріал має бути еластомером через те, що в процесі створюється вібрація; теплостійкість; ударостійкість (міцність), зносостійкість та здатність пропускати МХО.

Проаналізувавши дані вимоги було проведено лабораторні випробування зразків обраних нами матеріалі за методикою, описаною у розділі 2. Фторопласт-4 виявився найстійкішим із всіх випробуваних фторопластів (Фторопласт-2, Фторопласт-3, Фторопласт-40 та Фторопласт-42) [127–130]. Загалом, інертними до середовища виявилися всі досліджені матеріали. Як конструкційний матеріал для створення модельної установки синтезу ГС обрано фторопласт, а саме: Фторопласт-4. Фторопласт-4 – кристалічний полімер, з t плавлення кристалітів $327\text{ }^{\circ}\text{C}$. При $t \geq 327\text{ }^{\circ}\text{C}$ Фторопласта-4 стає повністю аморфним, абсолютно прозорим (при відсутності пористості), високоеластичним, але не тече. Температура експлуатації від $(-269)\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $260\text{ }^{\circ}\text{C}$. В діапазоні робочих t – непрозорий, має молочно-білий колір. Фторопласт-4 не розкладається під дією кислот, окиснювачів, лугів, органічних розчинників.

Фторопласт-4 не змочується водою. Водопоглинання за 24 години (і триваліший час) – нижче помилки зважування (0,00%). Міцність при розриві зразка: не менше 23 МПа. Руйнівна напруга при згині: 10,7–13,7 МПа. Руйнівна напруга при стискуванні: 11,8 МПа. Модуль пружності при статичному вигині при 20 °С: 460,9–833,6 МПа. Модуль пружності при розтягуванні: 410 МПа. Коефіцієнт теплопровідності: 0,25 Вт/м·К. Питома теплоємність: 1,04 кДж/кг·К.

4.2 Результати роботи модельної установки синтезу ГС з використанням ЕМРС N₂H₄-сирця

Вимір t синтезу Г-с проводився інфрачервоним пірометром (тепловізором), а саме тепловізором FLUKE-Ti-25. Обробка даних проводилася за допомогою програми обробки даних та побудови термографічних звітів SmartView 3.1.

Температура реакції синтезу напівпродукту на виході з реактора визначається розрахунковим методом, з урахуванням максимальної t стінки відвідної трубки за формулою (3.6). Алгоритм розрахунку розв'язання системи рівнянь описано в додатку Г. При встановленні залежності значення питомого теплового потоку від t стінки відвідної трубки враховано коефіцієнт теплопровідності Фторопласту-4 ($\lambda_{\text{ст}} = 0,25$ Вт/м·К), товщину стінки відвідної фторопластової трубки ($\delta_{\text{ст}} = 0,001$ м) та характерний лінійний розмір процесу тепловіддачі, що є параметричною функцією критичного радіуса судини, вираженого через основні фізичні властивості киплячого теплоносія, $l = 0.006$ м. Також врахована в'язкість С-Р. Виведена залежність значення питомого теплового потоку від t стінки відвідної трубки з урахуванням в'язкості ρ , ν , $\rho \cdot \nu$ та критеріїв Рейнольдса, Прандтля та безрозмірного критерію подібності Нусельта представлена на рис. 4.1.

Для полегшення розрахунків проведена математична апроксимація даних залежності значення питомого теплового потоку від t фторопластової відвідної трубки (рис. 4.1), представлена рівнянням (4.1).

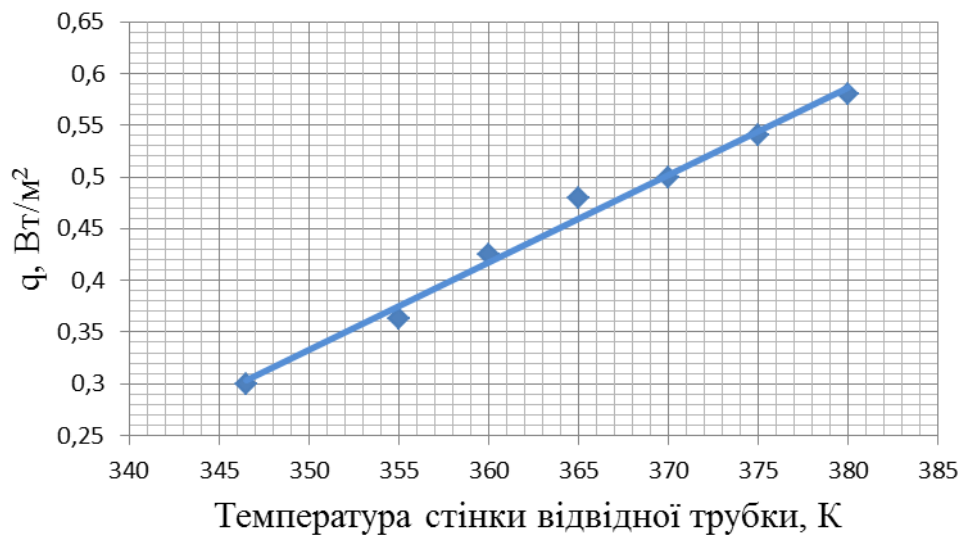


Рис. 4.1. Графічне вираження значень залежності питомого теплового потоку від температури фторопластової відвідної трубки

$$q^1 = 0,0090476 \cdot T_{\text{стінки}}^1 - 2.8202381, \quad (4.1)$$

де q^1 – значення питомого теплового потоку для стендової установки синтезу ГС, Вт/м²;

$T_{\text{стінки}}^1$ – температура стінки відвідної трубки, визначена за допомогою тепловізора FLUKE-Ti-25, K.

Для суміші, утвореної в результаті синтезу N_2H_4 з КСП, у роботі [149] встановлено залежність розкладання N_2H_4 в атмосфері від τ контакту С-Р з повітрям (рис. 4.2) Такі параметри, як: початкова t вхідної сировини; концентрація амідного та амонійного N, CO_2 , домішок в КСП, а також мольне співвідношення усіх компонентів під час проведення даної серії дослідів було стабілізовано. Параметри відбору проби для визначення кількісного вмісту синтезованого N_2H_4 : зниження t С-Р в реакторі синтезу ГС до $20 \pm 2^\circ C$; $P = 1$ атм.

Після розгерметизації установки синтезу ГС, τ контактування реакційної суміші з повітрям приймалося за фактичну 0,1 секунди.

Проведено математичний аналіз результатів дослідження для виведення експоненціальної функції залежності концентрації N_2H_4 в суміші після синтезу зі збірника N_2H_4 від τ контакту С-Р з повітрям за $t = 20 \pm 2$; $P = 1$ атм:

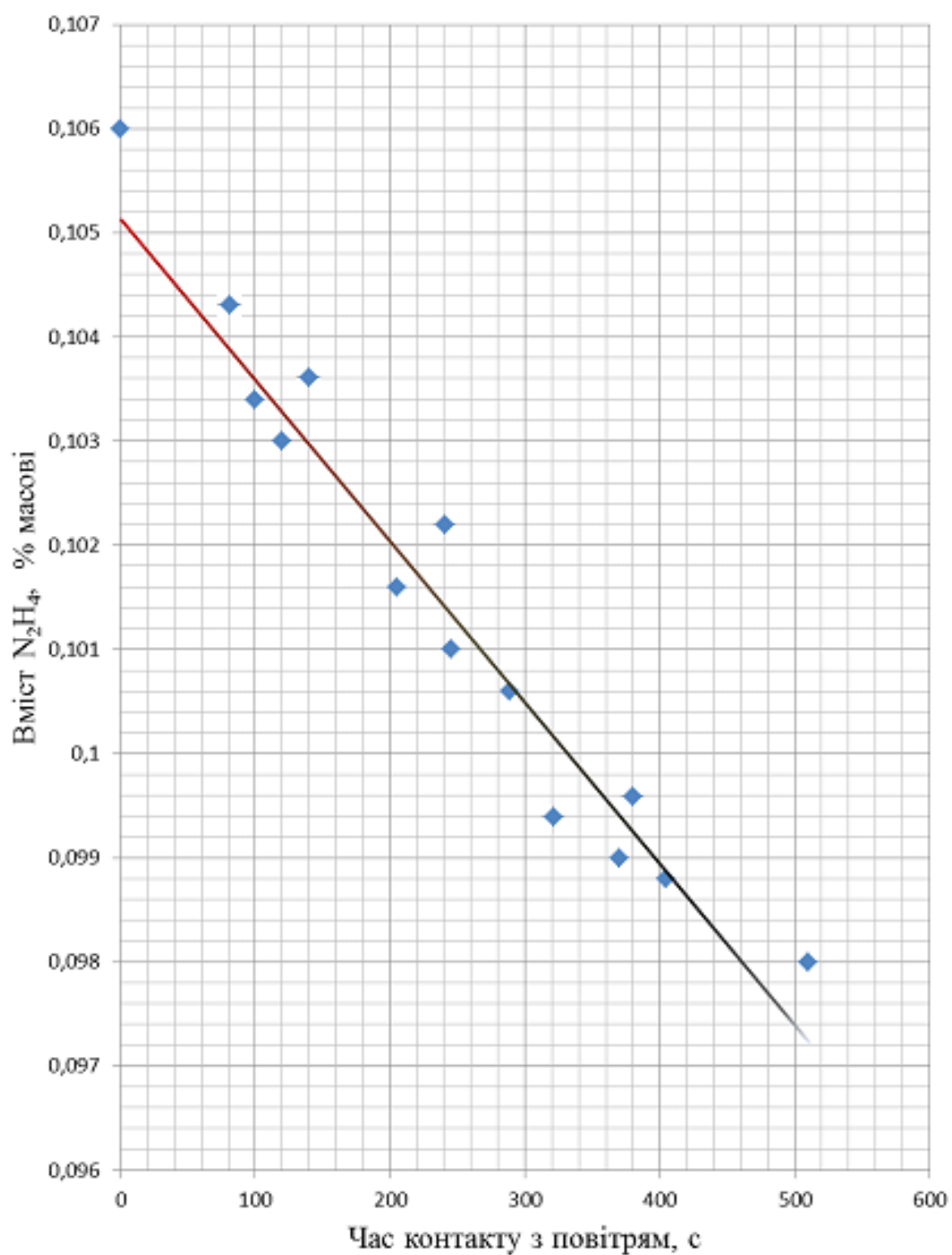


Рис. 4.2. Графічне вираження значення залежності окиснення новоутвореного N_2H_4 киснем повітря від часу контакту С-Р з повітрям

$$C_{N_2H_4} = 0,1053 \cdot e^{-2E-0,4\tau}, \quad (4.2)$$

де $C_{N_2H_4}$ – значення масової концентрації N_2H_4 в розчині після синтезу останнього, що окислюється на повітрі за нормальних умов, %;

τ – час контактування N_2H_4 , який міститься в реакційній суміші з повітрям за нормальних умов, секунди.

За даними математичного аналізу результатів дослідження залежності окиснення новоутвореного N_2H_4 в С-Р киснем повітря від τ контакту С-Р з повітрям, зроблено наступний висновок: новоутворений N_2H_4 в розчині зі збірника N_2H_4 , водневий показник (рН) якого становить $10,5(\pm 0,1)$, за умови контактування з повітрям дуже швидко окислюється. Ступінь окислення за перші 2 хвилини в середньому становить 2,5% в 1 хвилину, далі знижується до 1% у хвилину, що за даних концентрацій новоутвореного N_2H_4 – недопустимо, бо можна суттєво знизити загальний ступінь перетворення N в N_2H_4 .

Основна сировина – КСП зі збірника аміачної води, позиції V – 703. В таблиці 4.1 вказаний якісний та кількісний склад КСП (максимум та мінімум). В процесі конверсії N-вмісних сполук КСП використано додаткову сировину. Показники якості сировинної бази наведено в таблиці 4.2.

Вперше проведено визначення залежності вмісту $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ від кількості H_2SO_4 , для встановлення оптимальної кількості кислоти [131]. У всіх випадках масова концентрація N загального = 2,821 %; t КСП = 18 °C; вміст желатину в р.с. до 0,061 %; t (NaClO + NaOH) = 18 °C; концентрація H_2SO_4 = 93,1 %; співвідношенням NaClO (в перерахунку на Cl_2) щодо N загального = 0,34/1.) Дані для встановлення залежності виходу представлена в таблиці 4.3.

За даними таблиці 4.3 проведено визначення залежності виходу $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ від кількості H_2SO_4 , для встановлення оптимальної кількості H_2SO_4 (рис. 4.3). Величина вірогідності апроксимації становить $(R^2) = 0,9749$.

Таблиця 4.1

**Вихідні дані якісного та кількісного аналізу стічної води виробництва
карбаміду до стадії десорбції та гідролізу**

Найменування показника	Значення діапазону концентрації	Густина, г/см ³	Водневий показник рН
CO(NH ₂) ₂ , %	0,92 – 1,7	1,006 - 1,014	10,0 - 10,3
C ₂ H ₅ N ₃ O ₂ , %	0,01 – 0,03		
NH ₃ , %	1,5 – 4,36		
CO ₂ , %	1,2 – 2,6		
H ₂ O, %	92,59		
Завислі речовини, мг/дм ³	відсутні		
Cl ⁻ , мг/дм ³	відсутні		
SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	відсутні		
PO ₄ ³⁻ , мг/дм ³	відсутні		
Cu, мг/дм ³	< 0,006 (факт. до 0,0031)		
Cr, мг/дм ³	< 0,006 (факт. до 0,0004)		
Ni, мг/дм ³	< 0,006 (факт. до 0,0005)		
Fe, мг/дм ³	0,007 – 0,01		

Таблиця 4.2

**Показники якості сировини, використаної в процесі конверсії N-
вмісних сполук КСП в $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ в процесі апробації модельної установки**

Найменування компоненту реакційної суміші	Найменування компоненту	Значення градієнта концентрації	Густина, г/см ³	Примітка
Гіпохлорит натрію	NaOCl,%	8,34 -16,7	1,260 - 1,263	Нестійка сполука. Вимушене розкладання поволі відбувається навіть за нормальних умов.
	NaOH,%	0,9 – 1,1		
	H ₂ O,%	90,76 – 82,2		
Гідроксид натрію хч	NaOH,%	98,5	-	-
	H ₂ O,%	1,5		
Сірчана кислота концентрована хч	H ₂ SO ₄	93,1	1,829	-
	H ₂ O	6,9		
Желатин харчовий, (розчин)	Желатин	10	-	-
	H ₂ O,%	90		

Таблиця 4.3

Результати дослідження процесу синтезу N_2H_4 -сирця на модельній установці для встановлення залежності співвідношення вмісту $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ від концентрації вільної H_2SO_4 в процесі синтезу

Вміст H_2SO_4 , $cm^3/100cm^3$ р.с.	5	10	13	18	25
Маса $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, г з 100 cm^3 КСП	0	0,08	0,13	0,16	0,29
Концентрація вільної H_2SO_4 в реакційній суміші	4,9	9,3	11,7	15,5	20,3

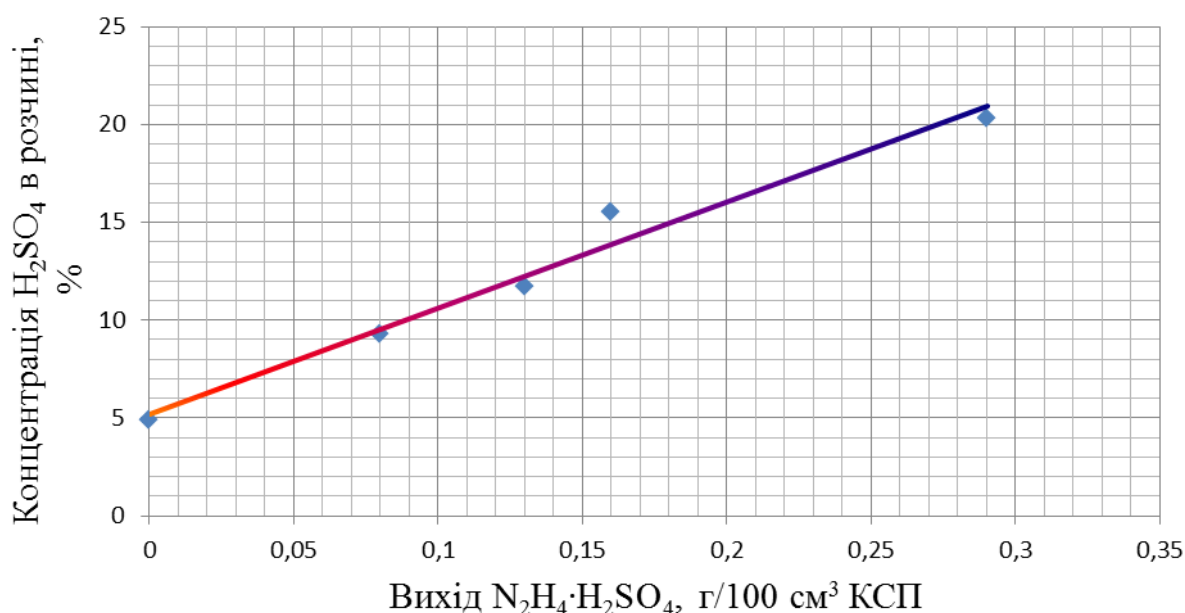


Рис. 4.3. Графічне вираження лінійної залежності отриманої маси ГС з 100 cm^3 КСП від концентрації H_2SO_4 в синтез-розчині

Математичне вираження лінійної апроксимації даних залежності виходу $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ ($x_{4.3}$) з 100 cm^3 КСП від вмісту вільної H_2SO_4 ($Y_{4.3}$) наведено нижче:

$$Y_{4.3} = 54,22 \cdot x_{4.3} + 5,183. \quad (4.3)$$

Отже, оптимальна концентрація H_2SO_4 в С-Р, що дає змогу повній мірі зв'язати новоутворений N_2H_4 в більш стійку та малорозчинну сіль – $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ встановлена на рівні 25÷30 %.

У зв'язку з низьким вмістом металів в КСП було досліджено вплив желатину на вихід N_2H_4 . У своїх роботах Рашиг [38] та Хофман [61] експериментально підтвердили збільшення виходу N_2H_4 за умови введення желатину в р.с., окремо для кожного методу синтезу. При використанні нового способу синтезу гідразину з водного розчину амідного та амонійного N за наявності розчиненого CO_2 , було проведено дослідження впливу желатину на процес синтезу Г-с з N-вмісних КСП [131]. Співвідношення $\text{Cl}_2/\text{N} = 0,49/1$ в.ч.. Для проведення даних досліджень термостатовано $t(\text{NaClO} + \text{NaOH})$, яка = $(-10)^\circ\text{C}$ та $t \text{ КСП} = 20^\circ\text{C}$. В даній серії дослідів вміст N загального склав 3,968 % масових. Результати експерименту представлено в таблиці 4.4.

Таблиця 4.4

Порівняльна таблиця ефективності введення інгібітору процесів протікання побічних реакцій (желатину) для установки синтезу ГС з використанням фторопластового ЕМРС N_2H_4

Вміст желатину в КСП, %	0,05	0,1		0		
ν р. с., cm^3/c	0,73	0,89	1,07	0,78	0,87	1,00
Фактичний вміст N_2H_4 в С-Р, встановлений експ., %	0,074	0,056	0,045	0,106	0,101	0,088

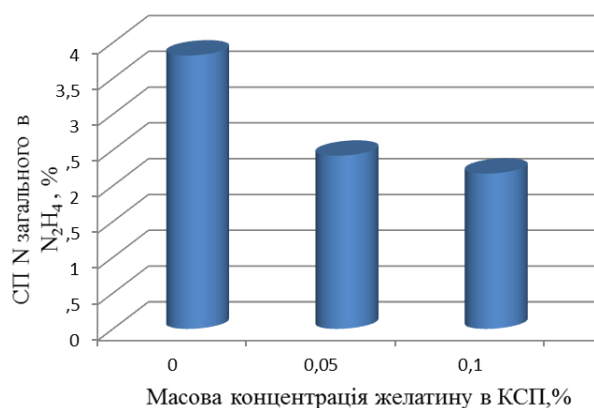
В таблиці 4.5 представлена математична обробка даних таблиці 4.4 для встановлення виходу N_2H_4 від теоретичного з N загального в КСП ($\text{C}_{(\text{N в КСП})}$ 3,968 % мас.; при $\nu=1 \text{ cm}^3/\text{c}$; $\text{Cl}_2/\text{N} = 0,49$ в.ч.; $t \text{ КСП} = 20^\circ\text{C}$).

Таблиця 4.5

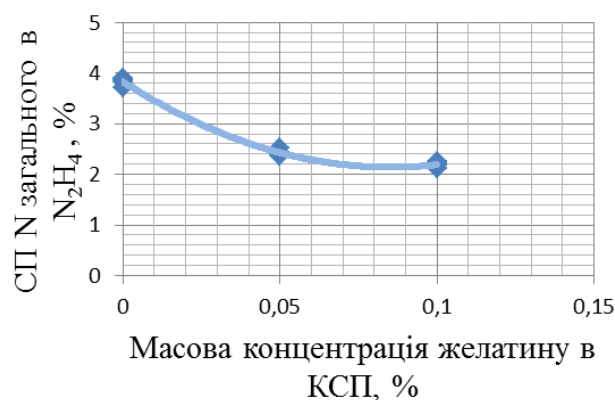
Показники виходу N_2H_4 від теоретичного з N загального в КСП в залежності від вмісту желатину в КСП

Вміст желатину в КСП, %	0	0,05	0,1
Середнє значення показника СП N загального в N_2H_4 , %	3,82	2,42	2,17

Побудована гістограма (рис. 4.4 (а)) та поліномна апроксимація значень (рис. 4.4 (б)) показника виходу N_2H_4 від теоретичного з N загального від вмісту желатину в КСП. Величина вірогідності апроксимації (R^2) = 0,9947.



а) гістограма



б) поліномна апроксимація

Рис. 4.4. Графічне вираження залежності СП N в гідразин від масової частини желатину в КСП

Математичне вираження функції поліномної апроксимації даних залежності встановленого виходу основного напівпродукту від теоретичного, вираженого у % ($Y_{4.4}$) від масової частини желатину в КСП вираженої у % ($x_{4.4}$), описано рівнянням (4.4):

$$Y_{4.4} = 232,47 \cdot x_{4.4}^2 - 39,63 \cdot x + 3,8283. \quad (4.4)$$

Для встановлення оптимальних параметрів залежності виходу N_2H_4 від масової частини желатину в КСП, проведено дослідження функції $Y_{4.4}(x_{4.4})$, вираженої рівнянням (4.4). Для цього задані наступні параметри: мінімум $x_{4.4} = 0$; максимум $x_{4.4} = 10$; кількість кроків наближення = 500; точність (десяткові знаки) = 3. За даними параметрами рівняння (4.4) набуває вигляду:

$$Y'_{4,4}(x_{4,4}) = 232,47 \cdot 2 \cdot x_{4,4} - 39,63. \quad (4.5)$$

Тоді: Нулі функції – відсутні. Екстремуми – $Y'_{4,4} = 2,139$ при $x_{4,4} = 0,085$; максимуми – відсутні.

Незважаючи на те, що желатин має амфотерний характер, завдяки наявності в желатині кислих (карбоксильних) і основних (аміно) груп, в результаті досліджень процесів синтезу N_2H_4 з КСП (табл. 4.4) встановлено, що його присутність знижує вихід N_2H_4 . При стабілізації змінних параметрів синтезу, встановлено, що вихід гідразину знижується на 37÷57 % при вмісті в КСП желатину від 0,05 до 0,1% масового, що, за даних концентрацій основних компонентів суміші, є неприйнятним [131].

В даному випадку желатин виконує роль інгібітору процесу, чим знижує вихід готового продукту. Проведено низку дослідів синтезу напівпродукту в фторопластовому ЕМРС з КСП без використання желатину. Деякі репрезентативні результати наведено в таблиці 4.6.

Нами була виведена залежність СП N в N_2H_4 від швидкості потоку реакційної суміші. Проведення досліджень відбувалося за наступних умов: вміст N загального склав 4,256 %; желатин – відсутній; початкова t КСП = 42 °C; t (NaClO + NaOH) = (–10) °C; Cl_2 / N загального = 0,471 в.ч.. Результати досліджень приведені в таблиці 4.7.

Таблиця 4.7

Результати дослідження процесу синтезу Г-с на модельній установці для встановлення залежності СП N в N_2H_4 від швидкості потоку р.с. в ЕМРС N_2H_4

v р.с. в ЕМРС, см ³ /с	0,22	0,39	0,57	0,76	1,6	1,9	2,3	5,2	6,8	8,9
Фактичний вміст N_2H_4 в синтез- розчині, % мас	0,112	0,118	0,1065	0,1065	0,105	0,105	0,104	0,106	0,105	0,105

Таблиця 4.6

Результати дослідження процесу синтезу N_2H_4 -сирця на модельній установці без введення желатину, при $Cl_2/N = 0,58$ в.ч.

Вміст N амідного в КСП, % мас.	Вміст N амонійного в КСП, % мас.	Вміст N загального в КСП, % мас.	Початкова t КСП, °C	Початкова t розчину (NaOCl + NaOH), °C	v реакційної суміші, см ³ /с	Масова концентрація N_2H_4 , встановлена експериментально, % мас.	СП N в N_2H_4 (при v р. с. = 1 см ³ /с), %
0,675	3,261	3,936	20	-10	0,78	0,106	4,26
			22	-8	0,87	0,097	4,27
			22	-8	1,00	0,082	4,17
			20	-9	0,96	0,085	4,19
0,699	3,558	4,257	19	-8	0,94	0,085	3,75
			20	-8	0,81	0,105	3,99
			20	-10	0,70	0,120	3,94
0,699	3,557	4,256	22	-8	0,95	0,088	3,95
0,755	3,591	4,346	21	-9	0,57	0,152	3,96
			21	-10	0,57	0,156	4,14
			21	-9	0,52	0,174	4,18
			20	-8	0,58	0,155	4,05
			20	-3	0,78	0,111	3,95
			21	-6	1,06	0,080	3,93

Проведено регресійний аналіз даних таблиці 4.4 (рис. 4.5) для побудови логарифмічної апроксимації даних залежності СП N в N_2H_4 від швидкості потоку реакційної суміші в ЕМРС N_2H_4 . Величина вірогідності апроксимації (R^2) = 0,4626.

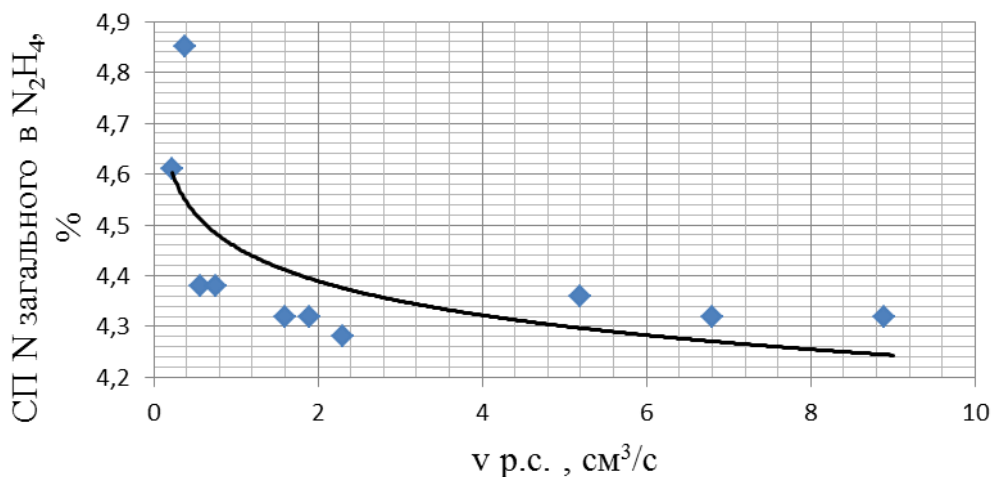


Рис. 4.5. Графік логарифмічної апроксимації даних залежності СП N в N_2H_4 від швидкості потоку реакційної суміші

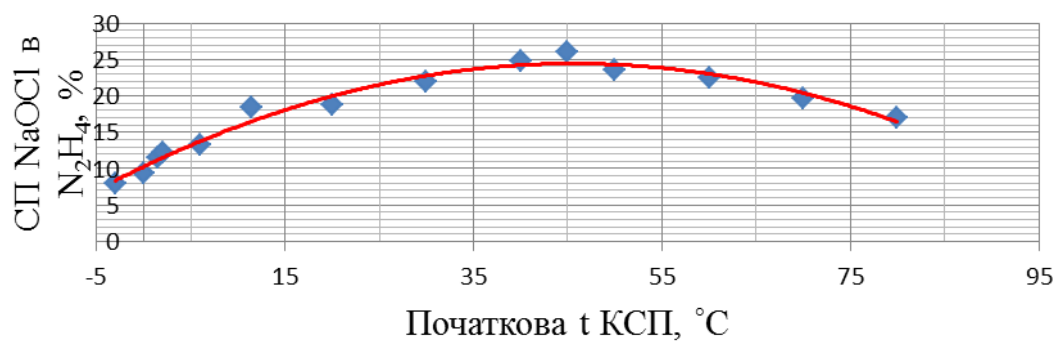
Виведено логарифмічну залежність даних значення СП N в N_2H_4 ($Y_{4,6}$) від швидкості потоку реакційної суміші ($x_{4,6}$), що надходить в ЕМРС Г-с. Рівняння апроксимації має вигляд:

$$Y_{4,6} = -0,0969424 \cdot \ln(x_{4,6}) + 4,4566945. \quad (4.6)$$

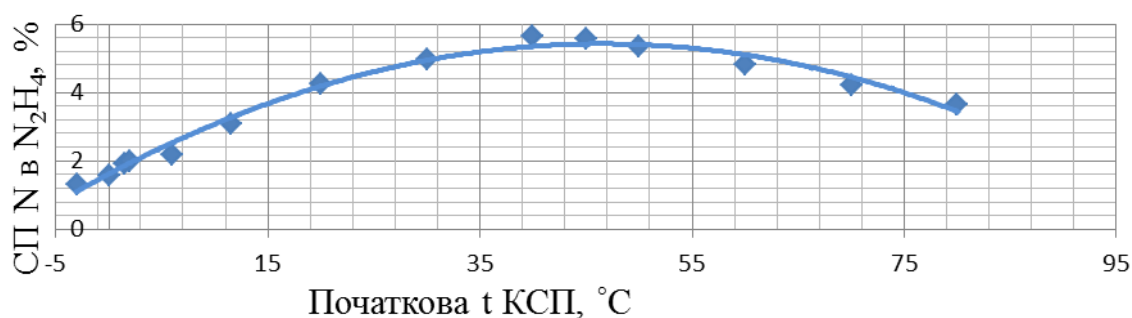
Після дослідження функції $Y_{4,6}(x_{4,6})$ в заданому діапазоні швидкості потоку (0,1÷10), кількість кроків наближення = 200, встановлено: рівняння (4.6) не має нулів функції та екстремумів. Дане явище пояснюється саморегуляцією швидкості потоку С-Р, внаслідок створення внутрішнього ерліфта та хаотичністю розподілення МХО в ЕМРС N_2H_4 . Нами експериментально встановлено: максимальна v С-Р з ЕМРС = $2 \text{ cm}^3/\text{с}$.

Результати експериментів, що дають можливість встановити залежність СП N в N_2H_4 від t КСП з урахуванням швидкості потоку р.с. в реактор синтезу N_2H_4 наведені в таблиці 4.8.

З урахуванням даних таблиці 4.8, виведено графічну залежність СП N в N_2H_4 (основного напівпродукту) від початкової t КСП (рис. 4.6(а,б)) [131]. Величина вірогідності поліномної апроксимації (R^2) для рис. 4.6(а) = 0,9722; для рис. 4.6 (б) (R^2) = 0,9845.



а



б

Рис. 4.6. Графічне вираження залежності СП NaClO в N_2H_4 (а) та СП N загального в N_2H_4 (б) від початкової t КСП

Математичне вираження функції поліномної апроксимації даних залежності СП NaClO в N_2H_4 ($Y_{4.7}$) (рівняння (4.7)) та СП N загального в N_2H_4 ($Y_{4.8}$) (рівняння (4.8)) від t КСП ($x_{4.7}$) має вигляд:

$$Y_{4.7} = -0,0068 \cdot x_{4.7}^2 + 0,6201 \cdot x_{4.7} + 10,28; \quad (4.7)$$

$$Y_{4.8} = -0,0018 \cdot x_{4.7}^2 + 0,1637 \cdot x_{4.7} + 1,6181. \quad (4.8)$$

Таблиця 4.8

Результати досліджень проведених на модельній установці без введення желатину, спрямованих на встановлення залежності виходу напівпродукту (N_2H_4) від t КСП, при $Cl_2/N = 0,49$ в.ч.

Вміст N амідного в КСП, % мас.	Вміст N амонійного КСП, %мас.	Вміст N загального КСП, %мас.	t КСП до початку синтезу N_2H_4 , °C	в реакційної суміші, cm^3/c	Фактичний вміст N_2H_4 , встановлений експериментально, % мас.	СП N в N_2H_4 (при v р. с. = $1\ cm^3/c$; C(N заг.) = 4,257), %	СП NaOCl в N_2H_4 (при v р. с. = $1\ cm^3/c$; C(N заг.) = 4,257), %
0,7546	3,591	4,345 6	-3	0,57	0,050	1,32	8,00
			0	0,57	0,060	1,58	9,38
			1,5	0,52	0,080	1,93	11,59
			2,0	0,58	0,075	1,98	12,13
			6,0	0,78	0,062	2,18	13,24
			11,5	1,06	0,063	3,10	18,48
0,675	3,261	3,936	20	0,78	0,106	4,26	18,78
			30	0,87	0,113	4,98	21,91
			40	1,00	0,111	5,64	24,82
0,699	3,557	4,256	45	0,95	0,125	5,59	26,03
0,675	3,261	3,936	50	0,96	0,111	5,36	23,48
0,6987	3,558	4,257	60	0,94	0,109	4,83	22,53
			70	0,81	0,111	4,22	19,69
			80	0,70	0,111	3,66	17,06

Для встановлення оптимальної t КСП ($x_{4.7}$) проведено дослідження функцій $Y_{4.7}(x_{4.7})$ та $Y_{4.8}(x_{4.7})$, виражених рівняннями (4.7) та (4.8) відповідно. Для цього задані наступні параметри: мінімум $x_{4.7} = (-5)$; максимум $x_{4.7} = 100$; кількість кроків наближення $= 200$. За даними параметрами рівняння (4.7) та (4.8) набувають вигляду, відповідно:

$$Y'_{4.7} = -0,0068 \cdot 2 \cdot x_{4.7} + 0,6201; \quad (4.9)$$

$$Y'_{4.8} = -0,0018 \cdot 2 \cdot x_{4.7} + 0,1637. \quad (4.10)$$

Тоді: нулі функції $Y'_{4.7}(x_{4.7})$ відсутні, для $Y'_{4.8} = 0 \%$, при $x_{4.7} = 99,94 \text{ } ^\circ\text{C}$; $Y'_{4.7} = 24,42 \%$, при $x_{4.7} = 45,6 \text{ } ^\circ\text{C}$; $Y'_{4.8} = 5,34 \%$, при $x_{4.7} = 45,47 \text{ } ^\circ\text{C}$. Отже, оптимальна початкова t КСП $= 45,5 \text{ } ^\circ\text{C}$. За умови сталого співвідношення $\text{Cl}_2/\text{N} = 0,49$ в.ч., $t(\text{NaOCl} + \text{NaOH}) = (-10) \text{ } ^\circ\text{C}$ та $v \text{ р.с.} = 1 \text{ см}^3/\text{с}$ СП NaOCl в $\text{N}_2\text{H}_4 = 24,4 \%$; СП N загального в $\text{N}_2\text{H}_4 = 5,3 \%$.

Після проведення 10 експериментів конверсії N -вмісних сполук КСП в ГС з дотриманням заданих параметрів за умови сталості масової концентрації N загально в КСП ($4,257 \%$), вміст напівпродукту в $\text{C-P} \sim 0,11 \%$, що відповідало виходу по готовому продукту на рівні $3,6 \div 4 \text{ г/дм}^3$ КСП.

Для визначення оптимального співвідношення компонентів в реакційній суміші проведено ряд експериментальних досліджень з різним співвідношенням NaClO , в перерахунку на Cl_2 , щодо загального N (вміст N загально в даному випадку приведено до концентрації N загально $4,248 \%$) в КСП до стадії десорбції та гідролізу (таблиця 4.9). Для проведення даних досліджень термостатовано $t(\text{NaClO} + \text{NaOH}) = (-10) \text{ } ^\circ\text{C}$, $t \text{ КСП} = 20 \text{ } ^\circ\text{C}$.

За даними таблиці 4.9 проведено регресійний аналіз СП N загального в N_2H_4 ($Y_{4.11}$) в залежності від співвідношення NaOCl в перерахунку на Cl_2 до N загального в КСП ($x_{4.11}$), вираженого у в.ч. (рис. 4.7). Величина вірогідності апроксимації (R^2) $= 0,9792$.

Таблиця 4.9

Результати дослідження процесу синтезу Г-с на модельній установці без введення желатину для встановлення залежності вмісту N_2H_4 в синтез-розчині від співвідношенням Cl_2/N загального

Відношення кількості в.ч. $Cl_2/1$ в.ч. N загального	0,29/1	0,49/1	0,50/1	0,55/1	0,57/1	0,67/1	0,78/1
Фактичний вміст N_2H_4 , встановлений експериментально, %	0,098	0,110	0,110	0,089	0,100	0,091	0,066
v р. с., cm^3/c	0,52	0,81	0,83	1,27	1,27	1,26	0,65
Коеф. приведення виходу N_2H_4 з урахуванням шв. потоку р.с.	1,92	1,23	1,20	0,79	0,78	0,79	1,54
Вміст N_2H_4 приведений до спільного знаменника з урахуванням шв. потоку р.с., %	0,051	0,090	0,092	0,113	0,128	0,115	0,043
Вміст N загального у КСП, %	4,248	4,248	4,256	4,256	4,248	4,248	4,256
Вміст N_2H_4 у С-Р, приведений до спільного знаменника з урахуванням шв. потоку р.с. та вмісту N загального у КСП, %	0,051	0,090	0,092	0,113	0,128	0,115	0,043
СП N загального в N_2H_4 , %	2,10	3,71	3,79	4,66	5,27	4,74	1,77

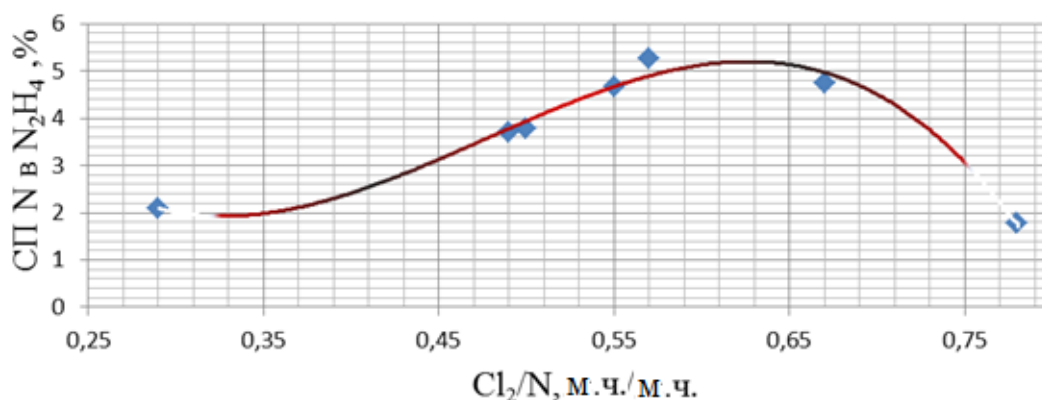


Рис. 4.7. Графічне вираження залежності значення СП N в N_2H_4 від співвідношення Cl_2/N

Рівняння апроксимації експериментально отриманих даних (4.11) має вигляд:

$$Y_{4.11} = -243,8 \cdot x_{4.11}^3 + 348,57 \cdot x_{4.11}^2 - 149,74 \cdot x_{4.11} + 22,14. \quad (4.11)$$

Після дослідження функції $Y_{4.11}(x_{4.11})$ в діапазоні співвідношення $Cl_2/N = 0,1 \div 2$ в.ч., кількість кроків наближення = 200, рівняння (4.11) набуває вигляду:

$$Y'_{4.11} = -243,8 \cdot 3 \cdot x_{4.11}^2 + 348,57 \cdot 2 \cdot x_{4.11} - 149,74. \quad (4.12)$$

Тоді: нульового значення функція $Y'_{4.11}(x_{4.11})$ набуває при співвідношенні 0,81 в.ч. Cl_2 / 1 в.ч. N; мінімальне значення $Y'_{4.11} = 1,92$ %, при $x_{4.11} = 0,33$ в.ч. Cl_2 / 1 в.ч. N; максимальне значення $Y'_{4.11} = 5,19$ %, при $x_{4.11} = 0,63$ в.ч. Cl_2 / 1 в.ч. N. Отже, оптимальне співвідношення в.ч. Cl_2 / 1 в.ч. N становить 0,63 в.ч..

Після встановлення оптимальних параметрів ведення процесу синтезу ГС з вторинної сировини (КСП) в таблиці 4.10 наведено середні дані серії синтезів ГС на модельній установці з використанням як свіжої, так і зворотної (фільтрату після відділення готового продукту) H_2SO_4 .

**Усереднені експериментальні дані процесу синтезу ГС з КСП
виробництва карбаміду на стендовій установці синтезу ГС з
використанням ЕМРС N_2H_4**

№	Параметри синтезу $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$	Значення
1	Вміст N загального у КСП, %	4,251
2	Густина КСП, г/см ³	1,007
3	Співвідношення Cl_2/N загального в р.с., в.ч.	0,60/1
4	В'язкість реакційної суміші до початку синтезу напівпродукту, м ² /с	1,8
5	t С-Р на виході з ЕМРС N_2H_4 , °С	93÷95
6	Максимальна t р.с. в реакторі синтезу ГС до початку синтезу, °С	22
7	t холодоагенту (води), що надходить в теплообмінники, °С	9
8	t H_2SO_4 в збірнику H_2SO_4 , °С	18
9	Температурний діапазон синтезу $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, °С: максимальна мінімальна	17 12
10	t H_2O в гідрозатворі–абсорбері, °С	18
11	t пари у вакуум-випарному апараті, °С	62÷75
12	τ дозрівання кристалів, год.	2
13	v р.с. в ЕМРС N_2H_4 -сирця, см ³ /с	~ 1
14	Концентрація вільної H_2SO_4 в С-Р після синтезу $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, %	24
15	Концентрація вільної H_2SO_4 у фільтраті після відділення готового продукту, %	60÷65

В процесі роботи стендової установки синтезу ГС з КСП проводився аналіз абсорбенту, що знаходиться в гідрозатворі–абсорбері. Усереднені експериментальні дані наведено в таблиці 4.11.

Таблиця 4.11

**Усереднені експериментальні дані аналізу абсорбенту з
гідрозатвора–абсорбера після синтезу $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$**

№	Параметри синтезу $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$	Значення
1	Вміст $CO(NH_2)_2$, мг/дм ³	< 2,5
2	Вміст NH_3 , мг/дм ³	< 0,2
3	Вміст хлоридів, в перерахунку на Cl^- , мг/дм ³	< 1
4	Вміст сульфатів, в перерахунку на SO_4^{2-} , мг/дм ³	< 1

Як показують результати експериментів, при конверсії зв'язаного N КСП в $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, з урахуванням параметрів оптимізації, початковий вихід готового продукту складає 5,3 кг з 1 м³ N-вмісної сировини. При повторному багаторазовому використанні фільтрату як джерела H_2SO_4 встановлено збільшення виходу кінцевого продукту до 6 кг з 1 м³, що пов'язано частковою розчинністю $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ у С-Р. При постійній роботі модельної установки синтезу ГС після вакуум-випарки на гарячому фільтрі відділяється 60,3 кг десятиводного сульфату натрію при перероблюванні 1 м³ вторинної сировини – середньодобові розрахункові показники. За умови пуску модельної установки та в перші 3 години роботи утворення десятиводного сульфату натрію не відбувається, далі поступово наростає його кількість. Представлені дані утворення побічного продукту розраховані з урахуванням експериментальних даних з умовною похибкою в 10 %. Нестабільність даних пояснюється зміною концентраційного вмісту вхідних речовин, а саме $NaClO$ та $NaOH$, що викликане концентраційними коливаннями вмісту N загального в КСП.

З урахуванням виробничої потужності агрегату синтезу з виробництва карбаміду на базі якого проводилося випробування роботи модельної

установки (330 000 т/рік), розрахована продуктивність агрегату синтезу ГС з КСП, яка становить $132 \div 150,7$ кг/год.

Для подальших розрахунків витрат електроенергії за допомогою багатофункціонального приладу вимірювання електромагнітних величин HEME ANALYST 2060 LEM визначена споживана потужність блоку синтезу $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, котра коливалася в межах $1,17 \div 1,24$ kW; Витрата електроенергії залежить від швидкості потоку за формулою (4.13):

$$W = P \cdot \tau, \text{кWhr}, \quad (4.13)$$

де P – споживана потужність блоку синтезу $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, kW;

τ – час роботи блоку синтезу $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ в годинах, Hr.

Максимальна продуктивність модельної установки синтезу ГС становить 0,9 кг/добу. Максимальне навантаження на установку за умови сталої швидкості потоку синтез-розчину $2 \text{ см}^3/\text{с}$ або $7,2 \text{ дм}^3/\text{годину}$.

Висновки до розділу 4

1. Проведено дослідження конструкційних матеріалів, що можуть бути використані в процесі конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС з використанням ЕМРС N_2H_4 . Як конструкційний матеріал для створення модельної установки синтезу ГС обрано фторопласт, а саме: Фторопласт-4 – кристалічний полімер, з t плавлення кристалітів 327°C , який добре пропускає МХО та інертний до р.с., С-Р та N_2H_4 , є еластомером та володіє достатньою міцністю.

2. Проведено дослідження визначення значення залежності окиснення новоутвореного N_2H_4 киснем повітря від часу контакту С-Р з повітрям у модельній установці синтезу ГС з використанням фторопластового мультимодового ЕМРС N_2H_4 . Встановлено: ступінь окислення за перші 2 хвилини в середньому становить 2,5% в 1 хвилину, далі знижується до 1% в хвилину, що за даних концентрацій новоутвореного N_2H_4 – недопустимо, так як можна суттєво знизити загальний ступінь перетворення N загального в N_2H_4 .

3. В роботі проведено дослідження фізико-хімічних параметрів процесу конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС у модельній установці синтезу ГС з використанням фторопластового мультимодового ЕМРС N_2H_4 , в результаті якого:

3.1 Встановлена оптимальна концентрація H_2SO_4 в С-Р, що дає змогу повній мірі зв'язати новоутворений N_2H_4 в більш стійку та малорозчинну сіль – $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ на рівні 25÷30 %.

3.2 З'ясовано, що вихід гідразину знижується на 37÷57 % при вмісті в КСП желатину від 0,05 до 0,1% масового.

3.3 Підтверджено, що від швидкості потоку р.с. в ЕМРС концентрація новоутвореного Г-с майже не залежить. Експериментально встановлена максимальна v С-Р з ЕМРС = 2 cm^3/c .

3.4 Встановлена оптимальна початкова t КСП = 45,5 °С. При $Cl_2/N = 0,49$ в.ч., $t (NaOCl+NaOH) = (-10)$ °С та v р.с. = 1 cm^3/c максимальний вихід N_2H_4 : щодо $NaOCl = 24,4$ %; щодо N загального = 5,3 %.

3.5 Оптимальне співвідношення речовин в, що реагують в р.с. Cl_2/N загального в КСП становить 0,63 м.ч..

4. Проведено низку синтезів ГС з КСП на модельній установці періодичної дії з урахуванням параметрів оптимізації. Початковий вихід готового продукту склав 5,3 кг з 1 m^3 N-вмісної сировини. При повторному багаторазовому використанні фільтрату як джерела H_2SO_4 встановлено збільшення виходу кінцевого продукту до 6 кг з 1 m^3 . 5. В процесі постійної роботи модельної установки синтезу ГС після вакуум-випарки на фільтрі відділяється 60,3 кг $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ при переробленні 1 m^3 КСП, але в перші 3 години роботи утворення $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ не відбувається, далі поступово наростає його кількість.

5. З урахуванням виробничої потужності агрегату синтезу з виробництва карбаміду на базі якого проводилося випробування роботи модельної установки (330 000 т/рік), розрахована продуктивність агрегату синтезу ГС з КСП, яка становить 132÷150,7 кг/год.

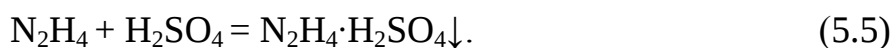
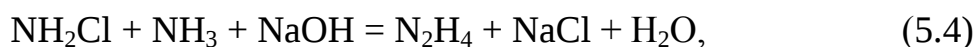
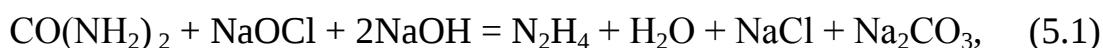
РОЗДІЛ 5

КОНВЕРСІЯ N-ВМІСНИХ СПОЛУК КСП В ГІДРАЗИН СУЛЬФАТ.

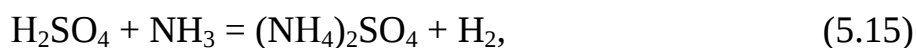
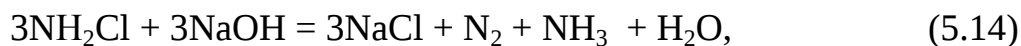
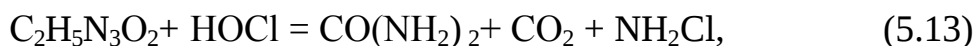
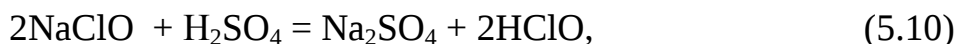
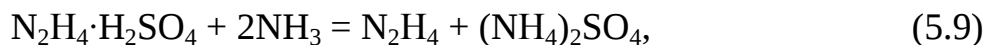
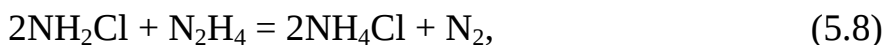
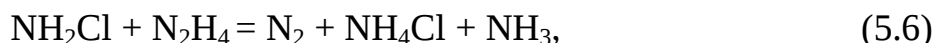
5.1 Механізм синтезу ГС з N-вмісних сполук КСП

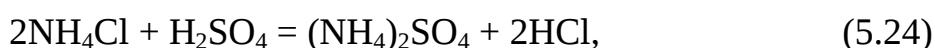
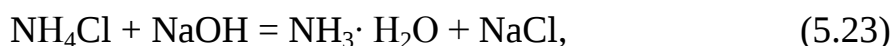
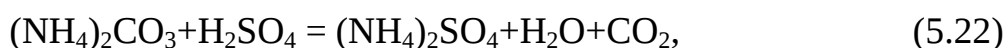
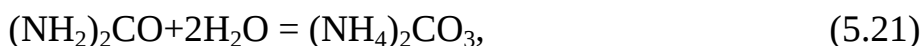
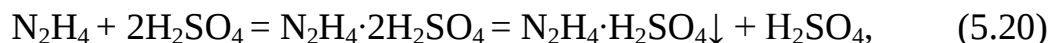
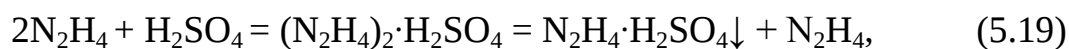
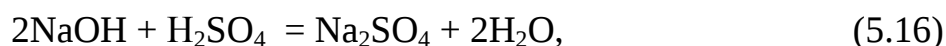
Процес синтезу N_2H_4 з суміші низько концентрованих розчинів амідного та амонійного N не розглядався іншими вченими. Всі рівняння реакцій було розділено на основні та побічні. В процесі експериментальних досліджень підтверджено проходження реакції синтезу N_2H_4 з $C_2H_5N_3O_2$ (рівняння (5.2)).

Основні хімічні реакції процесу синтезу Г-с (5.1–5.4) та ГС (5.5):



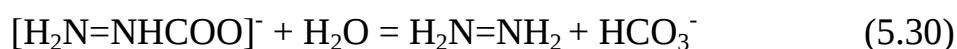
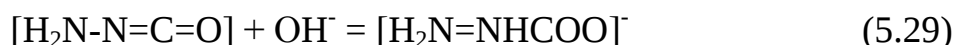
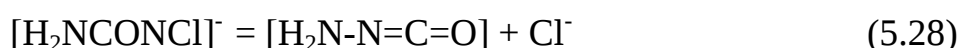
Побічні реакції синтезу N_2H_4 та ГС:





Проведена систематизація загальновідомих рівнянь реакцій, для встановлення хімізму процесів сумісного синтезу N_2H_4 з суміші водних розчинів низькоконцентрованих сполук амідного та амонійного N.

Шестаков у своїх дослідженнях [61] процесу Хофмана запропонував такий механізм проходження стадій процесу синтезу N_2H_4 :



Вченими доведено, що проміжні стадії та продукти реакції залежать від pH середовища, співвідношень компонентів та інших факторів. Установлено, що в проміжних продуктах є зв'язаний азот-хлор (N–Cl). Внаслідок того, що $\text{H}_2\text{NCONHCl}$ є більш стійким, ніж NH_2Cl , виходи N_2H_4 з $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ вищі, ніж з NH_3 . В результаті синтезу Хофмана виходить розчин, що містить близько 2 % масових N_2H_4 [61].

Механізм проходження процесу синтезу N_2H_4 за методом Рашига описано рівняннями (5.3); (5.4) та (5.6) [38]. Після досліджень процесу Рашига підтверджено утворення NH_2Cl в процесі синтезу, тому даний механізм вважали істинним. Рашиг встановив вплив збільшення концентрації NH_3 на вихід N_2H_4 . Хлорамін у присутності невеликого надлишку NH_3 є нестійким і окислюється з утворенням N_2 . Але, при застосовуванні великого надлишку NH_3 за умови, що всі інші чинники залишаються постійними, вихід N_2H_4 помітно збільшується зі збільшенням молярних співвідношень між NH_3 та $NaOCl$. Крива має експоненціальний характер і показує, що при використанні великого надлишку NH_3 (понад 30 молів на 1 моль $NaOCl$) спостерігається лише незначне підвищення виходу [38].

Через те що процес синтезу N_2H_4 з суміші NH_3 , $CO(NH_2)_2$, $C_2H_5N_3O_2$ та в присутності CO_2 не розглядався іншими дослідниками, було розроблено 3 ймовірних механізми протікання основних реакцій синтезу N_2H_4 та алгоритм розрахунку кількості внесених компонентів.

Алгоритм розрахунку кількості вхідних компонентів синтез-розчину для синтезу Г-с з суміші амідного та амонійного N наведено в додатку Д. Створена програма розрахунку введення об'ємної та масової кількості компонентів в залежності від стехіометричного співвідношення компонентів у процесі синтезу N_2H_4 з використанням програм для опису алгоритмів і рішення математичних задач різної складності Mathcad 14 (додаток Д).

Для підтвердження наявності інтермедіатів та радикальної частини $O\cdot$, були визначені енергії систем, що реагують [131]. Таке порівняння є умовним, оскільки в розрахунках використані енергії часток що реагують у газовій фазі без урахування впливу розчинника, взаємного розташування реагентів, сольватації, однак, ми вважаємо, що таке порівняння дозволить вибрати оптимальний шлях реакції при наявності значних енергетичних відмінностей між системами.

Енергія хімічної частки розрахована методами квантової хімії в наближенні Борна-Оппенгеймера і є однією з характеристик стабільності

хімічної частинки. В цьому наближенні енергія хімічної частки (повна енергія – E_{too}) складається з: кінетичної енергії електронів (E_e^t); потенціальної енергії взаємодії електронів і ядер (E_{eN}^V); потенціальної енергії взаємодії електронів (E_{ee}^V); потенціальної енергії взаємодії атомних ядер (E_{NN}^V). Енергія хімічної частки визначається за формулою (5.31) [132–133].

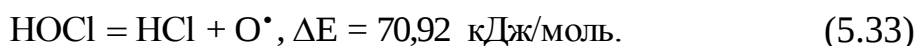
$$E_{too} = E_e^t + E_{eN}^V + E_{ee}^V + E_{NN}^V. \quad (5.31)$$

Розрахована різниця між енергіями продуктів та вихідних речовин (ΔE) трьох найбільш вірогідних механізмів перебігу реакцій синтезу N_2H_4 з N-вмісних сполук КСП з урахуванням низьких концентрацій речовин.

В таблиці 5.1 наведено значення E_{too} компонентів та інтермедіатів системи синтезу Г-с з N-вмісних сполук КСП розрахованого за допомогою програми Gaussian-2003(G03) при сталих $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ атм}$ (0,1МПа). Дані квантово-хімічних розрахунків основних станів системи наведено в таблиці 5.1.

Розрахунки ΔE для системи синтезу N_2H_4 з N-вмісних сполук КСП, виконані за допомогою програми Microsoft Office Excel 2010.

Розраховані енергії часток, які реагують у газовій фазі без урахування впливу розчинника, показують, що NaOCl спершу розкладається на хлорноватисту кислоту (5.32), яка у свою чергу розкладається на соляну кислоту та кисневий радикал (5.33).

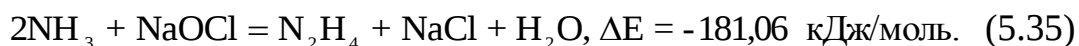
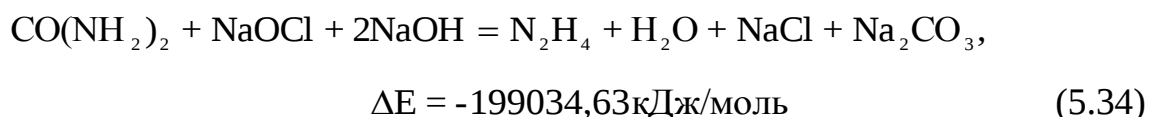


Скоріш за все, спершу протікатиме синтез N_2H_4 з $CO(NH_2)_2$ за реакцією (5.34), а потім з NH_3 – (5.35). Змінення енергії у реакції (5.33) менше, ніж у реакції (5.34), тому протікання реакції (5.33) є найбільш вірогідним.

Таблиця 5.1

**Дані квантово-хімічних розрахунків основних станів системи синтезу
N₂H₄ з N-вмісних сполук КСП**

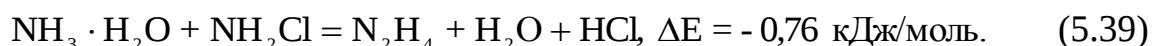
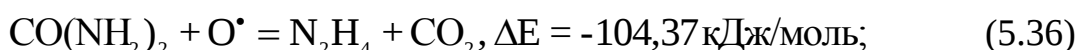
Заряд	Мультиплетність	Компонент чи інтермедіат	E, а.о.м.	E, кДж/моль
-1	1	Cl ⁻	-460,2747259	-1208451,18
0	1	HCl	-460,7979983	-1209825,03
0	1	HClO	-535,9522299	-1407142,45
0	1	N ₂	-109,5297794	-287570,408
0	1	N ₂ H ₄	-111,8690124	-293712,064
1	1	NH ₄ ⁺	-56,89458419	-149376,717
0	1	O ₂	-150,2660519	-394523,482
0	1	H ₂ O	-76,42257236	-200647,445
0	1	NH ₃	-56,5569853	-148490,351
-2	1	CO ₃	-263,6986759	-692340,808
0	1	CO(NH ₂) ₂	-225,2766424	-591463,768
0	1	Cl ₂	-920,3527392	-2416385,89
-1	2	O [·]	-75,12721775	-197246,491
0	1	N ₂ H ₄ ·H ₂ O	-111,8783511	-293736,583
0	1	NH ₃ ·H ₂ O	-56,56371541	-148508,021
0	1	NH ₂ Cl	-516,1097376	-1355045,99
0	1	CO ₂	-188,5746004	-495102,57
1	1	Na ⁺	-162,0812459	-425544,27
-1	1	ClO ⁻	-535,3833795	-1405648,93
-1	1	HCO ₃ ⁻	-264,4710142	-694368,582
0	1	CONH ₂ Cl	-629,5091354	-1652776,08
0	1	H ₂ O	-76,42257236	-200647,445
-1	1	OH ⁻	-75,7966809	-199004,167
0	1	(CO) ₂ (NH ₂) ₂ NH	-393,9816671	-1034398,77



Розроблено механізми протікання процесу конверсії N-вмісних сполук КСП в N_2H_4 . Дані розрахунки спрямовані на встановлення чи спростування теорії Шестакова про утворення хлоркарбаміду та пошук нових інтермедіатів процесу.

I варіант механізму проходження реакцій синтезу Г-с з суміші $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, NH_3 (у вигляді $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$, NaOCl :

Спершу протікають реакції (5.32) та (5.33). Далі:



II варіант механізму проходження реакцій:

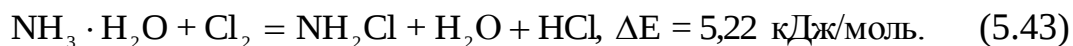
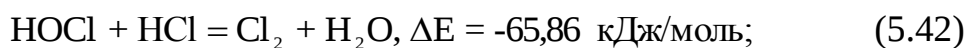
Спершу протікають реакції (5.32), (5.33) та (5.36). Також:



Далі, на нашу думку, синтез відбувається за реакціями (5.38) та (5.39).

III варіант механізму проходження реакцій:

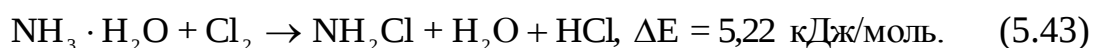
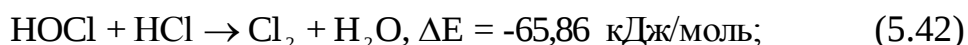
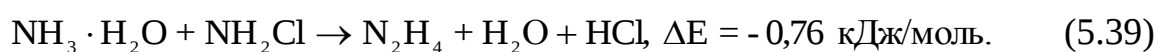
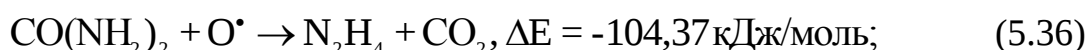
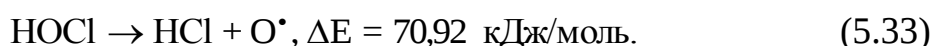
В даному варіанті ми припустили, що протікають реакції (5.32), (5.33), (5.36), (5.39), (5.40) та (5.41), а також:



Величину різниці сум енергії продуктів та вихідних речовин системи, тобто всіх реакцій механізму ($\sum \Delta E$), було обрано як визначальний фактор розвитку протікання процесів системи синтезу N_2H_4 з N-вмісних сполук КСП.

У роботі [131] встановлено значення $\sum \Delta E$ для механізму № I, яке становить 345852,214 кДж/моль; для механізму №II $\sum \Delta E = 345747,854$ кДж/моль; механізму III $\sum \Delta E = 0,204$ кДж/моль. За результатами розрахунків, встановлено, що з найбільшою ймовірністю будуть протікати реакції, що описані у III варіанті механізму проходження реакцій.

Не зважаючи на достатню умову ймовірності проходження синтезу Г-с з $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ та задовільну – з NH_3 , досягти 100 % виходів не вдається внаслідок сильної реакційної здатності новоутвореного N_2H_4 . Таким чином, нами вперше показано за допомогою квантово-хімічних розрахунків механізм проходження синтезу N_2H_4 з суміші амідного та амонійного N, який містить проміжні стадії з утворенням інтермедіатів та радикалу O $\cdot$:



Поява у механізмі комплексного синтезу N_2H_4 реакцій (5.33), (5.36), (5.41) призводить до прямого синтезу гідразину з $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ та до збільшення

концентрації NH_2Cl в р.с., що, в свою чергу, збільшує вихід N_2H_4 із NH_3 . Таким чином, спостерігається процес прискорення утворення кисневого радикала в декілька разів в результаті використання хвильових явищ в ЕМРС.

5.2 Шляхи оптимізації процесу синтезу гідразин-сирця

Проведено аналіз літературних даних, спрямований на визначення впливу різних каталізаторів на процес синтезу N_2H_4 за методами Рашига та Хофмана, а також інгібіторів реакцій (5.6 та 5.8) [38; 47; 61; 77], а також підтверджено пряму залежність збільшення виходу N_2H_4 від чистоти сировини та середовища для синтезу. Отже, використання КСП нівелює потребу підготовки середовища-розчинника (H_2O). В запропонованому нами процесі слід лише звертати увагу на якість інших компонентів синтез-розчину (NaOCl , NaOH та H_2SO_4).

Як уже було вказано раніше, інформації про процес конверсії суміші амідного та амонійного N в N_2H_4 окисленням сполук N NaOCl в літературі не виявлено. З урахуванням попередніх досліджень процесів синтезу N_2H_4 окремо за методами Рашига та Хофмана є доцільним використання інгібітору реакції розкладання N_2H_4 – желатину.

Після опрацювання нами всіх можливих шляхів оптимізації синтезу Г-с, розглянута можливість ведення процесу синтезу:

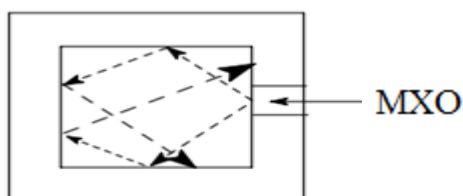
- а) за умови підвищеного тиску та температури ($t \sim 160^\circ\text{C}$; $P = 2\div 3$ МПа)
- б) в ЕМРС з використанням МХО як альтернативного джерела тепла та інтенсифікатора процесів синтезу.

5.2.1 Синтез під впливом МХО

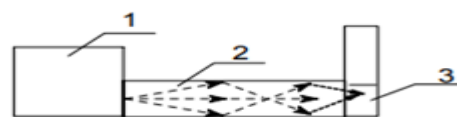
При використанні термічних способів нагріву характерною є передача тепла в об'єм через поверхню стінки апарату за допомогою теплопровідності та конвекції. Якщо теплопровідність синтез-розчинів низька, то нагрів відбувається дуже повільно, з локальним перегрівом поверхні. У разі впливу

МХО нагрів відбувається «зсередини» одночасно по всьому об'єму синтез-розчину внаслідок створення ефекту діелектричних втрат.

Електромагнітні установки з використанням МХО можуть являти собою систему з обмеженим і необмеженим об'ємом. Тип розподілу мікрохвильової енергії може бути мультимодовим чи мономодовим. Приклад розсіювання МХО у печах різної системи, зображено на рис. 5.1. При відображенні від стінок мультимодових печі в трьох напрямках генеруються стоячі стаціонарні хвилі, які називають модами. В камері печі з мультимодовою системою створюється від 3 до 6 таких мод, що забезпечують рівномірний обігрів об'єкту. Інтенсивність поля в печі з мультимодовою системою неоднакова тому існують «гарячі і холодні» зони. Ступінь нагріву зразка в різних точках камери може мати відчутні відмінності, особливо якщо зразок невеликих розмірів. В мономодових реакторах енергія через хвилевід надходить безпосередньо на оброблюваний об'єкт. Втрати енергії мінімальні при значно меншому енергоспоживанні в порівнянні з мультимодових системами. У хімічних мономодових реакторах МХО підводиться до основи реакційної судини у вигляді сфокусованого променя. Однак, мономодовий режим придатний для обробки тільки невеликих кількостей реагентів [134–140].



а) мультимодова система



1 магнетрон, 2 - хвилевід, 3 - об'єкт

б) мономодова система

Рис. 5.1. Типи розподілу мікрохвильової енергії

Для остаточного встановлення ефективності впровадження мікрохвильового реактора автором роботи [134] проведена порівняльна характеристика коефіцієнту корисної дії (ККД) установок мікрохвильового та термічного нагріву, що досліджувалися останнім часом (таблиця 5.2) для

зневоднення вуглеводнів, регенерації цеолітів, процесів сушки хімічних середовищ та випалу вапняку [134].

Остаточної відповіді на питання про те, чи існує нетермічний мікрохвильовий ефект не знайдено. Складність проведення кінетичних досліджень обумовлена недосконалістю застосовуваної мікрохвильової апаратури та засобів вимірювання, прийнятних до умов високочастотного електричного поля [134].

Таблиця 5.2

Порівняльна таблиця ефективності установок мікрохвильового та термічного нагріву [134]

Назва процесу	ККД реактора, %	
	мікрохвильового	термічного
Зневоднення вуглеводнів	9,1	4,5
Регенерація цеолітів	50	11
Сушка хімічних середовищ	81	54
Випал вапняку	64	40

Найбільш ймовірною причиною прискорення реакцій при мікрохвильовому синтезі у роботі [134] вважають перегрів розчинників та збільшення предекспоненціального множника в мікрохвильових реакціях.

Даних про збільшення швидкості реакцій, що протікають під дією МХО внаслідок підвищення енергії активації в мікрохвильовій системі в літературі не знайдено. Дослідження мікрохвильового окислення основних класів природних органічних сполук: цукрів, амінокислот, жирних кислот показало, що величини енергії активації мікрохвильових реакцій окиснення лежать в тому ж діапазоні, що і характерні для величин термічного окислення. Таким чином, на цьому етапі досліджень в мікрохвильовій хімії більшість дослідників прийшли до висновку, що МХО не впливає на перебіг реакцій, склад продуктів і енергію активації. І тільки велика частота і ефективність зіткнень молекул, що реагують при об'ємному тепловому ефекті і відсутності температурних градієнтів в

реакційній суміші є причинами прискорення реакцій у відкритій мікрохвильовій системі [134; 141; 142].

Процес мікрохвильового нагріву, починаючи з $t = 20 \pm 2$ °C, супроводжується розкладом молекул карбаміду з виділенням CO_2 із рідкої фази. Позитивним фактором є те, що газова фаза слугує для створення транспортної емульсії (рідина-газ) ерліфту, внаслідок чого відбувається самовільне переміщення С-Р з ЕМРС Г-с в реактор синтезу $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Для рідкої фази розглянута система рівнянь, які описують кінетику хімічних реакцій, що ініціюються електромагнітним нагрівом, яка являє собою рівняння теплопровідності (5.43) та рівняння Ареніуса (5.44) [143]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - m \rho Q \frac{\partial \eta}{\partial t} + P(x, t) \\ \frac{\partial \eta}{\partial t} = k_0 f(\eta) e^{\frac{W}{RT}}, \end{array} \right. \quad (5.43)$$

$$(5.44)$$

де $T(x, t)$ та $\eta(x, t)$ – температура та концентрація кінцевого продукту хімічної реакції; ρc , λ та m – об'ємна теплоємність, теплопровідність та пористість сировини, ρ – густина, Q – тепловий ефект, k_0 – константа швидкості хімічної реакції; W – енергія активації; R – постійна газова стала. Функція $P(x, t)$ густина розподілених по об'єму теплових джерел.

Зміну діелектричних властивостей при нагріванні обумовлює залежність діелектричної проникності середовища. Густину теплових джерел представлена у вигляді:

$$P = 2q_0 \alpha(x, t) \exp\left(-\int_0^{\infty} 2\alpha(x', t) dx'\right), \quad (5.45)$$

де q_0 – інтенсивність випромінювання, α – показник поглинання, що визначається частотою випромінювання та діелектричними властивостями сировини та продукту.

Вирішивши систему рівнянь методом наближень по неявній схемі за умови прийняття наступних базових значень: $q_0 = 10^5$ Вт/м²; $\lambda = 1$ Вт/м·К; $\rho c = 2 \cdot 10^6$

Дж/м³·К; $Q=10^5$ Дж/кг; $\alpha=1$ м⁻¹; $k_0=10$ с⁻¹; $W = 10^5$ Дж/м, показано (рис. 5.2), що збільшення t призводить до збільшення швидкості хімічної реакції, але надмірне збільшення температури в області прореагованих речовин є небажаним. Тобто раціоналізувати нагрів потрібно циклічним нагрівом.



крива 1 – $\tau = 1800$ с; крива 2 – $\tau = 5400$ с; крива 3 – $\tau = 9000$ с;

Рис. 5.2 Значення відношення температури T до T_0 хімічної реакції (а) та η (б) продукту реакції що протікає в зоні дії опромінення.

У роботі [144] проведено аналіз системи синтезу N_2H_4 з використанням ЕМРС. Доведено, що метод синтезу ГС шляхом конверсії N-вмісних сполук КСП в процесі окислення $NaOCl$ з використанням ЕМРС – складна стохастична система. Синтез N_2H_4 в запропонованій схемі повинен протікати в паро-газо-рідинному потоці. В стохастичних системах попередити хід ведення процесу неможливо, бо він залежить від випадкових факторів впливу. Для аналізу та подальшого планування експерименту проаналізовано параметричну стохастичну систему синтезу ГС з використанням ЕМРС N_2H_4 .

У розробленій схемі синтезу ГС з використанням ЕМРС Г-с випадковим фактором впливу на систему є розподіл хвиль в зоні реакції, градієнт концентрації основних компонентів синтезу N_2H_4 та наявність інгібіторів процесу, а саме розчинених металів у КСП та початкова t N-вмісної сировини, за умови проєкції методу синтезу ГС на виробничі масштаби. Всі ці параметри є однозначно змінними.

Всі процеси функціонування реальних складних систем, таких як синтез в пара-газо-рідинному потоці під дією МХО, по суті мають випадковий характер, завдяки чому в моменти надходження вхідних сигналів відбувається

регенерація випадкового процесу. Тобто розвиток процесів в таких системах після надходження вхідних сигналів не залежить від передісторії.

Дослідження підтвердили, що електромагнітні коливання збільшують вібрації молекул, чим провокують розрив донорно-акцепторних зв'язків в молекулах з утворенням радикалів або іон-радикалів. Відомо, що радикали та іон-радикали слугують інтенсифікаторами майже всіх процесів. Не виключено, що в процесі конверсії N-вмісних сполук КСП в ЕМРС N_2H_4 паралельно протікають процеси гомолізу.

Для підтвердження висунутої теорії утворення радикалів чи іон-радикальних часток в зоні дії МХО проведено квантово-хімічні розрахунки зміни енергії Гібса (ΔG) за $t = 95^\circ C$ та ентальпії (ΔH) для рівняння Рашига та Хофмана. Розрахунки проведено для речовин в газовій фазі без урахування впливу розчинника. В таблиці 5.3 представлені результати розрахунків, отримані за допомогою програми Gaussian-2003(G03).

Розрахунок енергії Гібса (ΔG) за $t = 95^\circ C$ та ентальпії (ΔH) для рівняння Рашига та Хофмана в порівнянні з літературними даними наведено в таблиці 5.4. При цьому ми чітко розуміємо, що таке порівняння є умовним, оскільки в розрахунках використані ΔH та ΔG часток, що реагують в газовій фазі без урахування впливу розчинника. Таке порівняння дозволить сформулювати уявлення, про запропоновану нами систему синтезу N_2H_4 . Розрахунки підтвердили (таблиця 5.4), що в паро-газо-рідинному потоці, в газовій фазі утворення N_2H_4 термодинамічно неможливе.

В літературі вказується енергії Гібса для рівнянь Хофмана та Рашига, проте, в зв'язку з відсутністю інформації про агрегатні стани речовин, що реагують в даній роботі їх не враховано.

5.2.2 Система конверсії N-вмісних сполук КСП в N_2H_4 з використанням ЕМРС

Створено механізм синтезу N_2H_4 з урахуванням утворення інтермедіатів, радикалів та їх подальшої взаємодії. Рівняння наведені в таблиці 5.5. проведено розрахунок енергії хімічних часток системи синтезу за допомогою програми

Таблиця 5.3

Дані квантово-хімічних розрахунків G та H для реакцій Хофмана та Рашига для речовин в газовій фазі без урахування впливу розчинника

Заряд	Мультиплетність	Сполука чи іон	G,		H,	
			а.о.м.(видає прогр.)	кДж/моль	а.о.м(видає прогр.)	кДж/моль
0	1	NH ₃	0,013779	36,17676106	0,041707	109,5017181
0	1	H ₂ O	0,000215	0,564482446	0,027581	72,4139086
0	1	CO ₂	-0,013702	-35,9745976	0,017181	45,1087112
0	1	N ₂ H ₄	0,03005	78,89626749	0,063463	166,6220906
1	1	Na ⁺	-0,018422	-48,3669564	0,002913	7,648080772
-1	1	Cl ⁻	-0,019156	-50,2940732	0,002913	7,648080772
-1	1	ClO ⁻	-0,025837	-67,835037	0,005716	15,00735657
-2	1	CO ₃ ²⁻	-0,017511	-45,9751261	0,020312	53,32915092
-1	1	OH ⁻	-0,011853	-31,1200485	0,013115	34,43342922
0	1	(NH ₂) ₂ CO	0,033415	87,73107415	0,074131	194,630922

Таблиця 5.4

Розрахункові ΔG та ΔH для рівняння Рашига та Хофмана за температури 95 °C

Умови розрахунку	T=368 K, P= 1 атм,	T=368 K P= 1 атм
Агрегатний стан	газова фаза	газова фаза
Рівняння	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NaOCl} + 2\text{NaOH} \Rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3$	$2\text{NH}_3 + \text{NaOCl} \Rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
G продуктів, кДж/моль	-161,9093186	-19,20027967
G вихідних речовини, кДж/моль	-187,4449292	-43,84847132
ΔG , кДж/моль	25,53561057	24,64819165
	-88,9 кДж/моль (літературні данні, при T = 373 K, P=1 атм, агрегатний стан речовин не вказано [61])	-150,6 кДж/моль (літературні дані, при T = 298 K, P=1 атм, агрегатний стан речовин не вказано [38])
H продуктів, кДж/моль	322,9574732	254,3321608
H вихідних речовини, кДж/моль	286,1532178	241,6588735
ΔH , кДж/моль	36,8042555	12,67328729
Висновок	Реакція ендотермічна ΔH +, самовільно протікати не може.	Реакція ендотермічна ΔH +, самовільно протікати не може.

Таблиця 5.5

**Значення загальної енергії хімічних реакцій що протікають в процесі
синтезу N₂H₄ в ЕМРС за температури 25 та 95 °С**

№	Хімічне рівняння реакції	ΔE , при Т = 298 К,	ΔE , при Т = 368 К,
		кДж/моль	
1	2	3	4
1	$\text{NaOCl(p)} + \text{H}_2\text{O(p)} \rightarrow \text{HOCl(p)} + \text{NaOH(p)};$	149,76	-224725,5
2	$\text{NaOCl(p)} + \text{H}_2\text{O(p)} + \text{CO}_2(\text{r}) \rightarrow \text{NaHCO}_3(\text{p}) + \text{HOCl(p)} ;$	-112,09	-199643,14
3	$\text{HOCl (p)} \rightarrow \text{HCl(p)} + \text{O}^{\cdot};$	70,92	Значення відсутнє *
4	$\text{HOCl(p)} + \text{HCl (p)} \rightarrow \text{Cl}_2(\text{r}) + \text{H}_2\text{O(p)};$	-65,86	-66,24
5	$(\text{CO})_2(\text{NH}_2)_2\text{NH(p)} + \text{HOCl(p)} \rightarrow \text{CONH}_2\text{Cl(p)} + \text{CO}_2(\text{r}) + \text{N}_2\text{H}_4(\text{p})$	49,49	5687,27
6	$\text{CONH}_2\text{Cl(p)} + \text{O}^{\cdot} \rightarrow \text{NH}_2\text{Cl(r)} + \text{CO}_2(\text{r})$	125,98	Значення відсутнє *
7	$(\text{CO})_2(\text{NH}_2)_2\text{NH(p)} + \text{HOCl (p)} \xrightarrow{\text{T}} \text{CO(NH}_2)_2(\text{p}) + \text{CO}_2(\text{r}) + \text{NH}_2\text{Cl(r)}$	71,11	5648,10
8	$2\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2(\text{p}) + 2\text{NaOCl(p)} + 2\text{NaOH(p)} \rightarrow 3\text{N}_2\text{H}_4(\text{p}) + 2\text{NaCl(p)} + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{p}) + \text{CO}_2(\text{r})$	790594,03	799868,37
9	$\text{CO(NH}_2)_2(\text{p}) + \text{NaOCl(p)} + 2\text{NaOH(p)} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4(\text{p}) + \text{H}_2\text{O(p)} + \text{NaCl(p)} + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{p})$	-30,46	-145,54
10	$\text{CO(NH}_2)_2(\text{p}) + \text{O}^{\cdot} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4(\text{p}) + \text{CO}_2(\text{p})$	-104,37	Значення відсутнє *
11	$\text{NaOCl(p)} + \text{NH}_3(\text{r}) \rightarrow \text{NH}_2\text{Cl(r)} + \text{NaOH (p)}$	106,79	103,39
12	$\text{NH}_2\text{Cl (r)} + \text{NH}_3 (\text{r}) + \text{NaOH(p)} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 (\text{p}) + \text{NaCl(p)} + \text{H}_2\text{O(p)}$	-270,18	-372,87

Продовж. табл. 5.5

1	2	3	4
13	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}^*(\text{p}) + \text{HOCl}(\text{p}) \rightarrow \text{NH}_2\text{Cl}(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{p}) + \text{HCl}(\text{p})$	345807,77	-1009163,31
14	$\text{NH}_2\text{Cl}(\text{r}) + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}^*(\text{p}) \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4(\text{p}) + \text{H}_2\text{O}(\text{p}) + \text{HCl}(\text{p})$	-0,76	-794,07
15	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}^*(\text{p}) + \text{Cl}_2(\text{r}) \rightarrow \text{NH}_2\text{Cl}(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{p}) + \text{HCl}(\text{p})$	5,22	-791,55
16	$3\text{NH}_2\text{Cl}(\text{r}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{p}) \rightarrow 3\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}^{**}(\text{p}) + 2\text{HCl}(\text{p})$	1202287,59	1893402,31
17	$2\text{NH}_2\text{Cl}(\text{r}) + \text{N}_2\text{H}_4(\text{r}) \rightarrow \text{N}_2(\text{r}) + 2\text{NH}_4\text{Cl}(\text{p})$	602,36	366,27
18	$3\text{NH}_2\text{Cl}(\text{r}) + 2\text{NH}_3(\text{r}) \rightarrow 3\text{NH}_4\text{Cl}(\text{p}) + \text{N}_2(\text{r})$	1064,57	4064214,81
19	$\text{N}_2\text{H}_4(\text{p}) + \text{O}_2(\text{r}) \rightarrow \text{N}_2(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}$	-629,75	-706,37
20	$\text{N}_2\text{H}_4(\text{p}) + \text{O} \cdot \rightarrow \text{N}_2(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{p}) + \text{H}_2(\text{r})$	-660,25	Значення відсутнє *
21	$\text{N}_2\text{H}_4(\text{p}) + 2\text{HOCl}(\text{p}) \rightarrow \text{N}_2(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{p}) + 2\text{HCl}(\text{p})$	-518,40	-618,79
22	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{p}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{p}) \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{p})$	1664,42	1696,83
23	$2\text{NH}_2\text{Cl}(\text{r}) + \text{N}_2\text{H}_4(\text{p}) + \text{NaOH}(\text{p}) \rightarrow 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{p})^{**} + \text{N}_2(\text{r}) + \text{NaCl}(\text{p})$	1010024,85	1009037,05

Примітки: 1.* – значення ΔE , при $T = 368 \text{ K}$ за умови наявності кисневого радикалу ($\text{O} \cdot$) не вдалося визначити в даній версії програми Gaussian-2003(G03);

2.** – розраховано для сполуки $\text{NH}_4\text{OH} = \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;

3.*** – у більшості випадків (p) – це водний розчин.

Gaussian-2003(G03) з урахуванням агрегатних станів. Результати розрахунків загальної енергії хімічних реакцій що протікають в процесі синтезу Г-с в ЕМРС за $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ та $t = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$ з урахуванням агрегатних станів речовин та інтермедіатів наведено в таблиці 5.5.

Висновки до розділу 5

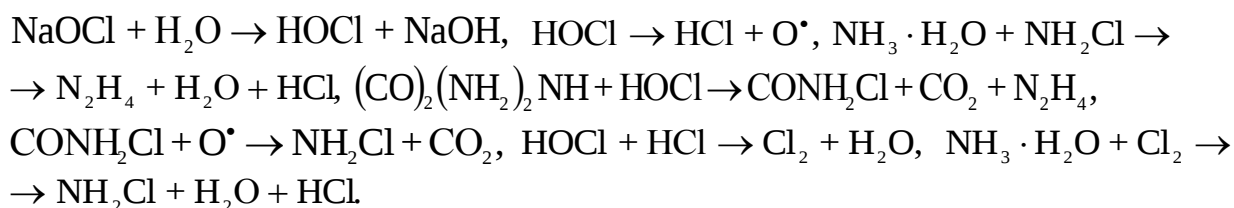
1. Вперше проведена систематизація рівнянь реакцій конверсії низько концентрованих N-вмісних сполук КСП в ГС, для встановлення хімізму перебігу реакцій синтезу N_2H_4 та $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$.

2. Розглянуто дослідження Шестакова, який стверджує, що механізм синтезу N_2H_4 з $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ проходить через утворення інтермедіату – $\text{H}_2\text{NCONHCl}$.

3. Вперше розроблено 3 найбільш вірогідні механізми протікання основних реакцій синтезу напівпродукту з урахуванням утворення інтермедіатів (HOCl ; NH_2Cl ; CONH_2Cl) та радикалу $\text{O}^{\bullet}$.

4. Методами квантової хімії в наближенні Борна-Опенгеймера розраховано енергії основних станів системи синтезу N_2H_4 з суміші низько концентрованих водних розчинів NH_3 (у вигляді NH_3 та NH_4OH); $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ та $(\text{CO})_2(\text{NH}_2)_2\text{NH}$ в присутності CO_2 . Визначено різницю енергії між енергіями продуктів та вхідних речовин (ΔE) 3 найбільш вірогідних механізмів протікання основних реакцій конверсії N-вмісних сполук КСП.

5. Вперше показано механізм конверсії амідного та амонійного N в N_2H_4 з урахуванням (ΔE) системи, який складається з наступних рівнянь реакцій:



6. Опрацьовано шляхи оптимізації процесу конверсії зв'язаного N в N_2H_4 , в результаті чого, запропоновано проведення інтенсифікації процесів синтезу N_2H_4 за умови підвищення P та t , а також шляхом зміни принципів теплообміну.

7. Проведено аналіз досліджень, спрямованих на виявлення впливу МХО на фізико-хімічні процеси. Розглянуто ЕМРС, які використовуються в умовах лабораторних досліджень. Проведено порівняння ККД установок мікрохвильового нагріву, що досліджувалися останнім часом. ККД реакторів МХО більше ніж у 2 рази перевищує ККД реакторів, що використовують принципи нагріву внаслідок теплопередачі чи конвекції.

8. Розраховано ΔG та ΔH для речовин, що знаходяться в газовій фазі за $t = 95\text{ }^\circ\text{C}$ (експериментально встановлена t синтезу Г-с в ЕМРС), $P = 1\text{ атм}$ для реакції Хофмана ($\Delta G = 25,5\text{ кДж/моль}$; $\Delta H = 36,8\text{ кДж/моль}$) та реакції Рашига ($\Delta G = 24,6\text{ кДж/моль}$; $\Delta H = 12,7\text{ кДж/моль}$). Після розрахунків, зроблено висновок, що термодинамічно реакція утворення гідразину неможлива.

9. Вперше запропоновано розглядати синтези, що проходять під дією МХО з урахуванням перебігу реакцій гомолізу. Створено припущення, що МХО продукує утворення радикалів та іон-радикальних часток.

10. Створено механізм синтезу Г-с з N-вмісних сполук КСП з урахуванням утворення інтермедіатів та радикальних часток з їх подальшою взаємодією з компонентами синтез-розчину (табл. 5.5).

11. Вперше проведено розрахунок ΔE рівнянь реакції остаточного механізму конверсії N-вмісних сполук КСП в N_2H_4 при $t\text{ } 25\text{ та } 95\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ атм}$. (табл. 5.5), які дають можливість орієнтуватися в процесах, що протікають в ЕМРС Г-с. Встановлено: найбільш вірогідним є процес утворення інтермедіату $HOCl$, якому сприяє присутність CO_2 в КСП; утворення N_2H_4 відбувається не тільки внаслідок взаємодії $OSCl$ з N-вмісними сполуками, але й шляхом реакції амідного N з радикалом $O^\cdot$, а амонійного N з Cl_2 , який утворюється в процесі взаємодії $HOCl$ з HCl .

РОЗДІЛ 6

ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ТА ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЇ КОНВЕРСІЇ N-ВМІСНИХ СПОЛУК КСП В $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ З ВИКОРИСТАННЯМ ЕМРС N_2H_4

6.1 Розробка технології конверсії N-вмісних сполук КСП в $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ з використанням ЕМРС N_2H_4

Доведено можливість конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС. Було показано, що незважаючи на низький діапазон концентрації вхідних компонентів виходи Г-с з КСП задовільні в порівнянні з іншими наявними методами синтезу N_2H_4 та $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$. Доведено ефективність впровадження електромагнітного реактора та встановлено збільшення виходу N_2H_4 при використанні ЕМРС на $\sim 80\%$ в порівнянні з реактором синтезу Г-с з використанням термічних способів нагріву р.с.. Отримані результати та запропоновані технологічні рішення стали підґрунтям для розроблення технологічних процесів синтезу $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ з використанням вторинної сировини – КСП виробництва карбаміду.

Для створення технологічних засад промислового агрегату проаналізовано основні стадії синтезу ГС з вторинної сировини на модельній установці. Виділено основні стадії конверсії N-вмісних сполук КСП в $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$:

1. Підготовка сировини. У дану стадію входить визначення кількісного складу основної сировини – КСП та підготовка розчину гіпохлориту та гідроксиду натрію для змішування з конденсатами у прямотоковому реакторі-змішувачі.
2. Змішування основних компонентів реакційної суміші у прямотоковому реакторі змішувачі.
3. Синтез гідразин-сирця в електромагнітному мультимодовому реакторі –

основна стадія. Використання ЕМРС N_2H_4 є новітньою розробкою.

4. Синтез гідразин сульфату.
5. Концентрування С-Р гідразин сульфату та видалення побічних продуктів.
6. Декантація та фільтрація.
7. Сушка.

6.2 Принципово-технологічна схема синтезу гідразин сульфату з КСП

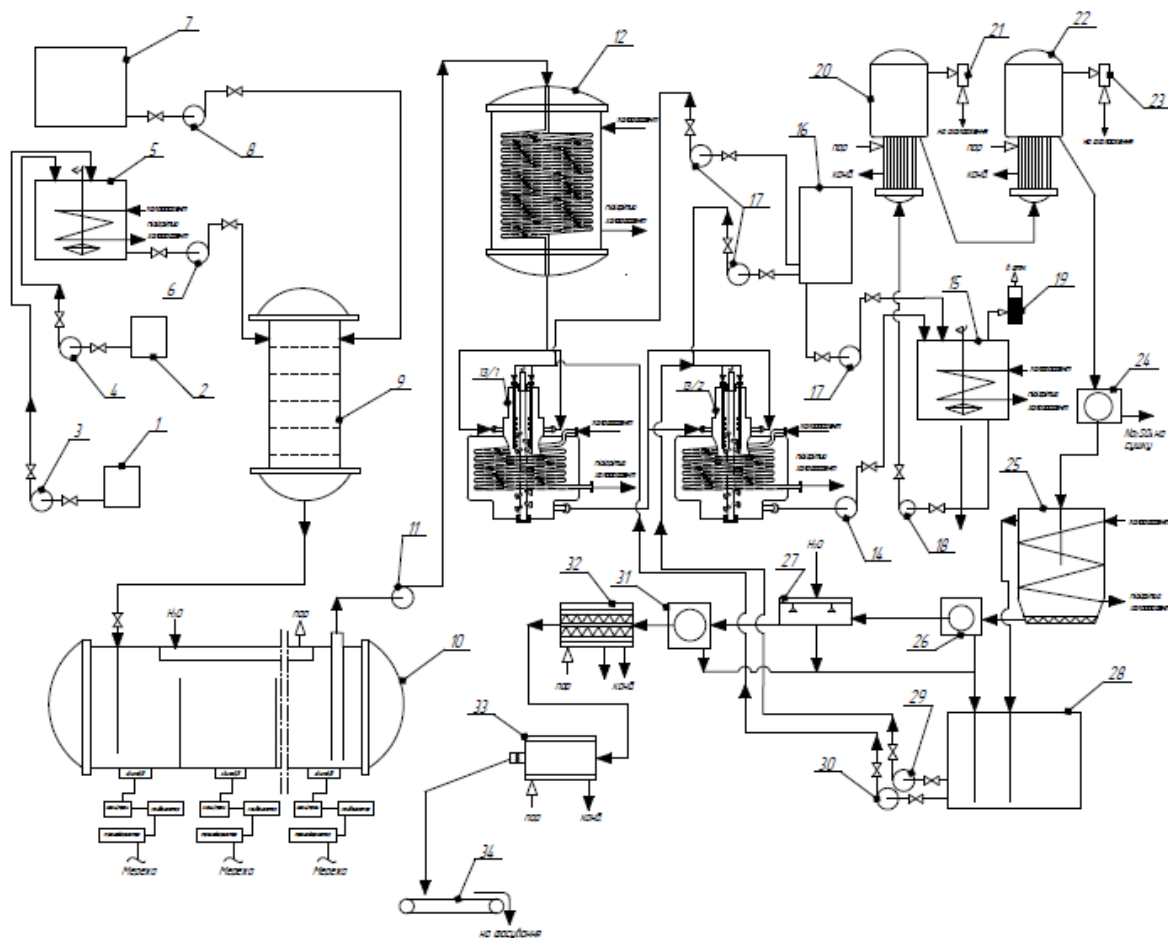
На основі отриманих даних роботи модельної установки конверсії N-вмісних сполук в КСП в ГС та теоретичних напрацювань розроблені технологічні засади процесу синтезу ГС з використанням ЕМРС напівпродукту.

Технологічна схема синтезу ГС з КСП, яка створена за допомогою програми КОМПАС-3D-v16, зображена на рис. 6.1 [145].

Технологію синтезу ГС з КСП можна розділити на декілька стадій:

1. Підготовка сировини. В дану стадію входить визначення кількісного складу основної N-вмісної сировини – КСП до стадії гідролізу та десорбції, які надходять в збірник КСП (7) де відбувається усереднення кількісних показників для більш точного визначення дози гіпохлориту та гідроксиду натрію. В промислових масштабах можна використовувати потенціометричні концентратоміри. Також в дану стадію відноситься приготування розчину ($NaOCl + NaOH$) в змішувачі (5). Для приготування суміші ($NaOCl + NaOH$) зі збірника гіпохлориту натрію (1) та збірника гідроксиду натрію (2) речовини за допомогою насосів-дозаторів (3) та (4) відповідно надходять у змішувач (5) в якому розміщено змійовик для термостабілізації р.с., тому що процес змішування $NaOCl$ з $NaOH$ – екзотермічний.

2. Змішування основних компонентів р.с. в прямотоковому тарілчастому змішувачі (9). КСП зі збірника (7) насосом-дозатором (8) подається на стадію



1 – збірник гіпохлориту натрію; 2 – збірник натрію гідроксиду; 3, 4, 6, 8 – насос-дозатор реагентів; 5 – змішувач; 7 – збірник КСП; 9 – прямотоковий тарілчастий змішувач; 10 – ЕМРС ГС; 11 – насос; 12 – теплообмінник; 13/1,2 – реактор синтезу ГС; 14 – насос-дозатор С-Р; 15 – донейтралізатор; 16 – збірник H_2SO_4 ; 17 – дозатор H_2SO_4 ; 18 – дозатор С-Р; 19 – гідрозатвор; 20 – вакуум-випарник I ступеня; 21 – ежектор I ступеня; 22 – вакуум-випарник II ступеня; 23 – ежектор II ступеня; 24, 26, 31 – центрифуга; 25 – відстійник; 27 – зрошувач; 28 – збірник центрифугату; 29 – насос-дозатор центрифугату; 29,30 – насос-дозатор центрифугату; 31 – шнековий теплообмінник; 32 – барабанна сушарка; 33 – стрічковий конвеєр.

Рис. 6.1. Принципово-технологічна схема процесу синтезу ГС з КСП

змішування реагентів у прямопотоковий тарілчастий змішувач (9) куди за допомогою дозатора-змішувача (6) подається зі змішувача (5) суміш ($\text{NaOCl} + \text{NaOH}$). Внаслідок екзотермічності процесу вже на стадії змішування реагентів починає відбуватися синтез N_2H_4 , тому реактор та сітчасті тарілки повинні бути футеровані Фторопластом-4. Після реактора-змішувача р.с. прямопотоком надходить у ЕМРС Г-с (10).

3. Синтез гідразин-сирця в електромагнітному мономодовому реакторі (10) – основна стадія. Конструктивні особливості ЕМРС Г-с більш детально розглянуто у додатку Е та роботі [145]. Реакційна суміш зі змішувача (9) в нижню частину першої секції реактора (10). Далі р.с. прямопотоком проходить всі секції реактора (10) і на виході С-Р, що в своєму складі містить новоутворений гідразин-сирець відводиться з ЕМРС (10) насосом (11) у теплообмінник з витією трубчастою поверхнею (12) для стабілізації новоутвореного N_2H_4 .

4. Синтез $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Процес синтезу відбувається у спеціально розроблених послідовних реакторах синтезу ГС (13/1,2). Більш детально конструкція реактора синтезу ГС розглянуто в додатку Е та роботі [146]. Синтез ГС відбувається за температури $12 \div 18^\circ\text{C}$. H_2SO_4 зі збірника сірчаної кислоти (16) за допомогою дозаторів H_2SO_4 (17) розподіляється на два ректори синтезу ГС (13/1,2), що працюють послідовно. У разі безперервної роботи агрегату як основне джерело H_2SO_4 використовується центрифугат, який зі збірника центрифугату (28) насосами-дозаторами центрифугату (29) та (30) надходить у реактор синтезу ГС (13/1,2). Витрата H_2SO_4 та центрифугату лімітується температурою С-Р в реакторі (13/1) та (13/2). Після нейтралізації лужного С-Р він, насосом (14), перекачується у донейтралізатор (15), куди за допомогою дозатора сірчаної кислоти (17) подається концентрована H_2SO_4 зі збірника (16). Донейтралізатор оснащено теплообмінною апаратурою за допомогою якої температура С-Р підтримується в діапазоні $12 \div 18^\circ\text{C}$. Доза H_2SO_4 регулюється автоматично за показником концентратоміра, який вимірює масову концентрації вільної H_2SO_4 . С-Р разом з новоутвореним ГС за умови

досягнення масової концентрації вільної H_2SO_4 25÷30 % за допомогою дозатора С-Р (18) надходить на стадію концентрування.

5. Концентрування С-Р ГС та видалення побічних продуктів. Дана стадія має два працюючих послідовно вакуум-випарника I ступеню (20) та II ступеню (22). Температура сокової пари, що знаходиться в межах температур 60÷75 °С, процес упарювання проходить при тиску 0,2÷0,4 атм. Вакуум в системі створюється завдяки роботі водяних ежекторів I ступеню (21) та II ступеню (23) ступеню. Робочим розчином ежектора є холодна вода, тому потреба в конденсаторі відпадає, ежектор виконує роль конденсатора. Упарений С-Р з масовою концентрацією вільної H_2SO_4 не менше 60 % надходить на центрифугування у центрифугу (24) де відбувається відділення побічних продуктів з С-Р (десятиводного натрію сульфату). Звільнений від домішок гарячий центрифугат надходить у відстійник (25).

6. Відділення готового продукту. Очищений від домішок гарячий центрифугат з центрифуги (24) надходить у відстійник (25), де відбувається охолодження С-Р до температури 12÷20 °С, формування та часткове дозрівання кристалів ГС. Утворена суспензія надходить на розділення у центрифугу (26). Декантат з часткою розчиненого ГС стікає у збірник центрифугату (28) звідки, змішуючись з центрифугатом, який надходить з центрифуги (26) та центрифуги (30), повертається у процес синтезу ГС (у реактор синтезу ГС (13/1,2)). З центрифуги (26) центрифугат надходить у збірник (28) а мокрий ГС направляється на відмивання від залишкової H_2SO_4 у зрошувач (27). Далі відмитий від залишкової H_2SO_4 ГС надходить на центрифугування у центрифугу (31). Центрифугат направляється у збірник (28), а ГС на сушку та пакування.

7. Зневоднення та пакування. ГС проходячи шнековий теплообмінник та барабанну сушарку зневоднюється у шнековому теплообміннику (32) та барабанній сушарці (33) до значення масової концентрації H_2O не більше 1,5 %. Готовий продукт потрапляє на стрічковий контейнер (34), який транспортує мілко дисперсні кристали ГС на пакування.

6.3 Економічна оцінка ефективності впровадження технології конверсії N-вмісних сполук КСП в $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ для агрегату синтезу карбаміду

Одним із пріоритетних показників, що характеризують роботу підприємства, є собівартість продукції. Від її рівня залежать фінансові результати діяльності підприємства та темпи розвитку підприємницької діяльності. Собівартість продукції – один із найважливіших економічних показників діяльності виробництва, здатний виражати в грошовій формі всі виробничі витрати, пов'язані з виробництвом та реалізацією продукції. Отримання найбільшого економічного ефекту з мінімальними витратами на виробництво, зниження собівартості продукції є найважливішим напрямком діяльності для будь-якого підприємства [147]. Успіх підприємств у питанні зниження собівартості залежить від контролю та постійного пошуку шляхів оптимізації виробництва та правильності вибору методу обліку витрат на виробництво.

У випадку впровадження утилізаційної технології синтезу гідразин сульфату на базі агрегату карбаміду, можливо повністю ліквідувати стадію гідролізу та десорбції, а також майже повністю ліквідувати потребу у доочистці стічних вод на біологічних спорудах, а також значно скоротити витрати на перекачування стоків в установки НДФ.

Для встановлення економічного ефекту від впровадження утилізаційної технології синтезу ГС з КСП проведена калькуляція собівартості продукції тільки за статтею матеріальних витрат без урахування статей витрат на заробітну плату та реалізацію продукції. З урахуванням ліквідації стадії десорбції та гідролізу робоче місце апаратника абсорбції ліквідується, але збільшується навантаження на менеджерів з продажу внаслідок збільшення асортименту продукції. В зв'язку з конфіденційністю інформації про заробітну плату працівників, зниження кошторису статті витрат на заробітну плату апаратника абсорбції враховувати в собівартість продукції неможливо. Витрати

на заробітну плату апаратника частково або повністю нівелюються потребою збільшення статті витрат на реалізацію продукції внаслідок появи нової штатної одиниці – менеджера з продажу. З урахуванням вищезазначеного враховувати в собівартість продукції трудові ресурси немає потреби.

Розрахунок проведено на основі внутрішніх конфіденційних даних підприємства, тому в даному підрозділі вартість вказано лише у відсотковому еквіваленті. До того ж відсотковий еквівалент дає можливість нівелювати курс валют та процеси інфляції.

Для встановлення економічного ефекту від впровадження утилізаційної технології синтезу ГС при розрахунку собівартості однієї тонни карбаміду, достатньо оперувати лише такими статтями витрат:

1. Основна сировина та матеріали, до складу якої входить концентрат карбамідо-формальдегідний. На дану статтю витрат впровадження утилізаційної технології не впливає, тому її відсоток від собівартості залишається незмінним – 0,730%.

2. Допоміжні матеріали, технологічні каталізatori та сорбенти. Відсоток від собівартості однієї тонни карбаміду, витрачений на дану статтю є незмінним – це відсоток амортизації – 0,005%.

3. Напівфабрикати. У випадку ПАТ «АЗОТ», напівфабрикати для виготовлення карбаміду є власними, а саме: аміак рідкий технічний, затрати на який складають найбільший відсоток вартості напівфабрикатів; N_2 газоподібний; O_2 газоподібний технічний; CO_2 . Вартість аміаку залежить, здебільшого, від вартості сировини для його виробництва – газу. Відсоток вартості напівфабрикатів становить 75,495% від собівартості однієї тонни карбаміду.

4. Енергія для технологічних цілей, куди відносять такі види енергії, як: електроенергія; вода знесолена; вода оборотна для теплообмінних установок; пара. Загальна частка собівартості за статтею витрат на витрачену енергію для технологічних цілей становить 22,376%, з яких 0,113% повертаються в процес шляхом їх повторного використання. Даний відсоток

повернених коштів складає частка зі статті витрат на оборотну воду для теплообмінних установок. Тому, з урахуванням повернених коштів, собівартість витрат на витрачену енергію для технологічних цілей становить 22,263%.

Даний відсоток від собівартості продукції можна знизити шляхом впровадження запропонованої технології, тому що при впровадженні утилізаційної установки синтезу $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ з КСП знижується витрата пари та електроенергії, що використовується на стадії десорбції та гідролізу.

5. Прямі послуги виробничого характеру, відсоток витрат яких є сталим і становить 0,748% від собівартості однієї тонни карбаміду. Дані послуги враховують витрати на амортизацію обладнання, капітальний ремонт, модернізацію виробництва.

6. Очищення промислових стічних вод на території підприємства на біологічних очисних спорудах. Цій статті витрат належать 0,192 % витрат від собівартості продукції. На очисні установки відводиться частина стічної води виробництва карбаміду, що пройшла додаткове очищення на стадіях десорбції та гідролізу.

При розрахунках економічного ефекту впровадження утилізаційної установки синтезу ГС стаття витрат на очищення промислових стічних вод частково ліквідується. У зв'язку з тим, що в цеху утворюються стоки невиробничого характеру, повністю нівелювати даний відсоток нелогічно, тому знизити собівартість однієї тонни карбаміду шляхом зменшення витрат на дану статтю можна на 90%, що складе 0,173% від загальної вартості однієї тонни карбаміду.

7. Перепомпсування стічних вод до очисних споруд. На дану статтю витрачається 0,089% від собівартості продукції. При впровадженні утилізаційних технологій, витрати на перепомпсування стоків повністю ліквідуються.

8. Очищення стоків на установках НДФ. На дану статтю витрат затрачається 0,479% від собівартості продукції. За умови впровадження утилізаційних технологій, витрати на очищення стоків на установках нітриденітрифікації повністю ліквідуються.

Для коригування собівартості продукції шляхом впровадження конверсії N-вмісних сполук КСП, проведено розрахунок витрат електроенергії та пари, що використовуються на стадії десорбції та гідролізу сокової пари. За даними цеху:

- витрата пари з тиском 26 кгс/см^2 , що надходить у підігрівач гідролізера, становить 743 кг/годину;

- витрата пари з тиском 9 кгс/см^2 , що надходить в підігрівач десорбера, становить 4074 кг/годину;

- сумарна витрата електроенергії на роботу насосів, що використовуються в процесі десорбції та гідролізу, становить 74 кВт/годину.

Для визначення витрат пари на стадію десорбції та гідролізу проводимо розрахунок витрат пари з тиском 26 та 9 кгс/см^2 . Вартість 1 Гкал пари станом на 2018 рік становить 1037,62 грн. Для подальшого розрахунку визначаємо теплоту пари, що використовується в процесі десорбції та гідролізу, для чого за таблицею властивостей насиченої пари в залежності від температури знаходимо значення питомої ентальпії пари з тиском 26 та 9 кгс/см^2 . Питома ентальпія пари (i_n) для пари з тиском 26 кгс/см^2 становить 2802,5 кДж/кг, а для пари з тиском 9 кгс/см^2 становить 2780,5 кДж/кг [147].

Для розрахунку теплоти пари, користуємося нижченаведеною формулою:

$$Q = G \cdot (i_n - i_{n.v.}) \cdot 10^{-6}, \text{ Гкал/годину}, \quad (6.1)$$

де G – об'ємна витрата пари, т/годину;

$i_{n.v.}$ – питома ентальпія підживлювальної води, ккал/годину;

10^{-6} – коефіцієнт перерахунку ккал в Гкал.

Для пари з тиском 26 кгс/см^2 $G = 0,743 \text{ т/годину}$; для пари з тиском 9 кгс/см^2 $G = 4,074 \text{ т/годину}$.

Питому ентальпію підживлювальної води визначаємо за таблицею властивостей насиченої пари в залежності від температури [147], приймаючи

температуру підживлювальної води в межах 12 – 20 °С. Питома ентальпія підживлювальної води становить 62,85 кДж/кг, що відповідає 15,001 ккал/кг.

Для приведення значень ентальпії до однієї розмірності, враховуємо рівність:

$$1 \text{ кДж} = 0,2388 \text{ ккал} \quad (6.2)$$

Тоді питома ентальпія пари з тиском 26 та 9 кгс/см² становить 669,237 та 663,983 ккал/кг відповідно.

Теплота пари, що надходить у підігрівач гідролізера з тиском 26 кгс/см², становить:

$$Q^{26} = 0,743 \cdot (669,273 - 15,001) \cdot 10^{-6} = 486 \cdot 10^{-6} \text{ Гкал/годину},$$

а теплота пари, що надходить у підігрівач десорбера з тиском 9 кгс/см², становить:

$$Q^9 = 4,074 \cdot (663,983 - 15,001) \cdot 10^{-6} = 2644 \cdot 10^{-6} \text{ Гкал/годину}.$$

З урахуванням продуктивності схеми синтезу карбаміду, на 1 тонну готового продукту витрачається $[(2644 \cdot 10^{-6} + 486 \cdot 10^{-6}) / 37,7] 8,3 \cdot 10^{-5}$ Гкал пари, що в грошовому еквіваленті становить 86,12 грн/тонну готового продукту.

З урахуванням вартості електроенергії для підприємств України станом на 2018 рік (1627,57 грн за 1000 кВт), сумарна витрата електроенергії на роботу насосів, які використовуються в процесі десорбції та гідролізу становить $(72 \cdot 10^{-3} / 37,7 \cdot 1627,57) 3,11$ грн/тонну готового продукту.

Відсоток заощадження впровадження утилізаційної технології синтезу гідразин сульфату за статтею витрат «Енергія для технологічних цілей» становить 7,27 %, а від загальної собівартості готового продукту – 1,63 %.

Для розрахунку економічної оцінки ефективності впровадження технологій вторинного перероблення відходів виробництва в ГС підсумуємо відсотки заощаджень за всіма статтями витрат на зниження собівартості продукції:

$$\Sigma = E + O_{\text{м.}} + \Pi + O_{\text{ндф}}, \%, \quad (6.3)$$

де E – енергія для технологічних цілей, %;

$O_{\text{м.}}$ – очищення промислових стічних вод ПАТ «АЗОТ» на території підприємства, %;

Π – перепомпування стічних вод до очисних споруд, %;

$O_{\text{ндф}}$ – очищення стоків на установках нітри- денітрифікації, %.

$$\Sigma = 1,63 + 0,173 + 0,089 + 0,479 = 2,37\%$$

Отже, при впровадженні утилізаційної технології синтезу ГС економічний ефект становить 2,37 % заощаджень з 1 тонни готового продукту (карбаміду). Даний відсоток заощаджень розраховано без урахування дисконтування коштів. Тому що ціни на електроенергію можуть підвищуватися, відсоток заощадження на собівартості готового продукту при впровадженні утилізаційної технології може зрости.

Так, наприклад: в грошовому еквіваленті, станом на 2018 рік, економічний ефект від впровадження утилізаційної технології синтезу ГС з КСП для агрегату синтезу карбаміду М-2 ПАТ «АЗОТ» становить близько 43 млрд. грн/рік.

6.4 Економічна оцінка роботи агрегату синтезу $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ на базі агрегату синтезу карбаміду продуктивністю 330 000 т/рік

Як показують результати експериментів, в процесі конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС, з урахуванням параметрів оптимізації, початковий вихід готового продукту складає 5,3 кг з 1 м³ N-вмісної сировини, а максимальний ~ 6 кг з 1 м³ КСП. Також встановлено, що на фільтрі після вакуум-випарного апарату відділяється 60,3 кг десятиводного сульфату натрію при переробленні 1 м³ КСП – середньодобові розрахункові показники. Представлені дані

утворення побічного продукту розраховані з урахуванням експериментальних даних з умовною похибкою в 10 %. Нестабільність даних пояснюється зміною концентраційного вмісту вхідних речовин, а саме ($\text{NaOCl} + \text{NaOH}$), що викликане концентраційними коливаннями вмісту N загального в КСП виробництва карбаміду.

Максимальна продуктивність модельної установки синтезу гідразин сульфату становить 0,9 кг/добу. Максимальне навантаження на модельну установку за умови швидкості потоку синтез-розчину $2 \text{ см}^3/\text{с}$ або $7,2 \text{ дм}^3/\text{годину}$.

Основні параметри процесу конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС на модельній установці приведені в таблиці 4.10.

При математичному моделюванні роботи модельної установки на продуктивність цеху з виробництва карбаміду, розрахункова продуктивність агрегату синтезу ГС з КСП становить $48 \div 55$ т/рік. Витрати вхідної сировини для виробництва гідразин сульфату на базі агрегату синтезу карбаміду продуктивність 330000 т/рік представлені в таблиці 6.1.

Максимальна розрахункова продуктивність агрегату синтезу ГС на базі агрегату синтезу карбаміду становить 150,7 кг сульфату гідразину за 1 годину.

Витрата електроенергії на синтез основного напівпродукту гідразину становить 10015,3 кВт·Г. Даний показник, визначено за допомогою багатофункціонального приладу вимірювання електромагнітних величин HEMЕ ANALYST 2060 LEM та перерахованого на виробничу потужність агрегату синтезу ГС. Витрати електроенергії на інше допоміжне обладнання (відцентрові насоси, вентилятори, роботу моторів) становить $\sim 348,7$ кВт·Г. Отже, витрати електроенергії для ведення процесу синтезу гідразин сульфату, при його проєкції в промислових масштабах, становить ~ 10364 кВт·Г.

Як теплоагент для вакуум-випарних апаратів співвісного типу з високим кожухотрубним підігрівачем використовується пара з тиском 9 кгс/см^2 , тоді витрати пари становлять 0,074 Гкал/год.

Таблиця 6.1

Розрахункові витрати вхідної сировини для виробництва гідразин сульфату на базі агрегату синтезу карбаміду продуктивність 330000 т/рік

№	Найменування компоненту	Вимоги до сировини	Масова витрата, кг/год
1	N-вмісна сировина (КСП)	Масова частка N - не менше 3 %,	25120
2	Гіпохлорит натрію (NaOCl)	Масова частка Cl ₂ - не менше 17,5 %,	4394,3
3	Гідроксид натрію (NaOH)	Масова частка NaOH м не менше 98,5 %.	531,5
4	Синтез-розчин	Cl ₂ /N = 0,60/1	30045,8
5	Сірчана кислота (H ₂ SO ₄)	Масова частка H ₂ SO ₄ - не менше 95,6 %.	1202*

Примітка: * – витрата H₂SO₄ на виробництво гідразин сульфату становить 14419 кг/год (95,6 %) для початку процесу синтезу гідразин сульфату або зворотна (фільтрат з вакуум випарника) з концентрацією 65 % – 27394 кг/год. З урахуванням підживлювальної кислоти витрати сірчаної кислоти з концентрацією H₂SO₄ 95,6 % для синтезу гідразин сульфату становлять 1202 кг/год.

Після проведення додаткових розрахунків витрата пари, яка утворюється в результаті компенсації магнітних хвиль з компенсатора становить 0,00028 Гкал/год, котру можна направити для зневоднення ГС.

В таблиці 6.2 представлена калькуляція собівартості гідразин сульфату з урахуванням проєкції на продуктивність агрегату синтезу карбаміду 330000 т/р.

Калькуляція собівартості агрегату синтезу гідразин сульфату на базі агрегату синтезу карбаміду продуктивністю 330000 т/р (табл. 6.2) проводилася з урахуванням вартості сировини у національній валюті України за прейскурантами дистриб'юторів сировини. Для обговорення результатів виведено відсоток чистого прибутку від реалізації товару без урахування податків на прибуток.

Висновки до розділу 6

1. Розроблено принципово-технологічну схему синтезу ГС з використанням КСП агрегату синтезу карбаміду. Представлено принципово-нове конструктивне виконання реактора синтезу гідразину з використанням МХО, яке може бути використане не тільки в процесі синтезу гідразину, але й для інших синтезів та принципово-нову конструкцію реактора змішувача, яка може бути використана не тільки в процесі синтезу ГС, але й для синтезу інших екзотермічних реакцій, котрі потребують змішування реагентів.

2. Проведена економічна оцінка ефективності впровадження технологій вторинного перероблення N-вмісних сполук КСП шляхом впровадження технології конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС, в ході якої встановлено: запропоноване рішення реутилізації КСП дасть змогу знизити собівартість готової продукції (карбаміду) на 2,37 %.

3. Проведена математичне моделювання отриманих експериментально даних роботи модельної установки на промислові масштаби. Проведена калькуляція собівартості гідразин сульфату, утвореного в процесі синтезу гідразину в ЕМРС на базі агрегату синтезу карбаміду продуктивністю 33000 т/рік. Продуктивність агрегату синтезу ГС з КСП становить 48÷55 т/рік.

4. Розраховано прибуток від реалізації ГС, синтезованого з вторинної сировини, який склав 12÷56 %, без урахування відсотку заощадження на очищення КСП.

Таблиця 6.2

Калькуляція собівартості агрегату синтезу гідразин сульфату

Найменування статей витрат	Одиниці вимірювання	Дист-риб'ютор, Україна	Вартість, грн	Витрата сировини за 1 годину	Вартість $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ з урахуванням продуктивності, грн	
					За 1 годину (на 150,7 кг)	На 1 тону
Основна сировина та матеріали:						
NaOCl	кг	ФОП Чекмарев В.В	10,0	4394,3	43943	291592,6
NaOH	кг	ТОВ «Фірма «КААПРІ»	31,5	531,5	16742,25	111096,5
H ₂ SO ₄	кг	ТОВ «Хім Елемент»	15,0	1202	18030	119641,7
КСП	кг	ПАТ «АЗОТ»	0	25120	0	0
Енергія на технологічні цілі:						
Вода оборотна	тис. м ³	ПАТ «АЗОТ»	454,8	120	54581	362183,1
Електроенергія	тис. kW	ПАТ "Черкасиобленерго"	1627,6	10,364	16868,1	111931,7
Пара 9 кг/см ²	Гкал	ПАТ «АЗОТ»	1037,6	0,074	76,8	509,6
Допоміжні матеріали:						
Фільтрувальна тканина поліефірна	пог. м	ПП «ТЕХНОТОКАР»	130	0,05*	6,5	43,1
Повернені відходи:						
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	кг	ПП «Дніпрохім»	– 40	1502	– 60080	– 398673
Собівартість готового продукту ($N_2H_4 \cdot H_2SO_4$), грн					90167,65	598325,3
Витрати на заробітню плату становлять 5 % від собівартості, грн					4508	29916
Витрати на амортизацію обладнання становлять 5 % від собівартості, грн					4508	29916
Істинна собівартість $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, грн					99183,65	658157,3
Ринкова вартість $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$	грн/т	ООВ НПП "СИЛУР"				750000
		ООО "Технохимия"				900000
		ГК «Альянс»				1500000
Чистий прибуток	грн/т	ООВ НПП "СИЛУР"		91842,7 грн з тони або 12 %		
		ООО "Технохимия"		241842,7 грн з тони або 27 %		
		ГК «Альянс»		841842,7 грн з тони або 56 %		

Примітка: * – Враховано лише відсоток амортизації.

ВИСНОВКИ

Дисертацію присвячено розв'язанню актуальної науково-практичної задачі розробки способу конверсії N-вмісних сполук КСП, що в своєму складі містять водні розчини амідного та амонійного N та CO₂, яка, крім технологічного, має також позитивний екологічний аспект; висвітлює концептуально нові підходи до вичерпних джерел енергії; легко адаптується у промисловості; має позитивний економічний ефект не тільки як автономна технологія, а й продукує зниження собівартості карбаміду за рахунок ліквідації стадії очищення стоків.

1. Встановлено можливість синтезу N₂H₄ з суміші низькоконцентрованих N-вмісних сполук КСП.

2. Вперше проведено конверсію N-вмісних сполук КСП в N₂H₄ з використанням лабораторної установки конверсії в ГС під атмосферним тиском і температури 100±10 °С. Після дослідження фізико-хімічних параметрів процесу синтезу N₂H₄ та математичної інтеграції методом Гауса–Зейделя отриманих даних процесу синтезу N₂H₄ встановлено максимальну СП N в N₂H₄, яка становить 0,73 %.

3. Досліджено процес синтезу Г-с в лабораторній установці синтезу N₂H₄, що працює при P = 2,3 МПа, t = 160 °С. Встановлено неефективність проведення конверсії в гідразин з використанням сталевого (12X18H10T) реактора синтезу N₂H₄, що сприяло вивченню процесів адсорбції гідразину на поверхні деяких металів. Виявлено наявність процесів адсорбції N₂H₄ на поверхнях металів (Cu, Fe, Co, Ni, Zn) з розщепленням зв'язків N–N.

4. Вперше проведено дослідження фізико-хімічних параметрів процесу конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС з використанням ЕМРС N₂H₄, в результаті якого встановлено: оптимальна початкова t КСП = 35,6 °С; оптимальне співвідношення Cl₂/N = 0,59 м.ч.; ступінь перетворення N в N₂H₄ – до 3,5 %. Встановлено потребу у детальному вивченні конструкційних матеріалів ЕМРС.

5. Проведено дослідження конструкційних матеріалів модельної установки конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС з використанням ЕМРС N_2H_4 , обрано Фторопласт-4.

6. Експериментально встановлено негативний вплив вмісту кисню на зниження ступеня перетворення зв'язаного Нітрогену КСП в гідразин, що привело до вдосконалення експериментально-дослідної установки конверсії.

7. Створено три гіпотетичні механізми реакцій синтезу N_2H_4 з урахуванням утворення інтермедіатів ($HOCl$; NH_2Cl ; $CONH_2Cl$) та радикалу $O^\cdot$, а також розраховано енергії основних станів розроблених механізмів, на основі яких запропоновано гіпотезу перебігу хімічних перетворень при наявності процесів гомолізу з ускладненою колігацією. Винайдено вичерпний механізм синтезу N_2H_4 з суміші амідного та амонійного N в присутності CO_2 . Розраховано ΔG та ΔH для речовин, що знаходяться в газовій фазі за $t = 95^\circ C$, $P \sim 0,1$ МПа для реакції Хофмана та реакції Рашига.

8. За результатами теоретичних напрацювань та експериментальних досліджень розроблено принципову технологічну схему синтезу ГС з КСП. Представлено принципово нове конструктивне виконання реактора синтезу гідразину з використанням МХО та принципово нову конструкцію реактора-змішувача.

9. Проведено апробацію роботи стендової установки конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС в промислових умовах на підприємстві ПАТ «АЗОТ», м. Черкаси. Вперше проведено дослідження фізико-хімічних параметрів процесу конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС з використанням фторопластового мультимодового ЕМРС N_2H_4 , в результаті якого встановлено: оптимальна концентрація H_2SO_4 в С-Р становить $25 \div 30\%$; вихід гідразину знижується на $37 \div 57\%$ при вмісті в КСП желатину від $0,05$ до $0,1\%$ м.ч.; максимальна v С-Р з ЕМРС $= 2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$; оптимальна початкова t КСП $= 45,5^\circ C$; оптимальне співвідношення реагуючих речовин в р.с. Cl_2/N загального в КСП становить $0,63$ м.ч.; максимальний СП $NaOCl$ в $N_2H_4 = 24,4\%$, СП N загального в $N_2H_4 = 5,3\%$; максимальний вихід готового

продукту становив 6 кг з 1 м³ N-вмісної сировини (КСП); в процесі постійної роботи модельної установки синтезу ГС відділяється 60,3 кг Na₂SO₄·10H₂O з 1 м³ КСП; при витраті КСП 25120 кг/год максимальна продуктивність (розрахункова) агрегату синтезу ГС = 150,7 кг/год.

10. Проведено економічне обґрунтування представленої технології: впровадження рекуперації КСП в ГС дасть змогу знизити собівартість карбаміду на 2,37 %; прибуток від реалізації ГС, синтезованого з вторинної сировини, становитиме 12÷56 % (3402÷31179 \$/т). За умови впровадження зменшиться навантаження на екосистему за рахунок скорочення кількості стічних вод (для України за умови роботи всіх агрегатів синтезу карбаміду заводів «АЗОТ», «Северодонецкий Азот», «Дніпроазот», «ОПЗ» – на 5000 т/добу, або 0.0027 км³/рік) та збільшиться кількість робочих місць (позитивний соціальний аспект). Впровадження запропонованої технології утилізації КСП дасть можливість заощадити близько 1,6 млрд. \$/рік на собівартості карбаміду.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Горловский Д.М., Альтшулер Л.Н., Кучерявый В.И. Технология карбамида: учеб. пособие. Ленинград: Химия, 1981. 320 с.
2. Сергеев Ю.А., Кузнецов Н.М., Чирков А.В. Карбамид. Свойства, производство, применение: монография. Нижний Новгород: Кварц, 2015. 543 с.
3. Кучерявый В.И., Лебедев В.В. Синтез и применение карбамида : учеб. пособие. Ленинград: Химия. 1970. 448 с.
4. Технологічний регламент № 60 виробництва карбаміду цеху М–2 / м. Черкаси публічне акціонерне товариство «АЗОТ» : Азот, 2012. 589 с.
5. Мельников Б.П., Кудрявцева И.А. Производство мочевины : монография. Ленинград: Химия, 1965. 128 с.
6. Проскуряков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности : учеб. пособие. Ленинград: Химия, 1977. 464 с.
7. Очистка сточных вод: Пер. с англ. / Хенце М. и др.. М.: Мир, 2006. 480 с.
8. А. с. Кл. 3 02 F 1/52 СССР, Способ очистки сточных вод производства мочевины путем гидролиза / Коряжин С. П., Ульянов С. В., Юдина Т. Д. опубл. 1969.
9. Карюхина Т.А., Чурбанова И.Н. Химия воды и микробиология : учебное пособие. М: Стройиздат, 1995. 208 с.
10. Ковальчук В.А. Очистка стічних вод: навчальний посібник. Рівне: ВАТ «Рівненська друкарня», 2002. 622 с.
11. Ковальчук В. А. Дослідження процесів нітрифікації–денітрифікації в аеротенках–відстійниках підвищеної гідравлічної висоти. *Гідромеліорація і гідротехнічне будівництво*. 2009. №34. С. 199–206.
12. Жмур Н.С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аеротенками : учебное пособие. Москва: Акварос, 2003. 512 с.
13. Бариева Э.Р., Королев Э.А., Морозов В.П. Изучение техногенных явлений в системе водоснабжения. *Известия высших учебных заведений*.

Проблемы энергетики. 2000. № 1–2. С. 126–128.

14. Бариева Э.Р., Серазеева Е.В., Флягина Л.П. Анализ биокоррозионных повреждений системы водоснабжения объектов энергетики. *Сборник научных трудов Sworld по материалам международной научно–практической конференции*. 2012. Т. 31. № 1. С 61–65.

15. Мелкумян А.Л. Современные методы очистки сточных вод. Архитектура. Строительство. Реставрация XXI века: Сб. материалов Всероссийской научно–практической конференции. Москва: МТИ, 2014. С. 101–108.

16. Опыт эксплуатации сооружений биологической очистки сточных вод от соединений азота и фосфора / Козлов М. Н. и др.. *Водоснабжение и санитарная техника*. 2010. №10. URL: <http://www.vstmag.ru/ru/archives-all/2010/2010-10/718-опыт-ekspluatatsii-sooruzhenij> (дата звернения: 12.10.2017).

17. Крупномасштабные сооружения биологической очистки сточных вод с удалением биогенных элементов / Данилович Д. А. и др. *Водоснабжение и санитарная техника*. 2008. №10. URL: <http://www.vstmag.ru/pdf.php?url=aW1hZ2VzL3N0b3JpZXMvMjAwOC9wZGZfMTAvNDUtNTEucGRm> (дата звернения: 12.10.2017).

18. Проскуряков В. А., Шмидт Л. И. Очистка сточных вод в химической промышленности. Очистка сточных вод азотной промышленности. Ленинград: Химия, 1977. С. 337–348.

19. Утилизация углеродосодержащих отходов в технологии очистки сточных вод от соединений азота / Халемский А.М. и др. *Леса России и хозяйство в них*. 2014 . № 2(46). С. 64–66.

20. Анюшева М. Г., Калюжный С. В. Анаэробное окисление аммония: Микробиологические, биохимические и биотехнологические аспекты. *Успехи современной биологии*. 2007. № 1, т. 127. С. 34–43.

21. Долженко Л. А. Разработка и анализ технологических схем для очистки сточных вод малых городов. *Образование и наука в современном мире*. Серия: Инновации, 2017. № 5(12). С. 52–62.

22. Гогина Е. С., Гульшин И. А. Исследование принципиальной

возможности применения одноиловой схемы денитри–нитрификации при реконструкции очистных сооружений Российской Федерации. *Вестник МГСУ*, 2013. №10. С. 166–174.

23. Removal of Ammijnium and Phosphate Ions from Wastewater Samples by Immobilized Chorella / Ch. Infantea et al. *International Journal of Environmental Studies*, 2013. № 1, vol. 7. P. 1–7.

24. Способ очистки сточных вод производства мочевины : пат. 2160711 РФ: МПК 7 C02F1/02, C02F1/76, C02F1/02, C02F101:38, C02F103:36. № 2000112087/12 / Новиков Б. В., Лапин В. А., Иоганн Л. А. ; заявл. 17.05.2000 ; опубл. 20.12.2000.

25. А. с. Кл. 3 02 3 5/08, Способ очистки сточных вод производства мочевины путем сорбции на сильноокислых катионитах. , Г. Н. Ерченко, Н. Г. Огнев, Е. А. Дмитриев. №451641; опубл. 1974.

26. А. с. СССР, Кл 3 02 3 5/00. Способ очистки сточных вод производства карбамида / Х. Н. Назимов, В. Н. Применко. №732212 ; заявл. 1979 ; опубл. 1980.

27. Способ гидролиза мочевины, содержащейся в отработанной воде с установок синтеза мочевины, и колонный аппарат для его осуществления: пат. 3 07 3 273/04 РФ : B01D3/22, C07C273/04. №2056408 / Виченцо Логана ; опубл. 1996.

28. А. с. 3 02 F1/02 СССР, Способ очистки сточных вод производства мочевины / Н. Н. Жуков, Е. И. Дербуков. №186891 ; опубл. 1966.

29. Bolisetty S., Mezzenga R. Amyloid–carbon hybrid membranes for universal water purification. *Nature Nanotechnology*. 2016. №11. pp. 365–371.

30. Methods of isolating urea, urea compositions and methods for producing the same: patent 6 506 305 B2 США. №6506305 B2; stated 25.05.2001, published 14.01.2003.

31. Способ очистки сточных вод производства Меланина: пат. 2503623 РФ. № C02F1 /02 ; заявл. 2012.09.05, опубл. 10.01.2014.

32. Способ очистки сточных вод меламинальных установок: пат. 2400431 РФ №C02F1/04, C02F9/10, C07D251/56, C02F103/362 ; заявл. 2006–06–13, опубл. 27.09.2010.

33. Struvite Precipitation for Ammonia Nitrogen Removal in 7–Aminocephalosporanic Acid Wastewater: статья/Zaixing L. et al. *Molecules*. 2012. № 2. pp. 2126–2139.

34. Removal of Ammijnum and Phosphate Ions from Wastewater Samples by Immobilized Chorella / Infantea Ch., Leonb I. et al. *International Journal of Environmental Studies*. 2013. №7(1), pp. 1–7.
35. Nitrogen Removal from Dye–Industry / Yoshiobu, Yamagiwa et al. *Wastewater using Pile Fabrics as Biomass Carriers*. 2010, pp. 25–37.
36. Комарова Л. Ф., Полетаева М. А. Использование воды на предприятиях и очистка сточных вод в различных отраслях промышленности : учебное пособие . Барнаул: Изд–во АлтГТУ, 2010. 174 с.
37. Багал Л. И. Химия и технология иницирующих взрывчатых веществ : учеб. пособие. Ленинград : Химия, 1975. 362 с.
38. Audrieth L. F., Ogg. B. A. The chemistry of hydrazine : studies allowance. New York: Research Associate University of Illinois, 1951. 237 pp.
39. Куценко С. А., Бутомо Н. В., Гребенюк А. Н. Военная токсикология, радиобиология и медицинская защита: учеб. пособие. Астана : Фолиант, 2004. 525 с.
40. Богданов Н. А. Вопросы токсикологии ракетного топлива : учеб. пособие. Ленинград: ВМА им. С.М. Кирова, 1961. 132 с.
41. Греков А. П. Органическая химия гидразина : монография. Киев : Техника, 1966. 235 с.
42. Колла В. Э., Бердинский И. С. Фармакология и химия производных гидразина : учеб. пособие. Йошкар–Ола: Мар, 1976. 264 с.
43. Абдурахманов Э. И. , Саттарова М. Д. Полупроводниковый сенсор гидразина. *Вестник науки и образования. Серия: Научно–методический журнал*. 2015. № 2. С. 9–13.
44. Иванова Л.А. Влияние ракетного топлива на организм человека на объектах его использования, хранения и утилизации. *Россия молодая. Серия: Передовые технологии в промышленность*. 2015. № 3. С. 153–158.
45. Сергеев С.А. Жидкие ракетные топлива. Информационный бюллетень пресс–центра космодрома. Плесецк, 1991. № 4. URL: <http://www.plesetzk.ru/index.php?d=doc%2Finf&p=inf004>. (дата обращения: 10.05.2018).

46. Fast Synthesis of Hydrazine and Azo Derivatives by Oxidation of Rare-Earth-Metal-Nitrogen Bonds / Zhang L., Xia J. et al. *Organometallics*. 2011. № 30 (3), pp. 375–378.
47. Patil K. C., Mimani R. T. Inorganic Hydrazine Derivatives. Synthesis, Properties and Applications : monograph. India : JohnWiley&Sons,Ltd Noida, 2014. 286 p.
48. Богословский Б. М., Лаптев Н. Г. Химия красителей : учеб. пособие. Москва: Научно-техническая литература РСФСР, 1960. 249 с.
49. Репинская И. Б., Шварцберг М. С. Избранные методы синтеза органических соединений: учеб. пособие. Носовиб.: Ут-на, 2000. 284 с.
50. Overberg Ch. J., Anselm J. P., Lombardino J. G. Organic compounds with nitrogen-nitrogen bonds : studies allowance. New York : Theroland press company, 1966, 128 pp.
51. Физер Л., Физер М. Органическая химия. Углубленный курс: учеб. пособие. / пер. с англ. Н.С. Вульфсона и др. Ленинград: Химия, 1966. 682 с.
52. Греков А.П., Веселов В.Я. Физическая химия гидразина : учеб. пособие. Киев : Наукова думка, 1979, 264с.
53. Sidgwick N. The Organic Chemistry of Nitrogen : studies allowance. London: PLC, 1966. 248 pp.
54. Греков А. П., Сухорукова С. А., Отрошко Г. В. Строение и реакционная способность производных гидразина. *Журнал органической химии*. 1974. № 3. С. 526–530.
55. Греков А. П., Шевченко В. В. Исследование реакционной способности некоторых изоцианатов в реакции с гидразидами карбоновых кислот. *Синтез и физическая химия полиуретанов*. 1967. №1. С. 73–79.
56. Греков А. П., Веселов В. Я. α -Эффект в химии органических соединений. *Успехи химии*. 1978. №47, т.7. С. 1200–1230.
57. Aminolysis of phenyl acetates in aqueous solations. Observations on the in influence of salts, amine structure and base strength / Bruice T.C. et al. *Amer.Cem. Soc.* 1967. Vol. 89, №9. P. 2106–2121.
58. Bruice T.C., Donzel A. α -Effect. Kinetic and thermodynamic nature of the α -effect for amine nucleophiles. *Amer.Cem. Soc.* 1972, Vol. 94 №6. P. 2052–2056.

59. Hoz S., Bunce E. The α -Effect: A Critical Examination of the Phenomenon and Its Origin. *Isreal Journal of Chemistry*. 1985. №2. P. 313–319.
60. Um Ik-H., Buncel E. The Origin of the α -Effect: Dissection of Ground-State and Transition-State Contributions. *Org. Chem.* 2000. Vol.65, № 2. P. 577–582.
61. Коровин Н. В. Гидразин : монография. Ленинград: Химия, 1980. 272с.
62. Иоффе Б. В., Кузнецов М. А., Потехин А. А. Химия органических производных гидразина : учеб. пособие. Ленинград: Химия, 1979. 224 с.
63. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества : учеб. пособие. Ленинград: Химия, 1974. 408 с.
64. Стражев С. В., Березанцев А. Ю., Мехтиев В. Н. Сегидрин (гидразина сульфат) – препарат выбора в практике паллиативной онкологической помощи. *Паллиативная медицина и реабилитация*. 2014. № 3. С. 37–41.
65. Kowal A. T. AB Initio calculation of anharmonic vibrational spectra of hydrazine and hydrazine-D4. *Computational and theoretical chemistry*. 2003. Vol. 625, No.1–3. P. 71–79.
66. Шентаг В. Амины как эффективная альтернатива гидразину. *Водоочистка*. 2005. №6. С. 21–23.
67. Исследования каталитического восстановления тринитробензола гидразин-гидратом / Кашаев В. А. и др. *Вестник технологического университета*. 2017. №4. С. 5–7.
68. Direct synthesis of hydrazine through nitrogen fixation by means of two-photon absorptions : patent US7118655B1 US : US10626688. №7118655 ; declared 25.07.2003 ; issue date 10.10.2006.
69. Direct synthesis of hydrazine and/or ammonia: patent JP18403183A JP : JPS6077112A. №60077112 ; declared 10.01.19983 ; issue date 12.04.1985.
70. Preparation of hydrazine and its compounds: patent US7768F1 US : US56897. № 3976756 ; declared 15.10.1974 ; issue date 24.08.1976.
71. Method of preparing hydrazine salts : patent US3010790A US : US3010790A №2931707, declared 27.07.1958 ; issue date 28.11.1961.

72. Hydrazine Production from Ammonia via Azine / Hayashi H. et al. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1976. Vol. 4, № 15. P. 299–303.

73. Process for producing hydrazine sulphate : patent 423/388 China : C01B 2154. №7118655 ; declared 07.12.1976.; issue date 27.10.1978.

74. Method for manufacturing hydrazine: patent US3869541A US : US19710107 A. №3869541A ; declared 01.03.1972.; issue date 03.04.1975.

75. Current technology for the production of hydrazine the world. TongJiu Hydrazine Hydrate Industry Co., Ltd. News. : news TongJiu Hydrazine Hydrate Industry Co., Ltd. News. 2018. URL: <http://ru.hydrazine-hydrate.org/profile> (reference date: 03.08.2018).

76. Агентство промышленных новостей. Экспресс анализ рынка «производные гидразина или гидроксилamina органические». Исследование рынков & Бизнес аналітика. Номенклатура и классификаторы продукции. Экспресс анализ рынка «производные гидразина или гидроксилamina органические» : статистика. 2001–2016. URL: <http://www.apn-ua.com/dkpp/21584>. (дата обращения: 07.08.2018).

77. Current technology for the production of hydrazine hydrate : news TongJiu Hydrazine Hydrate Industry. 2008. URL : <http://ru.hydrazine-hydrate.org/profile/News131030.html>. – The name of the screen (reference date: 03.07.2017).

78. Lee S. Methane and its Derivatives : studies allowance. New York: Routledge, 1997. 424 p.

79. A new concept for preparing pyrazolidine by the oxidation of 1,3-diaminopropane. Synthesis and formulation of a kinetic model / Hajj A. E. et al. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2016. Vol. 117, № 2, P. 429–432.

80. Kinetic modeling of the synthesis of N-aminopiperidine via the Raschig process: Reaction optimization and continuous process / Darwich C. et al. *Chemical Engineering Journal*. 2014. Vol. 240, № 15. P. 307–318.

81. Preparation of Hydrazine Hydrate from Urea and Sodium Hypochlorite / Sabit N. H., Abduljabbar S. N. et al. *Journal of Iraqi Industrial Research*. 2017. Vol. 4, № 2. P. 41–50.

82. Bougrine A-J., Jacob G., Lacote E. New strategies for the production of spatial grade hydrazine N_2H_4 : combination of kinetic and thermodynamic studies for the development of an original integrated process. 53rd AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, AIAA Propulsion and Energy Forum (AIAA 2017-4615). DIO: <https://arc.aiaa.org/doi/abs/10.2514/6.2017-4615>

83. Encyclopedia of Chemical Technology. 3rd Edition. Vol. 12 / Kirk-Othmer. New York : Wiley-Interscience, 1984. 752 p.

84. Singer J. G. Combustion Fossil Power: studies allowance. Fifth Edition. New York : Harper & Row, 1991. 289 p.

85. Parker S. P. Encyclopedia of Chemistry : enc. Fifth Edition. New York : McGraw Hill Book Company, 1983. P. 460-475.

86. Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis Including Elementary Instrumental Analysis : studies allowance. Third Edition New York : Harper & Row, 1961. 380 p.

87. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод : учеб. пособие. Москва : Химия, 1984. 448 с.

88. Аналитический контроль производства в азотной промышленности. Вып. 14. Контроль производства карбамида (мочевины) : сборник методик / Гос. науч. -исслед. и проект. ин-т азотной пром-сти и продуктов орган. синтеза "ГИАП" : Химия, 1965. 100 с.

89. ГОСТ 27749.1-88. Карбамид. Метод определения биурета. [Действителен от 1988-06-22]. СССР, 1988. 5 с. (Информация и документация).

90. ГОСТ 4919.1-77. Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления растворов индикаторов. [Действителен от 1978-01-01]. СССР, 1978. 13 с. (Информация и документация).

91. Азотная промышленность : реферативный сборник / Научно-исследовательский институт технико-экономических исследований, Государственный научно-исследовательский и проектный институт азотной промышленности и продуктов органического синтеза . Москва : НИИТЭХИМ, 1978. Вып. 4. 101 с.

92. Коренман И. М. Методы количественного химического анализа : учеб. пособие. Москва : Химия, 1989. 128 с.

93. Методическое руководство для проведения анализов в аммиачном производстве : сборник методик / фирма TES Japan. Япония: TES, 1996. 256 с.

94. Коренман И. М. Методы количественного химического анализа : справочник. Москва: Химия, 1989. 128 с.

95. Методичні вказівки до виконання науково–дослідної роботи по темі: «Утилізація зв'язаного азоту шляхом переробки в гідразин сульфат у виробничих стічних водах» : лабораторний практикум / Демчук І.М. та ін. Черкаси : Вертикаль, 2018. 52 с.

96. ГОСТ 11086–76. Гипохлорит натрия. Технические условия. [Действителен от 1977–07–01]. СССР, 1977. 7 с. (Информация и документация).

97. ГОСТ 4204–77. Реактивы. Кислота серная. Технические условия. [Действителен от 1978–07–01]. СССР, 1978. 12 с. (Информация и документация).

98. ГОСТ 2184–77. Кислота серная техническая. Технические условия. [Действителен от 1978–07–01]. СССР, 1978. 19 с. (Информация и документация).

99. ГОСТ 4328–77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия. [Действителен от 1978–07–01]. СССР, 1978. 18 с. (Информация и документация).

100. Девятин В. А. *Методы химического анализа в производстве витаминов* : сборник методик. Москва : Медицина, 1964. 360 с.

101. Резников А. А., Мальковская Е. П., Соколов И. Ю. Методы анализа природных вод *витаминов*. Издание третье : сборник методик. Москва : Недра, 1970. 481 с.

102. Клименко Т.В. Столяренко Г.С. Технологія водо підготовки: лабораторний практикум. Черкаси: Вертикаль, 2010. – 78 с.

103. ГОСТ 5841–74. Реактивы. Гидразин серноокислый. [Действителен от 1976–01–01]. СССР, 1976. 6 с. (Информация и документация).

104. ГОСТ 4171–76 Натрия сульфат 10–водный. Технические условия. [Действителен от 1978–01–01]. СССР, 1978. 14 с. (Информация и документация).

105. Михеева В. И. Метод физико–химического анализа в неорганическом синтезе : учебное пособие. Москва : Химия, 1975. 272 с.
106. Saeedeh S. Tafreshi,¹ Alberto Roldan,^{1,2} Nora H. de Leeuw^{1,2*} Density Functional Theory calculations of the hydrazine decomposition mechanism on the planar and stepped Cu(111) surfaces Physical Chemistry Chemical Physics 17(33) · July 2015. DOI: 10.1039 / C5CP03204K.
107. Fathurrahman F., Kasai H. Density Functional Study of Hydrazine N—N Bond Cleaving on 3d Metal Surfaces Surface Science. July 2015. DOI: 10.1016/j.susc.2015.06.025.
108. L. McKay H., Jenkins S., Wales D. Dissociative Chemisorption of Hydrazine on an Fe{211} Surface The Journal of Physical Chemistry C. 2011. №115. P. 17812–17828. DO I: - 10.1021/jp202155w.
109. Яремчук В. Н. , Кравчук Н. О, Смішний С. С. Волоконно–оптичні перетворювачі температури на основі світловода типу кварц–гліцерин ($\text{SiO}_2\text{--C}_3\text{H}_8\text{O}_3$). *Вимірювальна техніка та метрологія*. 2009. № 70. С. 140–143.
110. Волоконно–оптичний термометр : патент u 2005 05818 UA : G01N 19/10, G02B 6/00, G01K 5/00. №10149 ; заявл. 22.11.2004 ; опубл. 15.11.2005.
111. Сравнительное изучение действия импульсно–периодического микроволнового и рентгеновского излучений на развитие дрозифилы / Князева И. Р. и др. *Вестник Томского государственного университета. Серия: Молекулярная биология развития и старения*. 2007. №302 С. 22–23.
112. Кубракова И. В., Торопченова Б. С. Микроволновый нагрев как средство повышения эффективности аналитических операций (обзор). *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2007. Т. 73, № 5. С. 3–14.
113. Будник, А.Ф. Типове обладнання термічних цехів та ділень : навч. посіб. Суми : СумДУ, 2008. 212 с.
114. Исследования импульсного и непрерывного свч–разрядов, применяемых в технологии получения алмазных пленок / Вихарев А. Л., Горбачев А. М., Колданов В. А., Радищев Д. Б. *Физика плазмы*. 2005. Т.31, №4. С.376–380.

115. Микроволновое стимулирование реакции деалкилирования толуола с водяным паром в присутствии $\text{NiCOCr}/\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора / Литвишков Ю. Н. и др. *Нефтехимия*. 2012. Т.52, № 3. С. 211–214.
116. Многослойное осаждение кварцевого и фторсиликатного стекла на кремниевые пластины в плазме резонансного локального СВЧ разряда пониженного давления / Л. М. Блинов и др. *Журнал радиоэлектроники*. 2018. № 6. URL: <http://jre.cplire.ru/jre/jun18/11/text.pdf> (дата обращения 10.10.2018).
117. Прошкин С. С. К вопросу о точности измерения температуры с помощью тепловизора. Вестник международной академии холода. 2014. С. 51–53. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/k-voprosu-o-tochnosti-izmereniya-temperatury-s-pomoschyu-teplovizoraVF> (дата обращения 11.10.2018).
118. Инфракрасная термография в энергетике Т.1. Основы инфракрасной термографии / Афонина А.В. и др. Санкт–Петербург : СПЭ–ИПК, 2000. 240 с.
119. Баранов И.В. Прошкин С.С. Измерение теплофизических характеристик веществ и материалов в области агрегатных, химических и структурных превращений. *Вестник Международной академии холода*. 2003. №4. С. 31–34.
120. Курбатова Н .А., Троценко Д. П. Методика калибровки тепловых излучателей для определения характеристик оптико–электронных приборов : сборник трудов конференции молодых ученых. Санкт–Петербург: ЛИТМО, 2009. Вып.3. С. 254–259.
121. Вавилов В. П. Александров А. Н. Инфракрасная термографическая диагностика в строительстве и энергетике : учебное пособие. Москва: НТФ «Энергопрогресс», «Энергетик», 2003. 75 с.
122. Богословский В.Н. Строительная теплофизика : учебное пособие. Москва: Высшая школа, 1970. 376 с.
123. Котова С. Применение ИК измерителей температуры для контроля малоразмерных объектов. *Технологии в электронной промышленности*. 2010. № 1. С. 45–47. URL: http://www.tech-e.ru/2010_1_45.php (дата обращения 11.10.2018).

124. Demchuk I. M., Stolyarenko G. S., Tupytska N. I. Recuperation of bound nitrogen by processing into hydrazine sulfate in industrial wastewater. *Вісник Черкаського державного технологічного університету. Серія: Технічні науки*. 2016. №4. С. 114–120
125. Технология серной кислоты и серы. Часть первая / Малинин К. М., Песаков И. Л., Аркин Н. Л., Спинько М. Г. Москва : «ОНТИ», 1935. 447 с.
126. Павлов К. Ф., Романков П. Г., Носков А. А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии : учебное пособие. Ленинград : Химия, 1987. 576 с.
127. ГОСТ 10007–80. Фторопласт–4. Технические условия. [Действителен от 1981–01–07]. СССР, 1981. 15 с. (Информация и документация).
128. ГОСТ 25428–82 Фторопласт–42. Технические условия. [Действителен от 1983–01–07]. СССР, 1983. 21 с. (Информация и документация).
129. Опыт применения фторполимерных материалов в авиационной технике / Бейдер Э.Я. и др. Российский химический журнал. 2008. №3. URL:<https://viam.ru/public/files/2007/2007–204935.PDF> (дата обращения 25.10.2018).
130. ГОСТ 13744–87 Фторопласт–3. Технические условия. [Действителен от 1989–01–01]. СССР, 1989. 18 с. (Информация и документация).
131. Conversion of N-containing compounds of flash steam condensate from carbamide production into hydrazine sulfate / Demchuk I. and other. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. Technology of organic and inorganic substances*. 2019. 1/6(97). P. 53–65. DIO: 10.15587/1729-4061.2019.1555753.
132. Пироженко В. В. Спектроскопическое исследование электронного строения и конфигурационной устойчивости некоторых производных бензо-хино-ниминов: дис. на получение степени к. х. н. : 02.00.03 / КПИ г. Киев, 1992. 174 с.
133. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций : учебное пособие. Москва : Мир, 1977. 658 с.
134. Шавшукова С. Ю. Интенсификация химических процессов воздействием микроволнового излучения Специальности : автор. дис. на

соискание уч. ст. к. т. наук : 07.00.10 / ГНУ «Научно–исследовательский институт малотоннажных химических продуктов и реактивов» (НИИРеактив) Минобразования г. Уфа, 2003. 24 с.

135. Применение микроволнового излучения в органических реакциях / Шахова Ф. А. и др. Научные химические технологии : мат. IV Междун. конф. «Научные химические технологии», Волгоград, 1996. С. 95.

136. Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов / Рахманкулов Д. Л. и др. : учебное пособие. Москва : Химия, 2003. 220 с.

137. Рахманкулов Д. Л., Шавшукова С. Ю., Латыпова Ф. Н. Применение микроволнового излучения в синтезе некоторых ацеталей и их гетероаналогов. Новые направления в химии циклических ацеталей. Сборник: Обзорные статьи. Уфа : Реактив, 2002. 177 с.

138. Рахманкулов Д. Л., Шавшукова С. Ю., Латыпова Ф. Н. Проблема исследования влияния микроволнового излучения на ход химических реакций. Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела : тез. докл. II междун. науч.–практ. конф. «Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела». Уфа : Реактив, 2001. С. 95–96.

139. Интенсификация реакции Принса в условиях микроволнового нагрева / Зорин В. В. и др. *Журнал органической химии*. 1998. Т. 34, № 5. С. 768–769.

140. Применение микроволнового излучения для интенсификации химических процессов Рахманкулов Д. Л. и др. Менделеевский съезд по общей и прикладной химии : тез. докл. XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Москва, 1997. С. 146.

141. Архангельский Ю.С., Девяткин И.И. СВЧ-установки для интенсификации технологических процессов : учебное пособие. Саратов: СГУ, 1983. С. 133.

142. Хабибулин И.Л., Назмутдинов Ф.Ф. Моделирование процессов тепло- и массопереноса в простых средах при фазовых превращениях,

инициируемых микроволновым нагревом. *Теплофизика высоких температур*. 2014. Т.52, №5. С. 727.

143. Назмутдинова Л.Р., Назмутдинов Ф.Ф. Модель высокочастотного электромагнитного воздействия на кинетику химических реакций. *Сборник научных трудов по материалам VIII Международной научно-практической конференции*, г. Белгород, 2015. Часть 1. С. 20–22.

144. Демчук І. М., Столяренко Г. С. Аналіз параметричної стохастичної системи синтезу гідразин–сирця з вторинної сировини в хвильовому реакторі. *Вісник Черкаського державного технологічного університету. Серія: Технічні науки*. 2018. №3. С. 27–33.

145. Демчук І., Столяренко Г. Модельне зображення технологічного процесу утилізації нітрогенвмісних сполук в конденсатах сокової пари виробництва карбаміду шляхом синтезу гідразин сульфату. *Internatoonal academy jornal web of scholar*. 2018. 12(30). С. 10-16. DOI: https://doi.org/10.31435/rsglobal_wos/30122018/6252.

146. Demchuk I. M. Stolyarenko G. S., Kuznetsova S. Y. Hydrazine sulfate technology out of urea production waste in the electromagnetic reactor. *Proceedings of the VI International Scientific and Practical Conference International Trends in Science and Technology 2018 year: collection of articles of reports VI International Scientific and Practical Conference International Trends in Science and Technology*, Warsaw, Poland. 2018. С. 14–20.

147. Демчук І.М. Столяренко Г. С. Економічна оцінка ефективності впровадження технологій вторинної переробки відходів виробництв на прикладі утилізації азотовмісних стоків агрегату синтезу карбаміду. *Вісник Черкаського державного технологічного університету. Серія: Економічні науки*. 2017. №48. С. 37–44.

148. Расчет и конструирование машин и аппаратов химических производств: Примеры и задачи / Михалев М. Ф. и др.. : учебное пособие для студентов вузов. Ленинград : Машиностроение, 1984. С. 301.

149. Демчук І. М., Столяренко Г. С. Дослідження процесу синтезу гідразину в електромагнітному реакторі з конденсатів сокової пари виробництва карбаміду. *Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля*. 2018. №7. С. 37–44

ДОДАТКИ

Додаток А

Технічне завдання від ПАТ «АЗОТ»



ЗАТВЕРДЖУЮ
Технічний директор ПАТ «АЗОТ»

А.Л. Перехрест

2017р.

**ЗАВДАННЯ НА РОЗРОБКУ ТА АПРОБАЦІЮ ПРОЦЕСУ УТИЛІЗАЦІЇ
АЗОТОВІСНИХ СТОКІВ ВИРОБНИЦТВА КАРБАМІДУ ДО СТАДІЇ ДЕСОРБЦІЇ
ТА ГІДРОЛІЗУ
ПЕРЕЛІК ОСНОВНИХ ДАНИХ ТА ВИМОГ**

1. Назва та місцезнаходження замовника	18014, м. Черкаси, вул. Героїв Холодного Яру, 72. ПАТ «АЗОТ»
виконавця	18006, м. Черкаси, бульвар Шевченка, 460. Черкаський державний технологічний університет
2. Підстава для виконання роботи	Договір №845-802 від 01.11.2014 р. про навчання, підготовку, перепідготовку, підвищення кваліфікації або про надання додаткових освітніх послуг
3. Вид роботи	Проект: «Розробка способу утилізації стічної води виробництва карбаміду»
4. Дані про інвестора	Інвестор відсутній, здійснюється за умовами договору
5. Дані про замовника	ПАТ «АЗОТ». 18014, м. Черкаси, вул. Героїв Холодного Яру, 72.
6. Джерело фінансування	Здійснюється за умовами договору №845-802 від 01.11.2014 р.
7. Необхідність розрахунків ефективності інвестицій	Виконуються по завершенню проекту за потребою
8. Дані про виконавців	18006, м. Черкаси, бульвар Шевченка, 460. Черкаський державний технологічний університет За умовами договору №845-802 від 01.11.2014 р., відповідальна особа – аспірант за напрямком підготовки 21.06.01. «Екологічна безпека», пров. інж. ІЦІ Демчук І.М.
9. Мета роботи	Розробка способу утилізації стічної води виробництва карбаміду, що матиме наступні передбачувані наслідки: - зменшення навантаження на установки НДФ; - повернення стічної води у виробництво; - зменшення собівартості карбаміду, за рахунок ліквідації стадії очищення конденсатів сокової пари – десорбції та гідролізу.
10. Стадійність роботи з визначенням затверджувальної стадії	В дві стадії: I - Опрацювання питання очистки

(визначається спільно замовником та виконавцем)	азотовмісних стоків виробництва карбаміду. II – Апробація запропонованого та узгодженого способу очистки конденсатів. По завершенню I стадії результати проекту підлягають обговоренню. Проводиться аналіз оптимального способу утилізації. По завершенню II стадії оформляється акт проведення апробації, що включає отримані результати та економічне обґрунтування отриманих результатів.
11. Інженерні вишукування	Не потрібно
12. Дані про особливі умови розміщення установки	Кліматичні умови об'єкту для апробації вищезгаданого процесу надаються замовником Сейсмічність площадки та група складності умов уточнюються за результатами інженерних вишукувань, які розробляються виконавцем в об'ємі завдання.
13. Основні вимоги та характеристика об'єкта проведення апробації	Проект реалізується на території ЦЛ (печ №241), корпусу 112, за умови залучення до співпраці цехи ЕП та М-2.
14. Черговість виконання роботи, необхідність виділення пускових комплексів	Розробка та апробація процесу утилізації азотовмісних конденсатів виробництва карбаміду до стадії десорбції та гідролізу ц.М-2 планується в три стадії: - опрацювання питання утилізації стоків, що містять суміш амідного та амонійного азоту та розробка способу його утилізації; - апробація способу утилізації стоків на лабораторній установці на території виконавця (ЧДТУ); - апробація установки утилізації азотовмісних стоків на стендовій установці на території замовника (ПАТ «АЗОТ»).
15. Клас (наслідки) відповідальності, категорія складності та установлений строк експлуатації	Встановлений строк експлуатації стендової установки – 6 місяців.
16. Вказівки про необхідність:	
1) розроблення індивідуальних технічних умов	Не потрібно.
2) розроблення окремих проектних рішень у декількох варіантах	Не потрібно.
3) попередніх погоджень проектних рішень	Погоджується з ЦЛ та ТВ.
4) виконання демонстраційних	Розробляється в процесі роботи, подають у

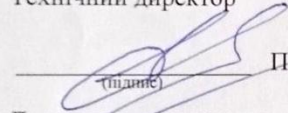
матеріалів, креслень, їх склад та форма	формі звіту в довільному форматі після завершення кожної етапі.
5) виконання науково-дослідних та дослідно-експериментальних робіт у процесі проектування і будівництва, виконання науково-технічного супроводу	Передбачено в процесі роботи над проектом, виконується по етапній сумісно замовником та виконавцем.
6) технічного захисту інформації	Не потрібно.
17. Потужність або характеристика проекту, виробнича програма	Передбачувана потужність визначається в ході роботи та погоджується з ЦІ та ТВ.
18. Вимоги до благоустрою	У відповідності до вимог з ОП, що діють на території підприємства.
19. Вимоги до інженерного захисту території і захисту будинків, будівель і споруд від небезпечних природних чи техногенних факторів	Не потрібно.
20. Вимоги щодо розроблення розділу «Оцінка впливів на навколишнє середовище»	Не потрібно.
21. Вимоги з енергозабезпечення та енергоефективності	У відповідності до діючих правил та нормативних актів, що діють на території замовника.
22. Дані про технології і (або) науково-дослідні роботи, які пропонує застосувати замовник	Передбачається: - опрацювання питання утилізації стоків, що містять суміш амідного та амонійного азоту; - проведення лабораторних досліджень на території виконавця (ЧДТУ) - розробка способу утилізації конденсатів сокової пари до стадії десорбції та гідролізу; - апробація способу утилізації стоків на лабораторній установці на території виконавця (ЧДТУ); - апробація установки утилізації азотовмісних стоків на стендовій установці на території замовника (ПАТ «АЗОТ»).
23. Вимоги до режиму безпеки та охорони праці	У відповідності до діючих правил та нормативних актів, що діють на території замовника (ПАТ «АЗОТ») та виконавця (ЧДТУ).
24. Вимоги щодо розроблення інженерно-технічних засобів цивільного захисту (цивільної оборони)	Не потрібно.
25. Вимоги до систем протипожежного захисту об'єкта	У відповідності до діючих правил та нормативних актів, що діють на території замовника (ПАТ «АЗОТ») та виконавця (ЧДТУ).

26. Вимоги до розроблення спеціальних заходів	Встановлюються в ході проекту.
27. Перелік будинків, будівель та споруд, лінійних об'єктів інженерно-транспортної інфраструктури, що проєктуються	Проект реалізується на території цеху 241 ЦЛ, корпусу 112.
28. Додаткові дані	Надаються в ході роботи за вимогою сторін.
29. Термін початку і закінчення роботи	<i>Початок роботи:</i> серпень 2017 року <i>Кінець роботи:</i> грудень 2018 року
30. Інші необхідні дані	Уточнюються в процесі роботи

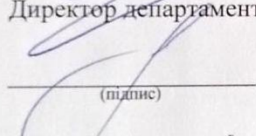
ЗАМОВНИК

ПУБЛІЧНЕ АКЦІОНЕРНЕ
ТОВАРИСТВО «АЗОТ»
18014, м. Черкаси, вул. Героїв Холодного Яру, 72.

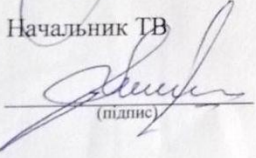
Технічний директор


(підпис) Перехрест А.Л.

Директор департаменту з УП


(підпис) Умярова І.Г.

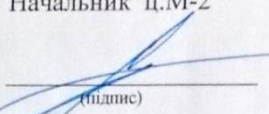
Начальник ТВ


(підпис) Бурлака О.В.

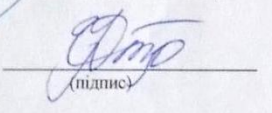
Начальник ЦЛ


(підпис) Загорulyкіна С.В.

Начальник ц.М-2


(підпис) Сорокін В.О.

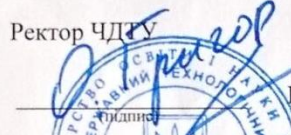
Зам. начальника ЦЛ


(підпис) Кузнєцова С.Ю.

ВИКОНАВЕЦЬ

Черкаський державний
технологічний університет
18006, м. Черкаси, бульвар Шевченка, 460.

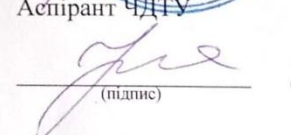
Ректор ЧДТУ


(підпис) Григор О.О.

Науковий керівник, д.т.н., професор


(підпис) Столяренко Г.С.

Аспірант ЧДТУ


(підпис) Демчук І.М.

Додаток Б

Методики досліджень

Б.1 Методики досліджень КСП виробництва карбаміду

Б.1.1 Вимірювання масової частки аміаку у стічній воді титриметричним методом

Метод вимірювання титриметричний, ґрунтується на нейтралізації аміаку розчином соляної кислоти в присутності індикатора метилового червоного або бромфенолового синього. Діапазон вимірювань масової частки аміаку від 0,6 до 40 %. Хід проведення експерименту:

У конічну колбу місткістю 250 см³ наливають циліндром 80 см³ – 100 см³ дистильованої води та піпеткою вводять 5 см³, 10 см³, 20 см³, або 25 см³ проби стічної води, слідкуючи за тим, щоб при внесенні проби кінець піпетки торкався поверхні води. До розчину додають три-чотири краплі розчину індикатора метилового червоного або бромфенолового синього та титрують розчином соляної кислоти з молярною концентрацією $C(\text{HCl})=1$ моль/дм³ до зміни забарвлення від жовтого до червоного з індикатором метиловим червоним або від синього до жовтого з індикатором бромфеноловим синім.

Масову частку аміаку в КСП (C_{NH_3}) у відсотках обчислюють за формулою:

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{V \cdot K \cdot 0,017 \cdot 100}{V_1}, \quad (\text{Б.1})$$

де V – об'єм розчину соляної кислоти з молярною концентрацією $C(\text{HCl})=1$ моль/дм³, витрачений на титрування, см³;

K – коригувальний коефіцієнт для приведення молярної концентрації розчину соляної кислоти до номінального значення;

0,017 – маса аміаку, яка відповідає 1 см^3 розчину соляної кислоти з молярною концентрацією $C(\text{HCl})=1\text{ моль/дм}^3$, г;

V_1 – об'єм проби, взятий для титрування, см^3 .

Б.1.2 Визначення вмісту біурету фотоколориметричним методом

Метод вимірювання – фотоколориметричний, ґрунтується на взаємодії біурету з лужним розчином сульфату міді з утворенням комплексної сполуки, забарвленої у синій колір. Аміак, наявність якого заважає визначенню біурету, попередньо відганяють з ацетоном або метанолом. Діапазон вимірювань масової частки біурету від 0,005 до 2,5%.

Підготовка до виконання вимірювання. Для побудови графіку, що проградуєвано потрібно приготувати змішаний розчин. Для цього у мірну колбу місткістю 100 см^3 вміщують наважку сірчаноокислої міді масою $(0,5\pm 0,02)$ г (всі реактиви для приготування розчину зважують з точністю до другого десяткового знака), циліндром додають 20 см^3 дистильованої води та розчиняють наважку. Потім циліндром додають 40 см^3 розчину гідроксиду натрію з молярною концентрацією $C(\text{NaOH}) = 0,5\text{ моль/дм}^3$, у якому попередньо розчинили наважку калію–натрію виннокислої масою $(1,5 \pm 0,02)$ г. Розчин перемішують та додають йодид калію, наважку якого масою $(0,5\pm 0,02)$ г попередньо розчинили у $5\text{ см}^3 - 10\text{ см}^3$ дистильованої води. Об'єм розчину у колбі доводять до позначки дистильованою водою та перемішують. Термін зберігання змішаного розчину – 1 місяць.

Побудова градуєвального графіка. Для побудови градуєвального графіка на визначення вмісту біурету в мірні колби місткістю 50 см^3 вводять з бюретки або піпеткою 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0; 14,0 см^3 стандартного розчину з масовою концентрацією біурету 1 мг/см^3 , що відповідає 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0; 14,0 мг біурету. У кожену колбу вводять з бюретки 15 см^3 змішаного розчину, піпеткою вводять 10 см^3 розчину гідроксиду натрію з

молярною концентрацією $C(\text{NaOH})=0,5$ моль/дм³, об'єми розчинів доводять дистильованою водою до позначки та перемішують.

Через 10 хв вимірюють оптичну густину отриманих розчинів щодо контрольного розчину на спектрофотометрі UV-580 при довжині хвилі (540 ± 10) нм у кюветі з товщиною шару 10 мм, що поглинає світло. Контрольний розчин містить усі реактиви крім стандартного розчину.

Градувальний графік для визначення біурету, побудований на екрані спектрофотометра UV-5800PC, роздруковуємо за допомогою програмного забезпечення спектрофотометра UV-5800PC. Кількість паралельних вимірювань не повинна бути менш як чотири.

Виконання вимірювань. Якщо в пробі міститься аміак (більшій ніж 0,5 % масових) його відганяють. Для цього у фарфорову чашку переносять піпеткою від 1 до 10 см³ проби, циліндром додають 50 см³ ацетону або метанолу, циліндром або піпеткою додають 5 см дистильованої води та випарюють на водяній бані, поки у чашці не залишиться 8 см³ – 10 см³ розчину. Після охолодження розчин кількісно переносять у мірну колбу місткістю 50 см³, змиваючи залишок у чашці дистильованою водою з піпетки місткістю 10 см³. Якщо в пробі міститься менше ніж 0,5 % масових аміаку, піпеткою відбирають від 1 до 10 см³ проби та переносять у мірну колбу місткістю 50 см³. Потім у всіх випадках у мірну колбу вводять з бюретки 15 см³ змішаного розчину, піпеткою вводять 10 см³ розчину гідроксиду натрію з молярною концентрацією $C(\text{NaOH}) = 0,5$ моль/дм³, об'єм розчину доводять дистильованою водою до позначки та перемішують. Через 10 хв вимірюють оптичну густину отриманого розчину щодо контрольного розчину на спектрофотометрі UV-5800PC при довжині хвилі (540 ± 10) нм у кюветі з товщиною шару 10 мм, що поглинає світло. Контрольний розчин містить усі реактиви крім проби. За градувальним графіком знаходять масу біурету в об'ємі розчину, взятому для аналізу.

Обчислення результатів вимірювань. Масову частку біурету ($C_{\text{біур.}}$) у відсотках обчислюють за формулою:

$$C_{\text{біур.}} = \frac{m \cdot 100}{V \cdot \rho \cdot 1000}, \%, \quad (\text{Б.2})$$

де m – маса біурету, знайдена за допомогою градуювального графіка, мг;

ρ – густина розчину, взятого для аналізу, г/см³;

V – об'єм розчину, взятий для аналізу, см³.

Б.1.3 Вимірювання масової частки карбаміду у стічній воді формальдегідним методом

Метод вимірювання титриметричний, ґрунтується на попередній мінералізації амідного азоту сірчаною кислотою до аміачного азоту, при подальшій взаємодії якого з формальдегідом виділяється сірчана кислота. Сірчану кислоту, яка виділилася, титрують розчином гідроксиду натрію в присутності змішаного індикатора. Дана методика забезпечує визначення масової частки карбаміду в розчині в діапазоні вимірювань від 0,5 до 20 %. Границі сумарної відносної похибки становлять $\pm 0,2$ %.

Виконання вимірювань. У конічну колбу місткістю 250 см³ наливають циліндром 15 см³ - 20 см³ розчину з масовою часткою сірчаної кислоти 50 % і піпеткою вводять аліквоту проби стічної води (10 – 50 см³), слідкуючи за тим, щоб при внесенні проби кінець піпетки був злегка занурений у розчин кислоти. Вміст колби перемішують, закривають колбу лійкою або грушоподібною скляною пробкою і обережно нагрівають на електроплитці до припинення бурхливого виділення бульбашок вуглекислого газу. Потім нагрів збільшують, знімають лійку або грушоподібну скляну пробку, кип'ятять вміст колби до повного припинення виділення бульбашок вуглекислого газу та продовжують нагрівання до появи білих парів сірчаної кислоти. Під час нагрівання вміст колби періодично обережно перемішують, обертаючи колбу круговими рухами. Потім колбу охолоджують до температури навколишнього повітря та обережно

при перемішуванні додають циліндром 50 см³ - 70 см³ дистильованої води, омиваючи стінки колби. До охолодженого розчину додають три - чотири краплі розчину індикатора метилового червоного та обережно нейтралізують надлишок сірчаної кислоти розчином гідроксиду натрію з молярною концентрацією $C(\text{NaOH})=5$ моль/дм³ до блідо-рожевого забарвлення, потім продовжують нейтралізацію розчином гідроксиду натрію з молярною концентрацією $C(\text{NaOH})=1$ моль/дм³ до появи жовтого забарвлення. У колбу додають циліндром 40 см³ нейтрального розчину формаліну (розчин з масовою часткою формальдегіду 20 %, безпосередньо перед виконанням аналізу нейтралізують розчином гідроксиду натрію з молярною концентрацією $C(\text{NaOH})=1$ моль/дм³ з індикатором фенолфталеїном), декілька крапель розчину змішаного індикатора (Змішаний індикатор – фенолфталеїн і тимолфталеїн, розчин індикатора готують згідно з ГОСТ 4919.1-77.) та титрують розчином гідроксиду натрію з молярною концентрацією $C(\text{NaOH})=1$ моль/дм³ до малинового забарвлення. Необхідно пам'ятати, що після додавання формаліну розчин у колбі набуває рожевого забарвлення, яке при титруванні переходить у жовтий колір, а потім у малиновий, що свідчить про кінець титрування.

Обчислення результатів вимірювань. Масову частку карбаміду в пробі ($C_{\text{карб}}$) у відсотках обчислюють за формулою:

$$C_{\text{карб.}} = \frac{V \cdot K \cdot 0,03 \cdot 100}{V_1} - 1,765 \cdot C_{\text{NH}_3}, \quad (\text{Б.3})$$

де V – об'єм розчину гідроксиду натрію з молярною концентрацією $C(\text{NaOH})=1$ моль/дм³, витрачений на титрування, см³;

K – коригувальний коефіцієнт для приведення молярної концентрації розчину гідроксиду натрію до номінального значення;

0,03 – маса карбаміду, яка відповідає 1 см³ розчину гідроксиду натрію з молярною концентрацією $C(\text{NaOH})=1$ моль/дм³, г;

V_1 – об'єм розчину проби, взятий для титрування, см³;

1,765 – коефіцієнт перерахунку маси аміаку на еквівалентну масу карбаміду;

C_{NH_3} – масова частка аміаку у пробі, %.

Примітка 1. Якщо масова частка біурету у пробі більша ніж 2 %, то масову частку карбаміду у пробі ($C_{карб}$) у відсотках обчислюють за формулою:

$$C_{карб.} = \frac{V \cdot K \cdot 0,03 \cdot 100}{V_1} - 1,765 \cdot C_{NH_3} - 0,8 \cdot C_{бiур.}, \quad (Б.4)$$

де 0,8 – коефіцієнт, який враховує гідроліз біурету до карбаміду;

$C_{бiур.}$ – масова частка біурету у пробі, %.

Інші позначення ті самі, що у формулі (В.3).

Б.1.4 Визначення вмісту двооксиду вуглецю (IV) в КСП

Метод вимірювання – метод потенціометричного титрування, ґрунтується на нейтралізації гідроксидом натрію, що додають у надлишку, оксиду вуглецю (IV), який знаходиться у розчинах у вигляді карбонату амонію, карбамату та вугільної кислоти. Аміак, що при цьому виділився, зв'язується формаліном з утворенням гексаметилентетраміну. Надлишок гідроксиду натрію та карбонат натрію, який утворився, титрують розчином соляної кислоти на іономірі до значення рН 8,7. Треба пам'ятати, що інші кислотні залишки (хлориди, сульфати, нітрати) повинні бути відсутніми. Діапазон вимірювання масової частки оксиду вуглецю (IV) від 0,2 % до 40 %.

Виконання вимірювань. У хімічний стакан місткістю 100 см³ або 250 см³ вводять піпеткою у залежності від очікуваної масової частки оксиду вуглецю (IV) від 5 см³ до 100 см³ відібраної пробі. Якщо відібрана проба містить менше ніж 100 мг оксиду вуглецю (IV), то у стакан вводять із бюретки 15 см³ розчину гідроксиду натрію з молярною концентрацією $C(NaOH)=0,2$ моль/дм³. Якщо проба містить більше ніж 100 мг оксиду вуглецю (IV), то у стакан вводять із бюретки 15 см³ розчину гідроксиду натрію з молярною концентрацією

$C(\text{NaOH})=1$ моль/дм³. Стакан ставлять на магнітну мішалку, занурюють у розчин електроди іономіра (іономір універсальний типу ЭВ-74 або аналогічного типу) й проводять перемішування розчину. Потім у стакан циліндром додають 25 см³ попередньо нейтралізованого до значення рН 8,7 37 % розчин формаліну. та при перемішуванні повільно, але безперервно титрують вміст стакану розчином соляної кислоти з молярною концентрацією $C(\text{HCl})=0,1$ моль/дм³ або $C(\text{HCl})=0,5$ моль/дм³ у залежності від молярної концентрації розчину гідроксиду натрію, який вміщували у стакан. У кінці титрування розчин кислоти додають по одній краплі до досягнення значення рН 8,7. Якщо протягом 10 с значення рН не змінюється, титрування вважають закінченим, відмічають об'єм соляної кислоти, витрачений на титрування (V_1). Аналогічно проводять контрольне титрування з усіма реактивами, але без проби. Відмічають об'єм соляної кислоти, витрачений на контрольне титрування (V_0).

Масову частку оксиду вуглецю (IV) (C_{CO_2}) у відсотках обчислюють за формулою:

$$C_{\text{CO}_2} = \frac{(V_0 - V_1) \cdot K \cdot T \cdot 100}{V}, \quad (\text{Б.5})$$

де V_0 – об'єм розчину соляної кислоти, витрачений на контрольне титрування, см³;

V_1 – об'єм розчину соляної кислоти, витрачений на титрування проби, см³;

K – коригувальний коефіцієнт для приведення молярної концентрації розчину соляної кислоти до номінального значення;

T – маса оксиду вуглецю (IV), яка відповідає 1 см³ розчину соляної кислоти з молярною концентрацією $C(\text{HCl})=0,1$ моль/дм³ або $C(\text{HCl})=0,5$ моль/дм³, г. Для розчину соляної кислоти з молярною концентрацією $C(\text{HCl})=0,1$ моль/дм³ $T=0,0044$ г; для розчину соляної кислоти з молярною концентрацією $C(\text{HCl})=0,5$ моль/дм³ $T=0,022$ г;

V – об'єм розчину, взятий для титрування, см³.

Б.1.5 Визначення вмісту металів в КСП та інших розчинниках N-вмісних сполук

Для визначення кількісного вмісту металів були використані спектральні методи аналізу, а саме атомно-абсорбційний аналіз. Фотометрія абсорбції полум'я – метод заснований на здатності вільних атомів деяких елементів селективно поглинати резонансне випромінювання певної для кожного елемента довжини хвилі. Аналізований розчин у вигляді аерозолі розпиляють в полум'я пальника. В полум'ї відбувається термічна дисоціація молекул з утворенням атомів, що знаходяться в незбудженому стані. Ці атоми поглинають випромінювання, що проходить через полум'я пальника від зовнішнього стандартного джерела випромінювання (наприклад, від лампи з порожнистим катодом), що містить пари визначуваного елемента. Для визначення кожного елемента потрібна окрема лампа. Випромінювання лампи проходить через полум'я пальника. Вимірюють відношення інтенсивностей випромінювання, що пройшло через полум'я без проби і після розпиленості досліджуваного розчину. Метод дозволяє визначати до 10^{-9} г/мл солей металів.

Аналізи визначення вмісту металів (Fe, Cu, Ni та Cr) проводилося на обладнанні яке пройшло метрологічний контроль. Перед передачею проб на спектроскоп, проводилася попередня підготовка пробі стічної води, котра охоплювала наступне: упарювання попередньо відібраної проби в кількості від 1 до 2 дм³ до утворення сухого залишку; розчинення металів в 50 см³ концентрованої азотної кислоти, кваліфікації «особливо чиста» за допомогою розтирання сухого залишку з азотною кислотою; фільтрування кислого розчину через фільтр «синя стрічка» з промиванням фільтру 20 см³ концентрованої азотної кислоти, кваліфікації «особливо чиста»; до упарювання розчину до залишкової кількості розчину 5÷10 см³ та кількісне перенесення в мірну колбу місткістю 25 см³; доведення об'єму колбі до мітки концентрованою азотною кислотою кваліфікації «особливо чиста». Діапазон вимірювання становить 0,006 – 2,0 мг/дм³.

Визначення кількісного та якісного складу гіпохлориту натрію, а саме: визначення масової концентрації активного хлору в розчині; визначення масової концентрації лугу в перерахунку на NaOH; визначення масової концентрації заліза проводилося відповідно до ГОСТ 11086-76 [96].

Визначення якості сірчаної кислоти проводилося відповідно до ГОСТ 4204-77 «Реактивы. Кислота серная. Технические условия» та ГОСТ 2184-77 «Кислота серная техническая. Технические условия» [97–98].

Визначення якості гідроксиду натрію, проводилося відповідно до ГОСТ 4328-77 «Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия» [99].

Б.2 Методики досліджень, напівпродуктів, продукту та різного-роду відходів

Б.2.1 Визначення масової частки гідразину у розчинах титриметричним методом

Метод вимірювання титриметричний (йодометричний). Він ґрунтується на окисненні гідразину розчином йоду у слабо лужному середовищі. Якщо масова частка гідразину у розчинах більша ніж 5 %, застосовують метод прямого титрування розчином йоду до появи стійкого синього забарвлення.

Перед початком кількісного визначення вмісту гідразину в синтез розчині після синтезу гідразин-сирцю, проводять якісний аналіз синтез-розчину. Для проведення якісного аналізу у конічну колбу місткістю 10 см³ вволять 10 см³ проби та додають 5 см³ 20% розчину соляної кислоти та 10 см³ розчину *n*-диметиламінобензальдегіда (*n*-ДМАБА).

Приготування розчину n-ДМАБА. Для приготування розчину *n*-ДМАБА масою 4 г, зважену з точністю до другого десяткового знака, розчиняють у 200 см³ етилового спирту, доливають циліндром 15 см³ концентрованої соляної кислоти та перемішують.

Якщо розчин набуває помаранчевого забарвлення, то це свідчить про наявність гідразину в синтез-розчині. За інтенсивністю забарвлення (від блідо-помаранчевого до червоно-помаранчевого), можна вибрати метод кількісного визначення гідразину. Так, за умови забарвлення розчину з п-ДМАБА в світло-помаранчевий потрібно використовувати фотометричний метод визначення гідразину в розчині. При наявності яскраво-помаранчевого забарвлення – титриметричний метод визначення вмісту гідразину в синтез-розчині.

Обов'язковою умовою при визначенні кількості гідразину в синтез-розчині є відсутність в ньому іонів амонію, яка перевіряється наступним чином: у конічну колбу місткістю 50 см³ вводять 20 см³ проби, доводять за допомогою потенціометричного титрування розчином соляної кислоти з молярною концентрацією $C(\text{HCl}) = 1 \text{ моль/дм}^3$ з використанням іономіра типу ЭВ-74 або аналогічного типу до досягнення рН розчину 7,0. Далі до нейтральної проби додають 1 см³ 5 % масового розчину сегнетової солі та 1 см³ реактиву Неслера. За умови зміни забарвлення розчину в блідо-жовтий або жовтий колір рекомендовано проводити визначення гідразину фотометричним методом, так як дане явище свідчить про вміст непрореагованого аміаку в синтез розчині, котрий завищує показники вмісту гідразину в синтез-розчині. При відсутності зміни забарвлення проби можна проводити визначення гідразину за допомогою як прямого так і зворотного йодометричного титрування.

При вимірюванні масової частки гідразину у розчинах в діапазоні від 0,005 до 5 %, застосовують метод зворотного титрування. У цьому випадку у пробу вводять розчин йоду і після окислення гідразину надлишок йоду титрують розчином тіосульфату натрію в присутності крохмалю. Відносна похибка вимірювання становить $\pm 5\%$ в діапазоні концентрацій від 0,1 до 5 % та $\pm 10\%$ в діапазоні концентрацій від 0,005 до 0,1 %.

За необхідності пробу можна розвести. Для цього у мірну колбу місткістю 100 см³ вводять піпеткою 10 см³ розчину гідразину, який аналізують, доводять

об'єм розчину до позначки дистильованою водою та перемішують (при розведення визначену концентрацію слід помножити на коефіцієнт 0,1).

Метод прямого титрування застосовують при аналізі розчинів з масовою часткою гідразину $5 \div 25$ %. Відносна похибка вимірювання становить $\pm 2\%$.

Б.2.1.1 Метод зворотного титрування.

Виконання вимірювання. У конічну колбу місткістю 250 см^3 з пришліфованою пробкою вводять піпеткою від 2 до 25 см^3 проби або розведеного розчину та додають циліндром здистильовану воду до загального об'єму 50 см^3 . Доводять за допомогою потенціометричного титрування розчином соляної кислоти з молярною концентрацією $C(\text{HCl}) = 1 \text{ моль/дм}^3$ (за умови наявності сильнолужного середовища) або розчином гідроксиду натрію з молярною концентрацією $C(\text{NaOH}) = 1 \text{ моль/дм}^3$ з використанням іоніміра типу ЭВ-74 або аналогічного типу до досягнення рН розчину $7,2 \pm 0,1$. Потім вводять піпетками 25 см^3 розчину йоду з молярною концентрацією $C(1/2 \text{ I}_2) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$, закривають колбу пробкою і ретельно перемішують. Через 3 – 5 хв додають піпеткою 5 см^3 розчину з масовою часткою соляної кислоти 10 % та титрують надлишок йоду розчином тіосульфату натрію з молярною концентрацією $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ до слабо-жовтого забарвлення. Піпеткою вводять 1 см^3 розчину крохмалю з масовою часткою крохмалю 1% та продовжують титрування до знебарвлення синього кольору розчину. Одночасно проводять контрольне титрування, для чого до 50 см^3 дистильованої води додають 2 см^3 розчину гідроксиду натрію з молярною концентрацією $C(\text{NaOH}) = 0,2 \text{ моль/дм}^3$, 25 см^3 розчину йоду з молярною концентрацією $C(1/2 \text{ I}_2) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$, закривають колбу пробкою і ретельно перемішують. Через 3 – 5 хв додають піпеткою 5 см^3 розчину з масовою часткою соляної кислоти 10 % та титрують надлишок йоду розчином тіосульфату натрію з молярною концентрацією $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ до слабо-жовтого забарвлення.

Піпеткою вводять 1 см³ 1% розчину крохмалю та продовжують титрування до знебарвлення синього кольору розчину.

Обчислення результатів вимірювань значення масової концентрації титриметричним методом. Масову частку гідразину у розчинах для методу зворотного титрування C_2 у відсотках обчислюють за формулою:

$$C_r = \frac{(V_k - V) \cdot K \cdot 0.0008 \cdot 100}{V_a \cdot \rho}, \%, \quad (\text{Б.6})$$

де V_k – об'єм розчину тіосульфату натрію, витрачений на контрольне титрування, см³;

V – об'єм розчину тіосульфату натрію, витрачений на титрування аліквотної частини, см³;

K – коригувальний коефіцієнт для приведення молярної концентрації розчину тіосульфату натрію до номінального значення;

0,0008 – маса гідразину, яка відповідає 1 см³ розчину тіосульфату натрію з молярною концентрацією $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1$ моль/дм³, г;

ρ – густина вихідної проби, г/см³;

V_a – об'єм розчину, взятий для титрування, см³.

Б.2.1.2 Метод прямого титрування

У мірну колбу місткістю 100 см наливають циліндром 10 – 15 см³ дистильованої води, закривають пробкою і зважують з точністю до четвертого десяткового знака. У колбу піпеткою вводять 0,4 см³ розчину гідразину, який аналізують, закривають пробкою і зважують з точністю до четвертого десяткового знака. Об'єм розчину доводять до позначки дистильованою водою та перемішують (розчин 1). У конічну колбу місткістю 250 см³ вводять піпеткою 10 см³ розчину 1, доводять значення водневого показника за допомогою потенціометричного титрування розчином соляної кислоти з

молярною концентрацією $C(\text{HCl}) = 1 \text{ моль/дм}^3$ (за умови наявності сильнолужного середовища) або розчином гідроксиду натрію з молярною концентрацією $C(\text{NaOH}) = 1 \text{ моль/дм}^3$ з використанням іономіра типу ЭВ-74 або аналогічного типу до досягнення $\text{pH } 7,2 \pm 0,1$. Потім вміщують наважку натрію вуглекислого кислого масою 1 г, зважену з точністю до другого десяткового знака і циліндром наливають 20 см^3 дистильованої води. Вміст колби ретельно перемішують і титрують розчином йоду до слабо-жовтого забарвлення. Піпеткою вводять 1 см^3 1% розчину крохмалю та продовжують титрування до появи синього забарвлення розчину, яке не зникає протягом 1 – 2 хв.

Масову частку гідразину у розчинах для методу прямого титрування ($C_{\text{гідр}}$) у відсотках обчислюють за формулою:

$$C_{\text{гідр}} = \frac{V \cdot K \cdot 0.0008 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot 10}, \%, \quad (\text{Б.7})$$

де V – об'єм розчину йоду, витрачений на титрування, см^3 ;

K – коригувальний коефіцієнт для приведення молярної концентрації розчину йоду до номінального значення;

0,0008 – маса гідразину, яка відповідає 1 см^3 розчину йоду з молярною концентрацією еквівалента $C(1/2 \text{ I}_2) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$, г;

100 – місткість мірної колби з розчином 1, см^3 ;

m – маса наважки вихідної проби, яку взяли для розведення, г;

10 – об'єм розчину 1, взятий для титрування, см^3 .

Б.2.2 Визначення масової концентрації гідразину фотоколориметричним методом

Діапазон вимірювання масової концентрації гідразину від 8 до 200 мкг/дм^3 . Відносна похибка вимірювання становить $\pm 7 \%$. Метод вимірювання – фотоколориметричний, ґрунтується на взаємодії гідразину з п–

диметиламінобензальдегідом (п-ДМАБА) з утворенням азіну, який під дією соляної кислоти зазнає хімічне перегрупування й перетворюється в сполуку, яка забарвлює розчин у помаранчевий колір. Оптичну густину забарвленого розчину вимірюють на спектрофотометрі UV-5800PC при довжині хвилі (440 ± 10) нм.

Підготовка до виконання вимірювання. Для приготування розчину п-диметиламінобензальдегіда (п-ДМАБА) наважку п-ДМАБА масою 4 г, зважену з точністю до другого десяткового знака, розчиняють у 200 см³ етилового спирту, доливають циліндром 15 см³ концентрованої соляної кислоти та перемішують.

Для побудови градуувального графіка у мірні колби місткістю 25 см³ вносять піпеткою 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 см³ стандартного розчину з масовою концентрацією гідразину 1 мкг/см³, що відповідає 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 мкг гідразину. Об'єми у колбах доводять до позначки розчином соляної кислоти, розбавленої дистильованою водою в об'ємному співвідношенні 2:25, і переносять розчини у конічні колби місткістю 100 см³. У кожную конічну колбу додають піпетками по 2 см³ розчину соляної кислоти, розбавленої дистильованою водою в об'ємному співвідношенні 2:25, та по 20 см³ розчину п-ДМАБА, перемішуючи розчини після додавання кожного реактиву. Через 5 хвилин вимірюють оптичну густину отриманих розчинів щодо розчину порівняння на спектрофотометрі UV-5800PC при довжині хвилі (440 ± 10) нм у кюветі з товщиною шару 10 мм, що поглинає світло. Розчин порівняння готують одночасно з градуувальними розчинами, для цього до 25 см³ дистильованої води додають піпетками 2 см³ концентрованої соляної кислоти та 20 см³ розчину п-ДМАБА, перемішуючи розчини після додавання кожного реактиву.

Градуувальний графік для визначення гідразину, побудований на екрані спектрофотометра UV-800PC роздруковуємо за допомогою програмного забезпечення спектрофотометра UV-5800PC. Кількість паралельних вимірювань не повинна бути менш як чотири.

Виконання вимірювань. У конічну колбу місткістю 100 см³ вносять піпеткою від 5 см³ до 25 см³ проби води (в залежності від очікуваної масової концентрації гідразину). Якщо для аналізу взяли менше ніж 25 см³ проби води, то додають з бюретки або піпеткою здистильовану воду до об'єму 25 см³. Додають піпеткою 2 см³ концентрованої соляної кислоти, перемішують вміст колби і додають піпеткою 20 см³ розчину п-ДМАБА. В разі аналізу кислого фільтрату додавання концентрованої сірчаної кислоти зайве. Через 5 хвилин вимірюють оптичну густину отриманих розчинів щодо розчину порівняння на спектрофотометрі UV-5800PC при довжині хвилі (440±10) нм у кюветі з товщиною шару 10 мм, що поглинає світло. Розчин порівняння готують одночасно з робочими розчинами, для цього до 25 см³ дистильованої води додають піпетками 2 см³ концентрованої соляної кислоти та 20 см³ розчину п-ДМАБА, перемішуючи розчини після додавання кожного реактиву. За виміряною оптичною густиною на градувальному графіку знаходять масу гідразину в мікрограмах в об'ємі проби, що взяли для аналізу.

Масову концентрацію гідразину у пробах ($C_{\text{гідраз.}}$) у мікрограмах на кубічний дециметр обчислюють за формулою:

$$C_{\text{гідраз.}} = \frac{m \cdot 1000}{V}, \text{ мкг/дм}^3, \quad (\text{Б.8})$$

де m – маса гідразину, знайдена за допомогою градувального графіка, мг;

V – об'єм розчину, який взяли для фотометрування, см³.

Б.2.3 Виконання вимірювань масової концентрації залишкового активного хлору титриметричним методом

Метод вимірювання титриметричний, ґрунтується на попередньому додаванні до проби, яка містить активний хлор і хлораміни, йодистого калію та титруванні йоду, що виділився, розчином тіосульфату натрію в присутності

крохмалю. Діапазон вимірювань масової концентрації залишкового активного хлору від 0,5 мг/дм³ до 10 г/дм³. Границі сумарної відносної похибки $\pm 5\%$.

Виконання вимірювань. У конічну колбу місткістю 250 см³ вводять піпеткою від 1 до 100 см³ проби, що аналізують, доводять об'єм в колбі дистильованою водою до загального об'єму 100 см³. Далі в колбу вносять піпетками 5 см³ розчину йодистого калію, 5 см³ буферного розчину, 1 см³ 1% розчину крохмалю й титрують розчином тіосульфату натрію з молярною концентрацією $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,01$ моль/дм³ до зникнення синього забарвлення. Буферний розчин з водневим показником $\text{pH} = 4,6$ готують наступним чином: в мірну колбу місткістю 500 см³ наливають циліндром 109 см³ розчину оцтової кислоти з молярною концентрацією $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1$ моль/дм³, додають циліндром 50 см³ розчину гідроксиду натрію з молярною концентрацією $C(\text{NaOH}) = 1$ моль/дм³, доводять об'єм дистильованою водою до відмітки та перемішують. При необхідності корегують значення водневого показника за допомогою іономіра.

Масову концентрацію залишкового активного хлору (C_{Cl_2}) у міліграмах на кубічний дециметр обчислюють за формулою:

$$C_{\text{Cl}_2} = \frac{V \cdot K \cdot 0,355 \cdot 1000}{V_{\text{пр}}}, \quad (\text{Б.9})$$

де V – об'єм розчину тіосульфату натрію з молярною концентрацією; $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,01$ моль/дм³, витрачений на титрування, см³

K – коригувальний коефіцієнт для приведення молярної концентрації розчину тіосульфату натрію до номінального значення;

0,355 – маса хлору, еквівалентна 1 см³ розчину тіосульфату натрію з молярною концентрацією $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,01$ моль/дм³, мг;

$V_{\text{пр}}$ – об'єм проби взятий для аналізу, см³.

Б.2.4 Визначення вмісту сірчаної кислоти у фільтраті та в синтез розчині після реактора змішувача сірчаної кислоти з гідразин сирцем.

Метод вимірювання титриметричний, ґрунтується на нейтралізації вільної сірчаної кислоти гідроксидом натрію в присутності індекатора – бромфенолового синього.

Виконання вимірювань. Від 1 до 100 см³ (в залежності від очікуваного вмісту) проби піпеткою переносять в конічну колбу місткістю 250 см³ та доводять об'єм проби дистильованою водою до загального об'єму 100 см³. До проби додають 4-5 крапель 1% спиртового розчину бромфенолового синього та титрують вміст колби розчином натрію гідроксиду з молярною концентрацією $C(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/дм³.

Вміст вільної сірчаної кислоти ($\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$) у відсотках обчислюють за формулою:

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{V \cdot K \cdot 0,004904 \cdot 100}{V_1}, \quad (\text{Б.10})$$

де V – об'єм розчину гідроксиду натрію з молярною концентрацією $C(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/дм³, витрачений на титрування, см³;

K – коригувальний коефіцієнт для приведення молярної концентрації розчину гідроксиду натрію до номінального значення;

0,004904 – кількість сірчаної кислоти, яка відповідає 1 см³ розчину гідроксиду натрію з молярною концентрацією $C(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/дм³, г.

Б.2.5 Вимірювання масової частки аміаку малих концентрацій фотометричним методом

Для визначення вмісту аміаку малих концентрацій обрано фотоколориметричний метод, який дає змогу визначати малі концентрації та дає відносно невелику похибку вимірювання, що рівна 2%. Діапазон вимірювання від 0,01 до 10 мг/дм³.

Підготовка до виконання вимірювання. Для зменшення похибки вимірювання, будують два градувальні графіки.

Побудова градувального графіка № 1 (для великих концентрацій). У мірні колби місткістю 50 см^3 вводять піпеткою або із бюретки 1; 2; 3; 4; 5 см^3 основного стандартного розчину з масовою концентрацією іонів амонію 0.1 мг/см^3 , що відповідає 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 мг іонів амонію. У кожену колбу додають циліндром дистильовану воду до об'єму 40 см^3 , вводять піпетками 1 см^3 розчину сегнетової солі та 1 см^3 реактиву Неслера, перемішуючи вміст коли після додавання кожного реактиву, доводять об'єми розчинів у колбах дистильованою водою до позначки і перемішують. Через 10 хв вимірюють оптичну густину отриманих розчинів на спектрофотометр UV-5800PC при довжині хвилі $(440 \pm 10)\text{ нм}$ в кюветах з товщиною шару 10 мм, що поглинає світло відносно контрольного розчину. Контрольний розчин готують одночасно з градувальними розчинами, для цього до 40 см^3 дистильованої води додають ті ж самі реактиви у тому ж порядку. За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи на осі абсцис значення маси іонів амонію в міліграмах, а на осі ординат відповідні їм значення оптичної густини. Для побудови графіку, що проградуйовано використаний спектрофотометр UV-5800PC. Вміст аміаку, відповідно до програмних обрахунків, визначається за градувальним графіком.

Розчин сегнетової солі з масовою часткою калію-натрію виннокислого 5 % готують наступним чином: наважку сегнетової солі масою $(5,00 \pm 0,02)\text{ г}$, зважену з точністю до другого десяткового знака, розчиняють у здистильованій воді об'ємом 95 см^3 до розчину піпеткою або циліндром додають реактив Неслера з розрахунку 10 см^3 на 1 дм^3 розчину сегнетової солі, отриманий розчин фільтрують через фільтр „біла стрічка" та зберігають у темному місці у посуді з темного скла.

Побудова градувального графіка № 2. У мірні колби місткістю 50 см^3 вводять піпеткою або із бюретки 1; 2; 4; 6; 8; 10 см^3 основного розчину з

масовою концентрацією іонів амонію $0,01 \text{ мг/см}^3$, що відповідає $0,01$; $0,02$; $0,04$; $0,06$; $0,08$; $0,10 \text{ мг}$ іонів амонію. У кожну колбу додають циліндром дистильовану воду до об'єму 40 см^3 , вводять піпетками 1 см^3 розчину сегнетової солі та 1 см^3 реактиву Неслера, перемішуючи вміст колб після додавання кожного реактиву, доводять об'єми розчинів у колбах дистильованою водою до позначки і перемішують. Через 10 хв вимірюють оптичну густину отриманих розчинів на спектрофотометрі UV-5800PC при довжині хвилі $(440 \pm 10) \text{ нм}$ в кюветах з товщиною шару 10 мм , що поглинає світло відносно контрольного розчину. Контрольний розчин готують одночасно з градуювальними розчинами, для цього до 40 см^3 дистильованої води додають ті ж самі реактиви у тому ж порядку. За отриманими даними будують градуювальний графік, відкладаючи на осі абсцис значення маси іонів амонію в міліграмах, а на осі ординат відповідні їм значення оптичної густини. Для побудови графіку, що проградуйовано використаний спектрофотометр UV-5800PC. Вміст аміаку, відповідно до програмних обрахунків, визначається за градуювальним графіком в міліграмах.

Виконання вимірювань. У мірну колбу місткістю 50 см^3 вводять піпеткою від 1 см^3 до 48 см^3 проби води, яку аналізують (в залежності від масової концентрації іонів амонію). У колбу при необхідності додають циліндром дистильовану воду до об'єму 40 см^3 , вводять піпетками 1 см^3 розчину сегнетової солі та 1 см^3 реактиву Неслера, перемішуючи вміст колби після додавання кожного реактиву, доводять об'єм розчину у колбі дистильованою водою до позначки і перемішують.

Через 10 хв вимірюють оптичну густину отриманого розчину на спектрофотометрі UV-5800PC при довжині хвилі $(440 \pm 10) \text{ нм}$ в кюветах з товщиною шару 10 мм , що поглинає світло відносно контрольного розчину. Контрольний розчин готують одночасно з робочими розчинами, для цього до 40 см^3 дистильованої води додають ті ж самі реактиви у тому ж порядку.

За отриманим значенням оптичної густини за допомогою градувальних графіків знаходять масу іонів амонію у міліграмах в об'ємі проби, який взяли для аналізу.

Примітка 1. Якщо проба води, яку аналізують, має кисле середовище, то попередньо проводять нейтралізацію проби. Для цього у конічну колбу місткістю 250 см³ вносять піпеткою від 1 см³ до 40 см³ проби води, додають циліндром здистильовану воду до об'єму 50 см³, вносять піпеткою або з крапельниці три–чотири краплі розчину індикатора метилового оранжевого та титрують вміст колби розчином гідроксиду натрію з молярною концентрацією $C(\text{NaOH}) = 1 \text{ моль/дм}^3$ або $C(\text{NaOH}) = 20 \%$ до зміни забарвлення розчину з рожевого до оранжевого. Відмічають об'єм розчину гідроксиду натрію, витрачений на титрування.

Перед виконанням вимірювання масової концентрації іонів амонію фотоколориметричним методом у мірну колбу місткістю 50 см³ вносять піпеткою такий самий об'єм проби, як і для нейтралізації, додають об'єм розчину гідроксиду натрію, витрачений для нейтралізації, і далі проводять вимірювання.

Примітка 2. Для вод з великим вмістом аміаку допускається розведення проби. Для цього в мірну колбу місткість 1дм³ вносять аліквоту проби і доводять об'єм розчину у колбі дистильованою водою до позначки і перемішують. Під час обчислення проби враховується розведення, для цього масову концентрацію аміаку множать на коефіцієнт розведення, котрий визначається за формуло:

$$K_p = \frac{1000}{V_{\text{алікв}}}, \quad (\text{Б.10})$$

де $V_{\text{алікв}}$ – об'єм проби взятий для розведення, см³.

Масову концентрацію іонів амонію в перерахунку на аміак (C_{NH_3}) в пробі води у міліграмах на кубічний дециметр обчислюють за формулою:

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{m \cdot 1000}{V}, \text{ мг/дм}^3, \quad (\text{Б.11})$$

де m – маса іонів амонію, знайдена за допомогою градуовального графіка, мг;

V – об'єм проби, який взяли для аналізу, см^3 .

Б.2.6 Визначення вмісту карбаміду фотометричним методом

Метод вимірювання – фотоколориметричний, ґрунтується на взаємодії карбаміду з п-диметиламінобензальдегідом (п-ДМАБА) з утворенням комплексної сполуки, забарвленої у жовтий колір. Діапазон вимірювання масової концентрації карбаміду від 0,025 до 0,5 мг/дм³. Оптичну густину забарвленого розчину вимірюють на спектрофотометрі UV-5800PC при довжині хвилі (440 ± 10) нм. Відносна похибка = 2%.

Підготовка до виконання вимірювання. Приготування розчину п-диметиламінобензальдегіда (п-ДМАБА). Наважку п-ДМАБА масою 30 г, зважену з точністю до другого десяткового знака, розчиняють в 1 дм³ етилового спирту, циліндром додають 100 см³ концентрованої соляної кислоти, перемішують та фільтрують через фільтр «червона стрічка». Розчин зберігають у посуді з темного скла, розчин придатний до використання протягом одного місяця.

Побудова графіку, що проградуйовано. Для побудови графіку, що проградуйовано на визначення вмісту карбаміду у мірні колби місткістю 100 см³ вводять піпеткою або з бюретки 0,05; 0,10; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 1,00 см³ стандартного розчину карбаміду з масовою концентрацією карбаміду 5 мг/см³, що відповідає 0,25; 0,50; 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00 мг карбаміду, додають до позначки дистильовану воду та ретельно перемішують. У конічні колби

місткістю 50 см³ або 100 см³ піпеткою переносять по 10 см³ кожного з отриманих розчинів, що відповідає 0,025; 0,050; 0,100; 0,200; 0,300; 0,400; 0,500 мг карбаміду, додають піпеткою по 5 см³ розчину п-ДМАБА та перемішують. Через 15 хв вимірюють оптичну густину отриманих розчинів на спектрофотометрі UV-5800PC при довжині хвилі (440 ± 10) нм в кюветах з товщиною шару 10 мм, що поглинає світло відносно контрольного розчину. Контрольний розчин готують одночасно з градуювальними розчинами, для цього до 10 см³ дистильованої води додають 5 см³ розчину п-ДМАБА. За отриманими даними будують градуювальний графік, відкладаючи на осі абсцис значення маси карбаміду в міліграмах, а на осі ординат відповідні їм значення оптичної густини. Для побудови графіку, що проградуйовано використаний спектрофотометр UV-5800PC.

Виконання вимірювань. У конічну колбу місткістю 50 см³ або 100 см³ піпеткою вводять від 1 см³ до 10 см³ проби води, яку аналізують. У разі необхідності пробу попередньо фільтрують. Якщо проби взято менше ніж 10 см³, піпеткою додають дистильовану воду до загального об'єму 10 см³, вводять піпеткою 5 см³ п-ДМАБА та перемішують. Через 15 хв вимірюють оптичну густину отриманих розчинів на спектрофотометрі UV-5800PC при довжині хвилі (440 ± 10) нм в кюветах з товщиною поглинаючого світло шару 10 мм відносно контрольного розчину.

Масову концентрацію карбаміду ($C_{\text{карб.}}$) у пробі в міліграмах на кубічний дециметр обчислюють за формулою:

$$C_{\text{карб.}} = \frac{m \cdot 1000}{V}; \text{мг/дм}^3, \quad (\text{Б.12})$$

де m - маса карбаміду, знайдена за допомогою градуювального графіка, мг;

V - об'єм проби води, який взяли для аналізу, см³.

У разі розведення проби у мірній колбі місткістю V_k і фотометрування 10 см³ розведеної проби у формулу (Б.12) вводять коефіцієнт розведення, який дорівнює $V_k/10$. Масову частку карбаміду ($C_{карб.}$) у пробі у відсотках (у разі необхідності) обчислюють за формулою:

$$C_{карб.} = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot \rho \cdot 1000}; \%, \quad (\text{Б.13})$$

де ρ – густина проби, яку аналізують, г/см³.

Всі інші позначення згідно з формулою (Б.12).

Визначення якості готового продукту – ГС проводилося у відповідності з ГОСТ 5841-74 «Реактивы. Гидразин сернокислый» [103].

Визначення якості побічного продукту, що утворюється в процесі синтезу ГС – десятиводного натрій сульфату проводилося у відповідності з ГОСТ 4171-76 «Натрия сульфат 10-водный. Технические условия» [104].

Додаток В

Розрахунок лабораторної установки конверсії N-вмісних речовин КСП в N_2H_4 під тиском

В.1 Розрахунок довжини ніхромового дроту для нагріву колони синтезу до температури процесу

Вихідні дані:

- початкова температура, $T = 288 \text{ K}$;
- кінцева температура, $T = 433 \text{ K}$;
- маса колони синтезу, $m = 1,9 \text{ кг}$;
- сила струму, $I = 8 \text{ A}$;
- час нагріву, $\tau = 9000 \text{ с}$.

1. Виведення формули для визначення довжини дроту проводимо з наступних рівнянь:

а) Рівняння теплового балансу:

$$Q_1 = c \cdot m \cdot \Delta t. \quad (\text{В.1})$$

б) Рівняння Джоуля-Ленца:

$$Q_2 = I \cdot R \cdot \tau. \quad (\text{В.2})$$

г) Опір в рівнянні (В.2) дорівнює:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S}. \quad (\text{В.3})$$

д) Прирівнюємо рівняння (В.1) та (В.2) та отримуємо рівняння для визначення довжини ніхромового дроту:

$$\begin{aligned}
 Q_1 &= Q_2 = c \cdot m \cdot \Delta t = I \cdot R \cdot \tau \Rightarrow \\
 \Rightarrow R &= \frac{c \cdot m \cdot \Delta t}{I^2 \cdot \tau} = \rho \cdot \frac{l}{S} \Rightarrow \\
 l &= \frac{(c_1 + c_2) \cdot m \cdot (T_2 - T_1) \cdot S}{I^2 \cdot \tau \cdot \rho}, \quad (B.4)
 \end{aligned}$$

де c_1 – питома теплоємність азбесту, Дж/кг·К;

c_2 – питома теплоємність сталі марки 12Х18Н10Т, Дж/кг·К;

ρ – питомий опір ніхромового дроту, Ом·мм²/м.

S – площа поперечного перерізу ніхромового дроту, мм², визначається за формулою:

$$S = 0,785 \cdot d^2, \quad (B.5)$$

де d – діаметр ніхромового дроту, мм.

$$S = 0,785 \cdot 2^2 = 3,14 \text{ мм.}$$

Приймаю $c_1 = 800$ Дж/кг·К; $c_2 = 520$ Дж/кг·К, $\rho = 1,225$ Ом·мм²/м. [126].

$$l = \frac{(800 + 520) \cdot 1,9 \cdot (433 - 288) \cdot 3,14}{8^2 \cdot 9000 \cdot 1,225} = 1,62 \text{ м.}$$

Для нагріву колони синтезу при вихідних параметрах необхідно 1,62 м ніхромового дроту.

В.2 Розрахунок товщини стінки колони синтезу

Вихідні дані:

- внутрішній діаметр, $D = 50$ мм;
- робочий тиск, $p = 2,3$ МПа;
- температура середовища, $t_c = 160$ °С;
- матеріал колони синтезу – листовий прокат з сталі марки 12Х18Н10Т;
- швидкість корозії, $\Pi = 0,1$ мм/рік;
- строк експлуатації, $\tau_b = 15$ років.

1. Розрахункова температура стінки колони синтезу становить:

$$t = t_c = 160 \text{ °С.} \quad (\text{В.6})$$

Так як температура середовища позитивна.

2. Допустима напруження:

- в робочому стані:

$$[\sigma] = \eta \cdot \sigma^*, \quad (\text{В.7})$$

де η – коригувальний коефіцієнт в залежності від виду матеріалу з якого виготовлена колона синтезу;

σ^* - нормативний допустимий тиск при температурі 160 °С для сталі марки 12Х18Н10Т, МПа.

Приймаю $\eta = 1,0$, так як матеріал з якого виготовлена колона синтезу – листовий прокат; $\sigma^* = 145,28$ МПа [148].

$$[\sigma] = 1 \cdot 145,28 = 145,28 \text{ МПа,}$$

- при гідравлічному випробуванні:

$$[\sigma]_{\text{д}} = \frac{\sigma_{T20}}{1,1}, \quad (\text{B.8})$$

де σ_{T20} – мінімальне значення межі текучості, при 20°C для сталі марки 12X18H10T.

Приймаю $\sigma_{T20} = 240 \text{ МПа}$ [148].

$$[\sigma]_{\text{д}} = \frac{240}{1,1} = 218,18 \text{ МПа}.$$

3. Пробний тиск при гідравлічному випробуванні визначається за формулою:

$$p_{\text{и}} = \max \left\{ \begin{array}{l} \frac{1,25 \cdot p \cdot [\sigma_{20}]}{[\sigma]} \\ p+0,3 \end{array} \right\}, \quad (\text{B.9})$$

де $[\sigma_{20}]$ – допустиме напруження для сталі марки 12X18H10T при 20°C .

Приймаю $[\sigma_{20}] = 160 \text{ МПа}$ [4, с.11, табл. 1.3].

$$p_{\text{и}} = \max \left\{ \begin{array}{l} \frac{1,25 \cdot 2,3 \cdot 160}{145,28} = 3,17 \text{ МПа} \\ 2,3+0,3 = 2,6 \text{ МПа} \end{array} \right\} = 3,17 \text{ МПа}.$$

4. Надбавка до розрахункової товщини стінки для компенсації корозії визначається за формулою:

$$c_K = \Pi \cdot \tau_{\text{в}}, \quad (\text{B.10})$$

$$c_K = 0,1 \cdot 15 = 1,5 \text{ мм.}$$

5. Розрахункова товщина стінки визначається з рівняння:

$$s_p = \max \left\{ \frac{p \cdot D}{2 \cdot \varphi \cdot [\sigma] - p}, \frac{p_u \cdot D}{2 \cdot \varphi \cdot [\sigma]_u - p_u} \right\}, \quad (\text{B.11})$$

де φ – коефіцієнт міцності зварного шва.

Приймаю $\varphi = 1$, так як зварний шов був виконаний автоматичною дуговою електрозваркою.

$$s_p = \max \left\{ \frac{2,3 \cdot 0,05}{2 \cdot 1 \cdot 145,28 - 2,3} = 0,399 \text{ м}, \frac{3,17 \cdot 0,05}{2 \cdot 1 \cdot 218,18 - 3,17} = 0,366 \text{ м} \right\} = 0,399 \text{ мм.}$$

Заокруглюємо до стандартного значення 0,4 мм.

6. Товщина стінки з урахуванням надбавок:

$$s = s_p + c, \quad (\text{B.12})$$

$$s = 0,4 + 1,5 = 1,9 \text{ мм.}$$

Приймаю стандартне значення товщини стінки 2 мм.

7. Перевірка правильності розрахунку проводиться за нерівністю:

$$\frac{s-c}{D} \leq 0,1, \quad (\text{B.13})$$

$$\frac{(2-1,5) \cdot 10^{-3}}{0,05} = 0,01 \leq 0,1.$$

Нерівність виконується. Таким чином товщина стінки в 2 мм витримає як робочий тиск так і тиск при гідравлічному випробуванні.

В.3 Розрахунок товщини плоских кришки та днища

1. Розрахункова товщина кришки та днища:

$$s_{п,р} = \max \left\{ \begin{array}{l} K \cdot K_0 \cdot D_p \cdot \sqrt{\frac{p}{\varphi \cdot [\sigma]}} \\ K \cdot K_0 \cdot D_p \cdot \sqrt{\frac{p_u}{\varphi \cdot [\sigma]_u}} \end{array} \right\}, \quad (\text{B.14})$$

де K – коефіцієнт плоскої кришки (днища), який враховує її тип, $K = 0,45$ [148];

K_0 – коефіцієнт плоскої кришки (днища), який враховує кількість та розміри отворів;

K_0 для одного отвору згідно з наступної формулою:

$$K_0 = \sqrt{1 + \frac{d}{D_p} + \left(\frac{d}{D_p} \right)^2}, \quad (\text{B.15})$$

де d – зовнішній діаметр отвору, мм.

$$K_0 = \sqrt{1 + \frac{12}{50} + \left(\frac{12}{50}\right)^2} = 1,13.$$

$$s_{п.р} = \max \left\{ \begin{array}{l} 0,45 \cdot 1,13 \cdot 0,05 \cdot \sqrt{\frac{2,3}{1 \cdot 145,28}} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ м} \\ 0,45 \cdot 1,13 \cdot 0,05 \cdot \sqrt{\frac{3,17}{1 \cdot 218,18}} = 3,06 \cdot 10^{-3} \text{ м} \end{array} \right\} = 3,2 \text{ мм.}$$

2. Товщина кришки та днища становить:

$$s_{п.} = s_{п.р.} + c, \quad (B.16)$$

$$s_{п.} = 3,2 + 1,5 = 4,7 \text{ мм}$$

Згідно зі стандартного ряду товщин листового прокату беремо товщину матеріалу 5 мм.

Додаток Г

Розрахунок значень питомого теплового потоку від температури стінки відвідної трубки

Г.1 Алгоритм розрахунку значень питомого теплового потоку від температури стінки відвідної трубки

Розрахунок значень питомого теплового потоку (q):

$$q = \frac{Q}{F} = \frac{t_{\text{вн}} - t_{\text{зов.}}}{r} = \frac{\lambda_{\text{ст.}}}{\delta_{\text{ст.}}} \cdot (t_{\text{вн.}} - t_{\text{зов.}}), \text{Вт/м}^2, \quad (\text{Г.1})$$

де q - значення питомого теплового потоку, Вт/м²;

$\delta_{\text{ст}}$ - товщина стінки, м;

$\lambda_{\text{ст}}$ - коефіцієнт теплопровідності стінки матеріалу, Вт/м·К;

Q - тепловий потік (витрата теплоти), Вт;

F - площа поверхні стінки, м²;

$t_{\text{вн}}$, $t_{\text{зов.}}$ – температура внутрішньої та зовнішньої поверхні стінки відповідно, К;

r - термічний опір стінки м²·К /Вт

$\delta_{\text{ст}}$ - товщина стінки, м;

$\lambda_{\text{ст}}$ - коефіцієнт теплопровідності стінки матеріалу, Вт/м·К;

Також питомий тепловий потік можна знайти за формулою:

$$q = K \cdot (T_{\text{реакц.сум.}} - t_{\text{н.с.}}), \text{Вт/м}^2, \quad (\text{Г.2})$$

де K – коефіцієнт теплопередачі стінки, Вт/м²·К;

$t_{н.с.}$ – температура навколишнього середовища, К;

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta_{cm.}}{\lambda_{cm.}}}, \text{Вт/м}^2 \cdot \text{К}, \quad (\text{Г.3})$$

де α_1 – коефіцієнт тепловіддачі від рідини до стінки апарату, $\text{Вт/м}^2 \cdot \text{К}$.

$$\alpha_1 = Nu \cdot \frac{\lambda_{cm.}}{l}, \text{Вт/м}^2 \cdot \text{К}, \quad (\text{Г.4})$$

де Nu - критерій Нуссельта;

l – характерний лінійний розмір процесу тепловіддачі, що є параметричною функцією критичного радіусу судини, вираженого через основні фізичні властивості киплячого теплоносія, м. Для даного процесу l – внутрішній діаметр відвідної трубки ($l = 0.018$ м).

$$Nu = C Re^{n_1} \cdot Pr^{n_2}, \quad (\text{Г.5})$$

де Re – критерій Рейнольдца;

Pr – критерій Прандля (для даного процесу $Pr = 1,75$ [159]);

C, n_1, n_2 – сталі (для даного процесу $C = 0,125$; $n_1 = 2/3$; $n_2 = 1/3$).

$$Re = w \cdot l / \mu, \quad (\text{Г.6})$$

де w – середня швидкість руху реакційної суміші, м/с;

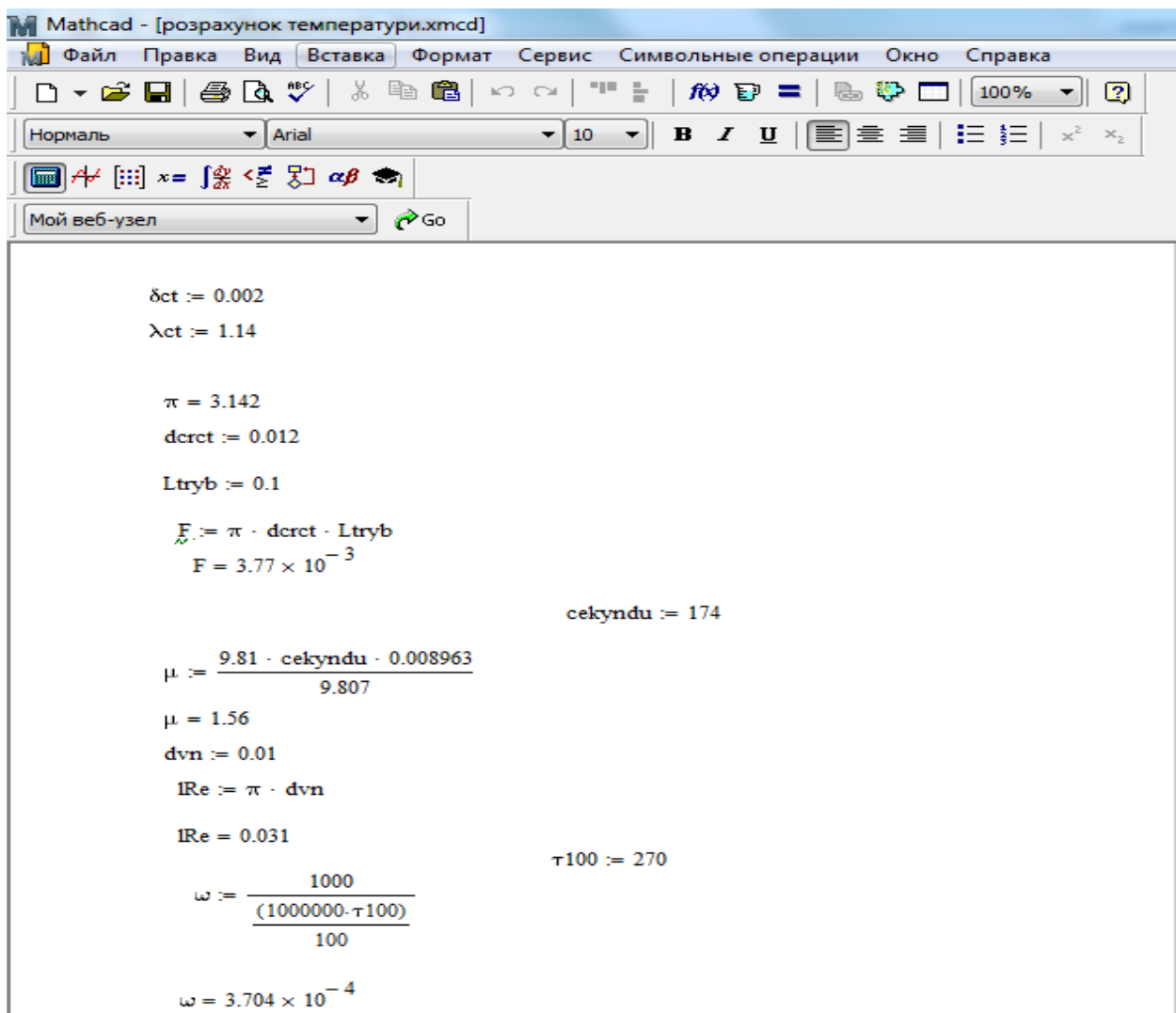
μ – динамічний коефіцієнт в'язкості, прирівнюється до в'язкості реакційної суміші, Па/с.

Для встановлення залежності значення питомого теплового потоку за допомогою математичних наближень вирішується наступна система рівнянь:

$$\left\{ \begin{array}{l} T_{\text{реакц.сум.}} = \frac{(q - K \cdot t_{н.с.})}{K} \\ T_{\text{реакц.сум.}} = (q \cdot \frac{\delta_{ст}}{\lambda_{ст}}) + T_{стінки.} \end{array} \right\} \quad (Г.7)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} T_{\text{реакц.сум.}} = (q \cdot \frac{\delta_{ст}}{\lambda_{ст}}) + T_{стінки.} \end{array} \right\} \quad (Г.8)$$

Г.2 Програма алгоритму розрахунку залежності значення питомого теплового потоку від температури стінки відповідної трубки



$$\underline{\text{Re}} := \omega \cdot \frac{\text{lRe}}{\text{u}}$$

$$\text{Re} = 7.458 \times 10^{-6}$$

$$\underline{\text{C}} := 0.125$$

$$\text{n1} := \frac{2}{3} \quad \text{n2} := \frac{1}{3}$$

$$\text{Pr} := 1.75$$

$$\text{Nu} := \text{C} \cdot \text{Re}^{\text{n1}} \cdot \text{Pr}^{\text{n2}}$$

$$\text{Nu} = 5.75 \times 10^{-5}$$

$$\text{a} := \text{Nu} \cdot \frac{\lambda_{\text{ct}}}{\text{Ltryb}}$$

$$\text{a} = 6.555 \times 10^{-4}$$

$$\underline{\text{K}} := \frac{1}{\frac{1}{\text{a}} + \frac{\delta_{\text{ct}}}{\lambda_{\text{ct}}}}$$

Given

$$\text{Trs} = \frac{(q - K \cdot \text{Tns})}{K} \quad \begin{array}{ll} \text{Tct} := 351.2 \\ \text{Tns} := 293 \quad K = 6.555 \times 10^{-4} \end{array}$$

$$\text{Trs} = \left(q \cdot \frac{\delta_{\text{ct}}}{\lambda_{\text{ct}}} \right) + \text{Tct}$$

$$\text{Find}(q, \text{Trs}) \rightarrow \begin{pmatrix} 0.42229443230732604741 \\ 351.20074086742510057 \end{pmatrix}$$

Додаток Д

Розрахунку кількості вхідних компонентів синтез-розчину для синтезу гідразин-сирця з КСП

Д.1 Алгоритм розрахунку кількості вхідних компонентів синтез- розчину для синтезу гідразин-сирця

Визначення кількості NaOCl , з масовою концентрацією гіпохлориту натрію (C_{NaOCl}), вираженою у % масових, для реакції (5.1), потрібної для синтезу гідразину з 100 г КСП:

$$m^1_{\text{NaOCl}_{100\%}} = \frac{Mr_{\text{NaOCl}} \cdot N_{\text{NaOCl}} \cdot m_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}}{Mr_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} \cdot N_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}}, \text{Г}, \quad (\text{Д.1})$$

$$V^1_{\text{NaOCl}} = \frac{100 \cdot m^1_{\text{NaOCl}_{100\%}}}{C_{\text{NaOCl}} \cdot \rho_{\text{NaOCl}}}, \text{см}^3, \quad (\text{Д.2})$$

де $m^1_{\text{NaOCl}_{100\%}}$ – маса гіпохлориту натрію 100 %, що витрачається на проходження реакції (5.1), г;

V^1_{NaOCl} – об'єм гіпохлориту натрію, см^3 ;

$m_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}$ – маса карбаміду в 100 см^3 стічної води, г;

Mr_{NaOCl} – молярна маса гіпохлориту натрію, г/моль;

$Mr_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}$ – молярна маса карбаміду, г/моль;

N_{NaOCl} – кількість моль гіпохлориту натрію, згідно еквімолярного теоретичного співвідношення, моль;

ρ_{NaOCl} – густина розчину гіпохлориту натрію, г/см^3 ;

$N_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}$ – кількість молів карбаміду, згідно еквімолярного теоретичного співвідношення, моль.

Визначення кількості гіпохлориту натрію, з масовою концентрацією гіпохлориту натрію C_{NaOCl} , вираженою у %, для реакції (5.2), потрібної для синтезу гідразину з 100 г конденсатів сокової пари:

$$m^2_{\text{NaOCl}_{100\%}} = \frac{Mr_{\text{NaOCl}} \cdot N_{\text{NaOCl}} \cdot m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2}}{Mr_{\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2} \cdot N_{\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2}}, \text{Г}, \quad (\text{Д.3})$$

$$V^2_{\text{NaOCl}} = \frac{100 \cdot m_{\text{NaOCl}_{100\%}}}{C_{\text{NaOCl}} \cdot \rho_{\text{NaOCl}}}, \text{см}^3, \quad (\text{Д.4})$$

де $m^2_{\text{NaOCl}_{100\%}}$ – маса гіпохлориту натрію 100 %, що витрачається на проходження реакції (5.2), г;

V^2_{NaOCl} – об'єм гіпохлориту натрію, що витрачається на реакцію 5.2, см^3 ;

$m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2}$ – маса біурету в 100 см^3 , г;

$Mr_{\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2}$ – молярна маса біурету, г/моль;

$N_{\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2}$ – кількість молів біурету, згідно еквімолярного теоретичного співвідношення, моль;

Визначення кількості гіпохлориту натрію, з масовою концентрацією гіпохлориту натрію C_{NaOCl} , вираженою у %, для реакцій (5.3) та (5.4), потрібної для синтезу гідразину з 100 г конденсатів сокової пари:

$$m^3_{\text{NaOCl}_{100\%}} = \frac{Mr_{\text{NaOCl}} \cdot N_{\text{NaOCl}} \cdot m_{\text{NH}_3}}{Mr_{\text{NH}_3} \cdot N_{\text{NH}_3}}, \text{Г}, \quad (\text{Д.5})$$

$$V^3_{\text{NaOCl}} = \frac{100 \cdot m^3_{\text{NaOCl}_{100\%}}}{C_{\text{NaOCl}} \cdot \rho_{\text{NaOCl}}}, \text{см}^3, \quad (\text{Д.6})$$

де $m^3_{\text{NaOCl}_{100\%}}$ – маса гіпохлориту натрію 100%, що витрачається на реакцію (5.3), г;

V_{NaOCl}^3 – об'єм гіпохлориту натрію, що витрачається на реакцію (5.3), см^3 ;

m_{NH_3} – маса аміаку в 100 см^3 стічної води, г;

Mr_{NH_3} – молярна маса аміаку, г/моль;

N_{NH_3} – кількість молів аміаку, згідно еквімолярного теоретично співвідношення, моль;

N_{NaOCl} – кількість молів гіпохлориту натрію, згідно еквімолярного теоретично обґрунтованого співвідношення, моль.

Теоретичний об'єм розчину гіпохлориту натрію на 100 г азотовмісної сировини (стічної води агрегату синтезу карбаміду до стадії десорбції та гідролізу) визначається за формулою:

$$V_{\text{NaOCl}_{40\%}} = V_{\text{NaOCl}_{40\%}}^1 + V_{\text{NaOCl}_{40\%}}^2 + V_{\text{NaOCl}_{40\%}}^3, \text{см}^3 \quad (\text{Д.7})$$

Визначення кількості гідроксиду натрію кваліфікації «чистий для аналізу», з масовою концентрацією гідроксиду натрію 98,5% для реакції (5.1), потрібної для синтезу гідразину з 100 г конденсатів сокової пари:

$$m_{\text{NaOH}_{100\%}}^1 = \frac{Mr_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}} \cdot m_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}}{Mr_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} \cdot N_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}}, \text{г}, \quad (\text{Д.8})$$

$$m_{\text{NaOCl}_{98.5\%}}^1 = \frac{100 \cdot m_{\text{NaOH}_{100\%}}^1}{98,5}, \text{г}, \quad (\text{Д.9})$$

де $m_{\text{NaOH}_{100\%}}^1$ – маса гідроксиду натрію 100 %, г;

$m_{\text{NaOH}_{98.5\%}}^1$ – маса наважки гіпохлориту натрію 98,5 %, см^3 ;

$m_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}$ – маса карбаміду в 100 г стічної води, г;

Mr_{NaOH} – молярна маса гідроксиду натрію, г/моль;

$Mr_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}$ – молярна маса карбаміду, г/моль;

N_{NaOH} – кількість моль гідроксиду натрію, згідно еквімолярного теоретично обґрунтованого співвідношення, моль;

$N_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}$ – кількість молів карбаміду, згідно еквімолярного теоретично обґрунтованого співвідношення, моль.

Визначення кількості гідроксиду натрію для реакції (5.3) потрібної для синтезу гідазину з 100 г конденсатів сокової пари проводиться за формулами, наведеними нижче:

$$m^2_{\text{NaOH}_{100\%}} = \frac{Mr_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}} \cdot m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2}}{Mr_{\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2} \cdot N_{\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2}}, \text{Г}, \quad (\text{Д.10})$$

$$m^2_{\text{NaOH}_{98,5\%}} = \frac{100 \cdot m_{\text{NaOH}_{100\%}}}{98,5}}, \text{Г}, \quad (\text{Д.11})$$

де $m^2_{\text{NaOH}_{100\%}}$ – маса гідроксиду натрію 100 %, що витрачається на реакцію (5.3), г;

$m^2_{\text{NaOH}_{98,5\%}}$ – маса наважки гідроксиду натрію 98,5 %, що витрачається на реакцію (5.4), см³;

$m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2}$ – маса біурету в 100 г стічної води що витрачається на реакцію (5.4), г;

$Mr_{\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2}$ – молярна маса біурету, г/моль;

$N_{\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2}$ – кількість молів біурету, згідно еквімолярного теоретично обґрунтованого співвідношення, моль;

N_{NaOH} – кількість молів гідроксиду натрію, згідно еквімолярного теоретично обґрунтованого співвідношення, моль.

Визначення кількості гідроксиду натрію 98,5 % для реакції (5.4) :

$$m^3_{\text{NaOH}_{100\%}} = \frac{Mr_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}} \cdot m_{\text{NH}_3}}{Mr_{\text{NH}_3} \cdot N_{\text{NH}_3}}, \text{Г}, \quad (\text{Д.12})$$

$$m^3_{\text{NaOH}_{98.5\%}} = \frac{100 \cdot m^3_{\text{NaOH}_{100\%}}}{98.5}, \text{ г}, \quad (\text{Д.13})$$

де $m^3_{\text{NaOH}_{100\%}}$ – маса наважки гідроксиду натрію 100%, що витрачається на реакцію (5.4), г;

$m^3_{\text{NaOH}_{98.5\%}}$ – маса наважки гідроксиду натрію 98,5 %, що витрачається на реакцію (5.4), см³;

В зв'язку з тим, що аміак витрачається на реакцію (5.3) і на реакцію (5.4), значення m_{NH_3} приймаємо як 1/10 маси аміаку в 100 г стічної води, г;

M_{NH_3} – молярна маса аміаку, г/моль;

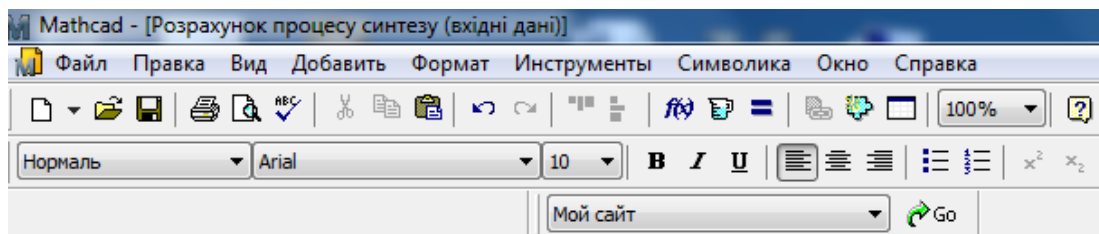
N_{NH_3} – кількість молів аміаку, згідно еквімолярного теоретично обґрунтованого співвідношення для реакції (5.4), моль;

N_{NaOH} – кількість молів гідроксиду натрію, згідно еквімолярного теоретично обґрунтованого співвідношення для реакції (5.4), моль.

Теоретична маса наважки гідроксиду натрію 98,5 % на 100 г азотовмісної сировини (стічної води агрегату синтезу карбаміду до стадії десорбції та гідролізу) визначається за формулою:

$$m_{\text{NaOH}_{98.5\%}} = m^1_{\text{NaOH}_{98.5\%}} + m^2_{\text{NaOH}_{98.5\%}} + m^3_{\text{NaOH}_{98.5\%}}, \text{ г} \quad (\text{Д.14})$$

Д.2 Приклад роботи програми розрахунків об'ємної та масової кількості компонентів реакційної суміші



Розрахунок складу реакційної суміші

Початкові дані:

1. Стічна вода:	$\rho_{st} := 1 \quad \text{г/см}^3$
Карбамід, %	$C_{st_{\text{karbomid}}} := 1.71$
Аміак, %	$C_{st_{\text{amiak}}} := 4.2$
Біурет, %	$C_{st_{\text{biuret}}} := 0.23$
CO ₂ , %	$C_{st_{\text{CO}_2}} := 2.2$
Вода, %	$C_{st_{\text{H}_2\text{O}}} := 100 - C_{st_{\text{amiak}}} - C_{st_{\text{karbomid}}} - C_{st_{\text{biuret}}} - C_{st_{\text{CO}_2}}$ $C_{st_{\text{H}_2\text{O}}} = 91.660$

2. Гіпохлорит натрію:	$\rho_{gn} := 1.021 \quad \text{г/см}^3$
NaOCl, %	$C_{gn_{\text{NaOCl}}} := 5.06$
NaOH, %	$C_{gn_{\text{NaOH}}} := 2.01$
Вода, %	$C_{gn_{\text{H}_2\text{O}}} := 100 - C_{gn_{\text{NaOCl}}} - C_{gn_{\text{NaOH}}}$ $C_{gn_{\text{H}_2\text{O}}} = 92.930$

3. Додаткові речовини:

Карбамід, г:	$m_{\text{karb}} := 0$
Біурет, %	$C_{\text{karb}_{\text{biuret}}} := 1$
Вода н/б 0,5%	$C_{\text{karb}_{\text{H}_2\text{O}}} := 0.5$
Карбамід, %	$C_{\text{karb}_{\text{karbomid}}} := 100 - C_{\text{karb}_{\text{biuret}}} - C_{\text{karb}_{\text{H}_2\text{O}}}$ $C_{\text{karb}_{\text{karbomid}}} = 98.500$

Аміак водний, см ³ :	$V_{\text{amiakH}_2\text{O}} := 0 \quad \text{см}^3 \quad \rho_{\text{amiakH}_2\text{O}} := 1 \quad \text{г/см}^3$ $m_{\text{amiakH}_2\text{O}} := V_{\text{amiakH}_2\text{O}} \cdot \rho_{\text{amiakH}_2\text{O}} \quad m_{\text{amiakH}_2\text{O}} = 0.00$
---------------------------------	--

Аміак, %	$C_{\text{amiakH}_2\text{O}} := 0$
Вода, %	$C_{\text{amiakH}_2\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}} := 100 - C_{\text{amiakH}_2\text{O}}$ $C_{\text{amiakH}_2\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}} = 100.000$

4. Гідроксид натрію, г:	$m_{\text{NaOH}} := 1 \quad \text{г}$
NaOH, %	$C_{\text{NaOH}_{\text{NaOH}}} := 98.5$
Вода, %	$C_{\text{NaOH}_{\text{H}_2\text{O}}} := 1.5$

Розрахунок складу реакційної суміші на 100 см³ ст. води

1. Вміст карбаміду та аміаку в сировині:

$$M_{\text{karbamida}} := C_{\text{st}_{\text{karbomid}}} + \frac{m_{\text{karb}} \cdot 100}{100 \cdot \rho_{\text{st}} + m_{\text{karb}}}$$

$$M_{\text{karbamida}} = 1.710 \text{ г в } 100 \text{ г стічної води або в } V_{\text{ct}_{\text{kar}}} := \frac{100}{\rho_{\text{st}}} \quad V_{\text{ct}_{\text{kar}}} = 100.000 \text{ см}^3$$

$$M_{\text{karbamida}_{100}} := M_{\text{karbamida}} \cdot \frac{100}{V_{\text{ct}_{\text{kar}}}} \quad M_{\text{karbamida}_{100}} = 1.710 \text{ в } 100 \text{ см}^3 \text{ стічної води}$$

$$M_{\text{amiak}} := C_{\text{st}_{\text{amiak}}} + \frac{m_{\text{amiakH}_2\text{O}} \cdot 100}{100 \cdot \rho_{\text{st}} + m_{\text{amiakH}_2\text{O}}}$$

$$M_{\text{amiak}} = 4.200 \text{ г в } 100 \text{ г стічної води або в } V_{\text{ct}_{\text{amiak}}} := \frac{100}{\rho_{\text{st}}} \quad V_{\text{ct}_{\text{amiak}}} = 100.000 \text{ см}^3$$

$$M_{\text{amiak}_{100}} := M_{\text{amiak}} \cdot \frac{100}{V_{\text{ct}_{\text{amiak}}}} \quad M_{\text{amiak}_{100}} = 4.200 \text{ в } 100 \text{ см}^3 \text{ стічної води}$$

2. Визначення кількості гіпохлориту для реакції (1):

$$N_{1_{\text{NaOCl}}} := 1 \quad N_{\text{karb}} := 1$$

$$m_{1_{\text{NaOCl}100\%}} := \frac{74.44}{60.06} \cdot \frac{N_{1_{\text{NaOCl}}}}{N_{\text{karb}}} \cdot M_{\text{karbamida}_{100}} \quad m_{1_{\text{NaOCl}100\%}} = 2.119 \text{ 100\% гіпохлориту}$$

$$V_{1_{\text{NaOCl}}} := \frac{100}{C_{\text{gn}_{\text{NaOCl}}}} \cdot \frac{m_{1_{\text{NaOCl}100\%}}}{\rho_{\text{gn}}} \quad V_{1_{\text{NaOCl}}} = 41.024 \text{ см}^3$$

3. Визначення кількості гіпохлориту для реакції (2)

$$N_{2_{\text{NaOCl}}} := 2 \quad N_{\text{biyret}} := 2$$

$$m_{2_{\text{NaOCl}100\%}} := \frac{74.44}{103.08} \cdot \frac{N_{2_{\text{NaOCl}}}}{N_{\text{biyret}}} \cdot C_{\text{st}_{\text{biyret}}} \quad m_{2_{\text{NaOCl}100\%}} = 0.166 \text{ 100\% гіпохлориту}$$

$$V_{2_{\text{NaOCl}}} := \frac{100}{C_{\text{gn}_{\text{NaOCl}}}} \cdot \frac{m_{2_{\text{NaOCl}100\%}}}{\rho_{\text{gn}}} \quad V_{2_{\text{NaOCl}}} = 3.215 \text{ см}^3$$

4. Визначення кількості гіпохлориту для реакції (3-4)

$$N_{3_{\text{NaOCl}}} := 1 \quad N_{\text{NH}_3} := 78$$

$$m_{NaOCl100\%}^{3} := \frac{74.44}{17.03} \cdot \frac{N_{NaOCl}^3}{N_{NH_3}} \cdot Mamiak_{100} \quad m_{NaOCl100\%}^{3} = 0.235 \quad \text{г 100\% гіпохлориту}$$

$$V_{NaOCl}^3 := \frac{100}{C_{gn_{NaOCl}}} \cdot \frac{m_{NaOCl100\%}^{3}}{\rho_{gn}} \quad V_{NaOCl}^3 = 4.556 \quad \text{см}^3$$

5. Теоретичний об'єм розчину гіпохлориту натрію на 100 см³ азотовмісної сировини :

$$V_{NaOCl} := V_{1NaOCl} + V_{2NaOCl} + V_{3NaOCl} \quad V_{NaOCl} = 48.795 \quad \text{см}^3$$

6. Розрахунок кількості гідроксиду натрію для реакції (1) :

$$N_{NaOH} := 2 \quad N_{karbamid} := 1$$

$$m_{NaOH100\%} := \frac{40}{60.06} \cdot \frac{N_{NaOH}}{N_{karbamid}} \cdot Mkarbamida_{100} \quad m_{NaOH100\%} = 2.119 \quad \text{г 100\% гідроксиду натрію}$$

$$m_{NaOH} := \frac{100 \cdot m_{NaOH100\%}}{C_{NaOH_{NaOH}}} \quad m_{NaOH} = 2.312 \quad \text{г}$$

$$m_{NaOCl100\%}^{3} := \frac{74.44}{17.03} \cdot \frac{N_{NaOCl}^3}{N_{NH_3}} \cdot Mamiak_{100} \quad m_{NaOCl100\%}^{3} = 0.235 \quad \text{г 100\% гіпохлориту}$$

$$V_{NaOCl}^3 := \frac{100}{C_{gn_{NaOCl}}} \cdot \frac{m_{NaOCl100\%}^{3}}{\rho_{gn}} \quad V_{NaOCl}^3 = 4.556 \quad \text{см}^3$$

5. Теоретичний об'єм розчину гіпохлориту натрію на 100 см³ азотовмісної сировини :

$$V_{NaOCl} := V_{1NaOCl} + V_{2NaOCl} + V_{3NaOCl} \quad V_{NaOCl} = 48.795 \quad \text{см}^3$$

6. Розрахунок кількості гідроксиду натрію для реакції (1) :

$$N_{NaOH} := 2 \quad N_{karbamid} := 1$$

$$m_{NaOH100\%} := \frac{40}{60.06} \cdot \frac{N_{NaOH}}{N_{karbamid}} \cdot Mkarbamida_{100} \quad m_{NaOH100\%} = 2.119 \quad \text{г 100\% гідроксиду натрію}$$

$$m_{NaOH} := \frac{100 \cdot m_{NaOH100\%}}{C_{NaOH_{NaOH}}} \quad m_{NaOH} = 2.312 \quad \text{г}$$

7. Визначення кількості гідроксиду натрію для реакції (2):

$$N_{\text{NaOH}} := 2 \quad N_{\text{biyr}} := 2$$

$$m_{\text{NaOH}100\%} := \frac{40}{103.08} \cdot \frac{N_{\text{NaOH}}}{N_{\text{biyr}}} \cdot C_{\text{stbiyret}} \quad m_{\text{NaOH}100\%} = 0.089 \cdot 100\% \text{ гідроксиду натрію}$$

$$m_{\text{NaOH}} := \frac{100 \cdot m_{\text{NaOH}100\%}}{C_{\text{NaOH}_{\text{NaOH}}}} \quad m_{\text{NaOH}} = 0.091 \quad \Gamma$$

8. Визначення кількості гідроксиду натрію для реакції (4):

$$N_{\text{NaOH}} := 0 \quad N_{\text{NH}_3} := 2$$

$$m_{\text{NaOH}100\%} := \frac{74.44}{17.03} \cdot \frac{N_{\text{NaOH}}}{N_{\text{NH}_3}} \cdot \text{Mamiak}_{100} \quad m_{\text{NaOH}100\%} = 0.000 \quad \Gamma \text{ 100\% гіпохлориту}$$

$$m_{\text{NaOH}} := \frac{100 \cdot m_{\text{NaOH}100\%}}{C_{\text{NaOH}_{\text{NaOH}}}} \quad m_{\text{NaOH}} = 0.000 \quad \Gamma$$

9. Теоретична вага гідроксиду натрію на 100 см³ азотовмісної сировини :

$$m_{\text{NaOH}} := m_{\text{NaOH}} + m_{\text{NaOH}} + m_{\text{NaOH}} \quad m_{\text{NaOH}} = 2.403 \quad \Gamma$$

10. Склад реакційної суміші синтезу гідразину:

$$\begin{aligned} & \text{1. Стічна вода, см}^3: \quad V_{\text{ct}} := 100 - \text{Mamiak}_{100} - \text{Mkarbamida}_{10} \\ & \text{(або дистилат)} \quad V_{\text{ct}} = 94.090 \quad \text{см}^3 \end{aligned}$$

$$\text{2. Карбамід, г:} \quad m_{\text{karb}} = 0.000 \quad \Gamma$$

$$\text{3. Аміак водний, см}^3: \quad V_{\text{amiakH}_2\text{O}} := 0 \quad \text{см}^3$$

$$\text{4. Гіпохлорит натрію, см}^3: \quad V_{\text{NaOCl}} = 48.795 \quad \text{см}^3$$

$$\text{5. Гідроксид натрію, г:} \quad m_{\text{NaOH}} = 2.403 \quad \Gamma$$

Додаток Е

Конструкція основних апаратів синтезу Г-с та ГС

Е.1 Конструкція ЕМРС $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$

В зв'язку з тим, що реактори синтезів хімічних сполук з використанням електромагнітних коливань знаходяться в стадії лабораторного тестування і набули промислового значення розробка конструктивних особливостей даних реакторів матиме практичне значення не тільки для утилізаційної технології синтезу ГС з КСП, а й для хімічної технології в цілому. Зазвичай для проведення лабораторних синтезів використовують електромагнітні реактори з мультимодовою системою розподілення МХО. Для локалізації мікрохвиль і, як наслідок, зменшенню енергоємності апарату доцільніше використовувати мономодову систему розподілення МХО. В світовій практиці основною проблемою використання мономодової системи є неможливість ведення безперервного процесу, що для промислових масштабів є обов'язковою умовою. До того ж, для збільшення продуктивності основною вимогою є забезпечення турбулентності режиму потоку р.с..

Розроблене конструктивне виконання мономодового реактора синтезу (рис. Е.1) можна застосувати для промислових синтезів з урахуванням турбулентності режиму потоку р.с.. Запропоноване конструктивне рішення дає можливість зменшити час перебування р.с. в зоні дії МХО не втрачаючи в якості.

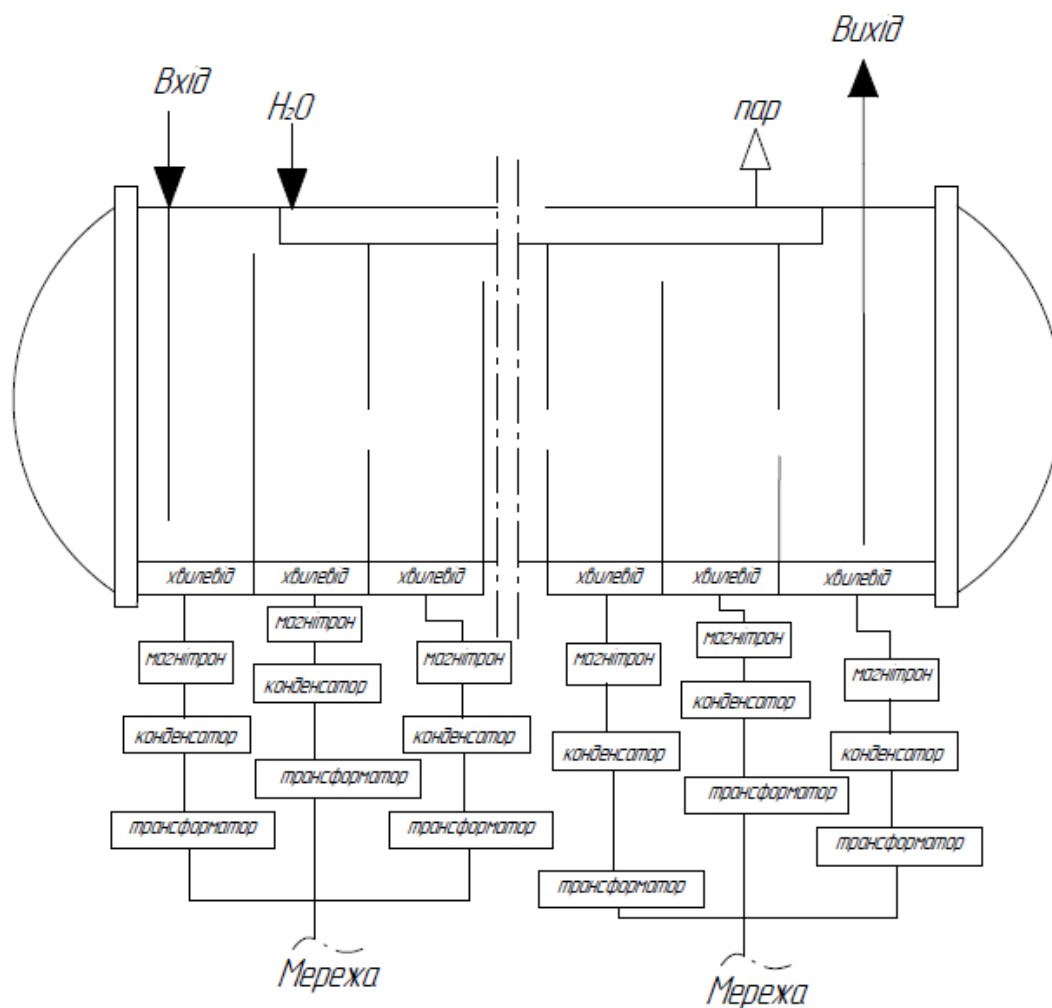


Рис. Е.1. Ескіз реактора синтезу гідразин-сирця

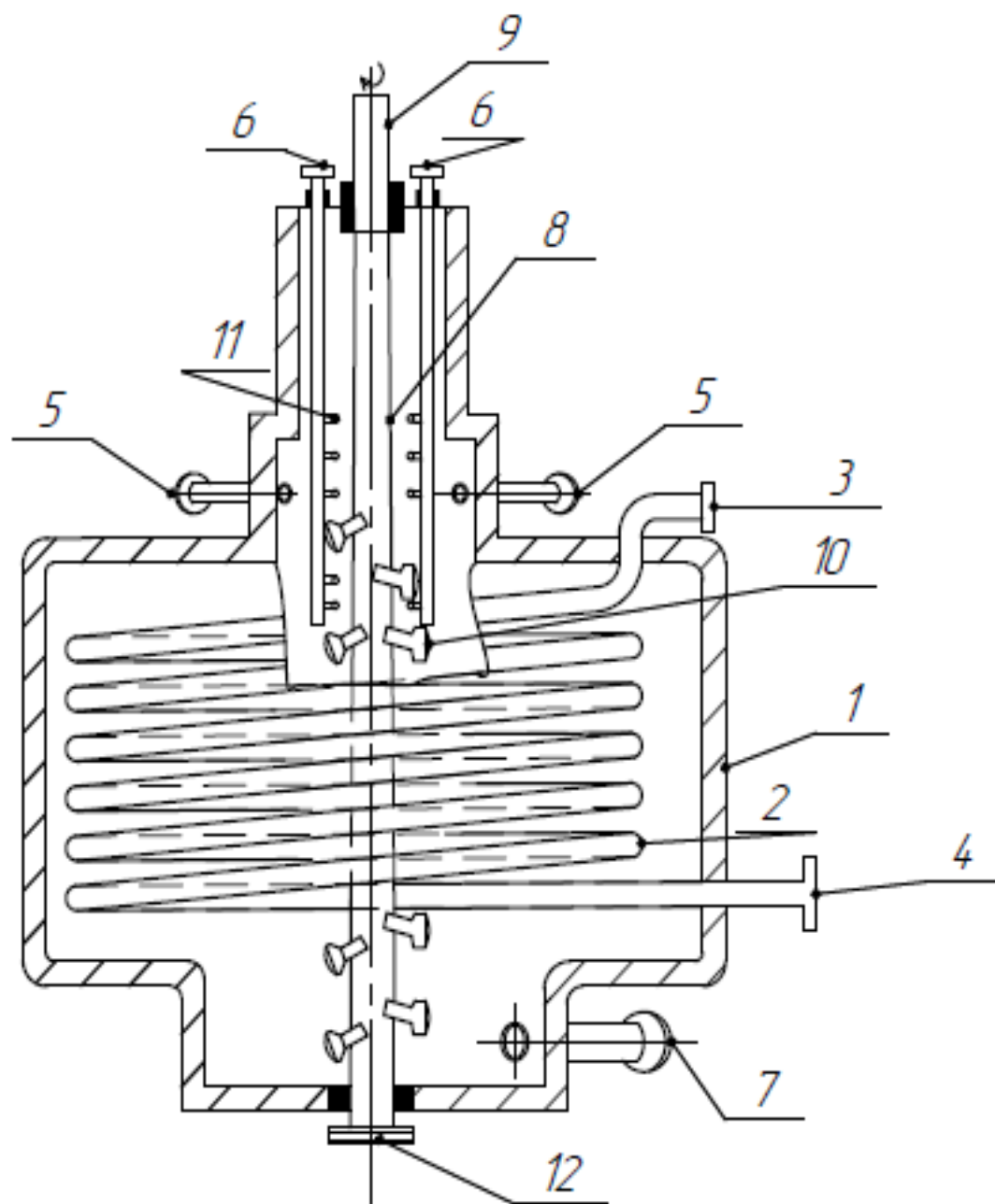
Реактор синтезу N_2H_4 -сирця з використанням мономодової системи розподілення МХО - циліндричний сталевий апарат, всередині футерований Фторопластом-4. Циліндрична поверхня апарату поділена на секції. Кожна секція містить хвильовід, який направляє МХО вертикально по об'єму секції. Холодний потік р.с., надходячи в нижню частину першої секції підігріваючись самовільно перетікає в наступну секцію апарату. В зв'язку з короткою довжиною МХО (до 1 м). Секційний розподіл та горизонтальне розміщення реактору дає змогу корекції витрат р.с.. Тобто: кількість секцій визначається вхідними параметрами швидкості потоку та початковою температурою та вихідними, а саме кінетикою процесів синтезу. Обов'язковим елементом при

синтезах у паро-газо-рідинному потоці електромагнітного реактора є компенсатор МХО, який прикріплено у верхній частині апарату. Матеріал виготовлення компенсатора повинен пропускати МХО та витримувати діапазон температур процесу синтезу. В компенсаторі утворюється пара з тиском до 3 атм., яка може бути використана для теплообмінних процесів, наприклад при сушці ГС в шнековому теплообміннику (32) та барабанній сушарці (33). Після проходження всіх секцій ЕМРС, р.с. насосами відводиться з нижньої частини апарату.

Е.2 Конструкція реактора-змішувача синтезу $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$

Реактор-змішувач (рис. Е.2) конструктивно нагадує теплообмінник з завитою трубчастою поверхнею охолодження, з двох боків встановлено 2 розподільвачі H_2SO_4 для дозування фільтрату та (або) концентрованої H_2SO_4 , по центру встановлено лопатну мішалку з т-подібними лопатями котра постійно обертається.

Дане конструктивне рішення виконання апарату дає можливість забезпечити рівномірний розподіл кислоти по всьому об'єму апарату, оптимізувати процес змішування та термостабілізувати С-Р. Так як процес синтезу $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ супроводжується нейтралізацією лужного С-Р, досить висококонцентрованим розчином H_2SO_4 , процес проходить з великим виділенням теплоти (сильно екзотермічний). Дана конструкція попереджує точковий перегрів С-Р чим зменшує відсоток втрати N_2H_4 -сирця (до 40 %) в порівнянні з використанням звичайного реактора змішувача.



1-корпус; 2 – труби; 3- штуцер виходу холодоагенту; 4- штуцер входу холодоагенту; 5- штуцера входу реакційної суміші після синтезу гідразин-сирця; 6- штуцер входу фільтрату та (або) сірчаної кислоти концентрованої; 7- штуцер виходу реакційної суміші після нейтралізації; 8- лопатна мішалка; 9 – шнековий вал; 10- Т-подібні лопасть; 11- дозатор фільтрату та (або) сірчаної кислоти концентрованої; 12 – тормоз.

Рис. Е.2. Ескіз реактора синтезу гідразин сульфату

Додаток Ж

Список публікацій здобувача

27. Demchuk I. M., Stolyarenko G. S., Tupytska N. I. Recuperation of bound nitrogen by processing into hydrazine sulfate in industrial wastewater. *Вісник Черкаського державного технологічного університету. Серія: Технічні науки*. 2016. №4. С. 114–120, 21 (Особистий внесок – брала участь в плануванні та постановці експерименту, узагальненні результатів та написанні статті).

28. Демчук І. М., Столяренко Г. С. Економічна оцінка ефективності впровадження технологій вторинної переробки відходів виробництв на прикладі утилізації азотовмісних стоків агрегату синтезу карбаміду. *Вісник Черкаського державного технологічного університету. Серія: Економічні науки*. 2017. №48. С. 37–44, (Особистий внесок – брала участь в проведенні дослідження, узагальненні результатів та написанні статті).

29. Демчук І. М., Столяренко Г. С. Дослідження процесу синтезу гідразину в електромагнітному реакторі з конденсатів сокової пари виробництва карбаміду. *Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля*. 2018. №7. С. 37–44, (Особистий внесок – брала участь в плануванні та постановці експерименту, узагальненні результатів та написанні статті).

30. Демчук І. М., Столяренко Г. С. Аналіз параметричної стохастичної системи синтезу гідразин-сирця з вторинної сировини в хвильовому реакторі. *Вісник Черкаського державного технологічного університету. Серія: Технічні науки*. 2018. №3. С. 27–33, (Особистий внесок – брала участь в плануванні та постановці експерименту, узагальненні результатів та написанні статті).

31. Demchuk I. M. Stolyarenko G. S., Kuznetsova S. Y. Hydrazine sulfate technology out of urea production waste in the electromagnetic reactor. *Proceedings of the VI International Scientific and Practical Conference International Trends in Science and Technology 2018 year : collection of articles of reports VI International*

Scientific and Practical Conference International Trends in Science and Technology, Warsaw, Poland. 2018. С. 14–20, (Особистий внесок – брала участь в створенні теоретичних засад, плануванні експерименту, узагальненні результатів та написанні статті).

32. Кобулиев З. В., Демчук И. М., Азизов Ф. Р., Столяренко Г.С. Разработка альтернативной технологии процессов очистки сточных вод производства минеральных удобрений. *Доклады Академии наук Республики Таджикистан*. 2018. Т.61, №4. С.373–381, (Особистий внесок – брала участь в плануванні та постановці експерименту, узагальненні результатів та написанні статті).

33. Демчук И. М., Столяренко Г. С. Спосіб очистки стоків виробництва карбаміду деструктивним методом з використанням мікрохвиль та іонообмінних матеріалів. *Міжнародний науковий журнал "Інтернаука"*. 2018. №20. URL:<https://www.inter-nauka.com/issues/2018/20/4400> (дата звернення 06.12.2018), (Особистий внесок – брала участь в проведенні дослідження, узагальненні результатів та написанні статті).

34. Demchuk I., Stolyarenko H., Fomina N., Mikheyenko V. Conversion of N-containing compounds of flash steam condensate from carbamide production into hydrazine sulfate / Demchuk I. and other. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. Technology of organic and inorganic substances*. 2019. 1/6(97). P. 53–65. DIO: 10.15587/1729-4061.2019.1555753, (Особистий внесок – брала участь в плануванні та постановці експерименту, узагальненні результатів та написанні статті).

35. Демчук И. М., Демчук Б. Д., Столяренко Г. С. Реутилизация азотсодержащих конденсатов производства карбамида путем переработки в гидразин сульфат. *Интеграция результатов Международного проекта «Водная гармония» в евразийское образование : сборник статей Международного научно-практического семинара «Интеграция результатов Международного проекта «Водная гармония» в евразийское образование»*.

Черкаси : Вертикаль, 2013. С. 135–141. (Особистий внесок – брала участь в плануванні та постановці експерименту, узагальненні результатів та підготовці статті).

36. Демчук І. М. Альтернативний спосіб очистки стічних вод виробництва карбаміду. *Новини науки та прикладні наукові розробки* : збірка наукових праць за матеріалами Міжнародної науково-практичної «Новини науки та прикладні наукові розробки» (28 жовтня. 2018). Львів, Україна. 2018. Том 1. С. 113–116. (Особистий внесок – брала участь в плануванні та постановці експерименту, узагальненні результатів та написанні статті).

37. Демчук І.М. Аналіз впливу мікрохвильового випромінювання на процеси синтезу неорганічних та органічних сполук в електромагнітних реакторах. Концептуальні напрями розвитку наукових знань (частина III) : матеріали Міжнародної науково-практичної конференції м. Київ, 24–25 листопада 2018. Київ: МЦНД. 2018. С.10–12. (Особистий внесок – брала участь в узагальненні результатів та написанні статті).

38. Демчук І., Столяренко Г. Модельне зображення технологічного процесу утилізації нітрогенвмісних сполук в конденсатах сокової пари виробництва карбаміду шляхом синтезу гідразин сульфату. *Internatoonal academy jornal web of scholar*. 2018. 12(30). С. 10-16. DOI: https://doi.org/10.31435/rsglobal_wos/30122018/6252. (Особистий внесок – брала участь в плануванні та постановці експерименту, узагальненні результатів та написанні статті).

39. Демчук І. М. Роль цифрових технологій в промисловій інженерії та дослідницькій роботі. *Цифрова трансформація та інновації в економіці, праві, державному управлінні, науці і освітніх процесах* : збірник тез наукових праць Міжнародної науково-практичної конференції 18–21 березня 2019. Київ-Буковель : Фінансово-економічна наукова рада, 2019. С.99–103. (Особистий внесок – проводила систематизацію даних та підготовку статті).

40. Спосіб очистки стічної води виробництва карбаміду : пат. на корисну модель 26070 Україна : МКП C02F 9/00, C02F 11/00, C02F 101/00. № u 2018 07417 ; заявл.

02.07.2018 ; опубл. 10.10.2018, (Особистий внесок – брала участь в патентному пошуку, проведені експериментальних досліджень та оформленні патенту).

Апробація результатів дисертації

Основні положення роботи викладено та обговорено на науково-практичних конференціях різного рівня:

1. Демчук І. М., Демчук Б. Д., Столяренко Г. С. Використання методу електроактивації при демінералізації води. *Управління водними ресурсами Черкащини та шляхи їх раціонального використання* : матеріали VI обласної молодіжної науково-практичної конференції «Управління водними ресурсами Черкащини та шляхи їх раціонального використання». Черкаси : Вертикаль. 2012. С. 112, (форма участі – публікація тез).

2. Демчук І. М., Демчук Б. Д., Столяренко Г. С. Реутилізація атвмісних конденсатів виробництва карбаміду шляхом переробки в гідразин-сульфат. VI *Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених* : тези доповідей VI Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених. Дніпропетровськ : УДХТУ. 2013. Том 1. С. 91–92, (форма участі – усна доповідь).

3. Демчук И. М., Демчук Б. Д., Столяренко Г. С. Реутилизация азотсодержащих конденсатов производства карбамида путем переработки в гидразин сульфат. *Интеграция результатов Международного проекта «Водная гармония» в евразийское образование* : сборник статей Международного научно-практического семинара «Интеграция результатов Международного проекта «Водная гармония» в евразийское образование». Черкаси : Вертикаль, 2013. С. 135–141, (форма участі – публікація статті).

4. Демчук І. М., Демчук Б. Д., Столяренко Г. С. Переробка азотовмісних конденсатів виробництва карбаміду. *Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження* : збірник тез доповідей VII Міжнародної науково-

технічної конференції. Дніпропетровськ : УДХТУ. 2015. Секція 2. С. 113, (форма участі – публікація тез).

5. Демчук І. М., Столяренко Г. С., Тупицький Б. І. Синтез гідразину, вибір матеріалу стадії. *Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження* : збірник тез доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції. Дніпропетровськ : УДХТУ. 2015. Секція 2. С. 57, (форма участі – публікація тез).

6. Демчук І. М., Столяренко Г. С., Тупицький Б. І., Черній Т. С., Тупицька Н. І. Розробка альтернативної технології процесів нітриденітрифікації стічних вод виробництва мінеральних добрив. *VI Міжнародна конференція аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології* : збірка тез доповідей VI Міжнародної конференції аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (20–22 квітня 2016 р). Київ : НТУУ „КПІ” ВПІ ВПК Політехніка. 2016. С. 157, (форма участі – публікація тез).

7. Демчук І. М., Столяренко Г. С., Фоміна Н. М. Утилізація рідких стоків виробництва мінеральних добрив, котрі в своєму складі містять амідний азот. *Проблеми та перспективи формування Стратегії поводження з небезпечними відходами в Україні* : збірка матеріалів Національного форуму «Поводження з відходами в Україні: законодавство, економіка, технології», Україна, м. Київ (22–23 листопада 2016 р.). К.: Центр екологічної освіти та інформації 2016. С. 98–100, (форма участі – публікація тез).

8. Демчук І. М., Столяренко Г. С. Розробка альтернативи процесів десорбції та гідролізу азотовмісних стоків шляхом їх переробки в гідразин сульфат. *VII Міжнародна конференція аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології* : збірка тез доповідей VII Міжнародної конференції аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. Секція №1: Хімія, фізико-хімія і технологія неорганічних речовин. (11–13 квітня 2018 р). Київ : НТУУ „КПІ” ВПІ ВПК Політехніка. 2018. С. 10, (форма участі – публікація тез).

9. Демчук І. М. Синтез гідразину та його похідних з вторинної сировини. *Проблеми та досягнення сучасної хімії : збірка тез доповідей XX Наукової молодіжної конференції «Проблеми та досягнення сучасної хімії»*. Одеса : НАН України ФХІ ім. Богатського. 2018. С. 25, (форма участі – усна доповідь).

10. Demchuk I. M. Stolyarenko G. S., Kuznetsova S. Y. Hydrazine sulfate technology out of urea production waste in the electromagnetic reactor. *Proceedings of the VI International Scientific and Practical Conference International Trends in Science and Technology 2018 year : collection of articles of reports VI International Scientific and Practical Conference International Trends in Science and Technology*, Warsaw, Poland. 2018. С. 14–20 , (форма участі – публікація статті).

11. Demchuk I. Recovery of bound nitrogen by processing it into hydrazine sulfate in industrial wastewaters. *Conference of Young Scientists at EastWest Chemistry Conference : Book of Abstracts Conference of Young Scientists at EastWest Chemistry Conference (10–11 October 2018)*. Lviv, Ukraine. 2018. С. 63 , (форма участі – публікація тез).

12. Демчук І. М. Альтернативний спосіб очистки стічних вод виробництва карбаміду. *Новини науки та прикладні наукові розробки : збірка наукових праць за матеріалами Міжнародної науково-практичної «Новини науки та прикладні наукові розробки» (28 жовтня. 2018)*. Львів, Україна. 2018. Том 1. С. 113–116, (форма участі – публікація статті).

13. Демчук І.М. Аналіз впливу мікрохвильового випромінювання на процеси синтезу неорганічних та органічних сполук в електромагнітних реакторах. *Концептуальні напрями розвитку наукових знань (частина III) : матеріали Міжнародної науково-практичної конференції*. м. Київ, 24–25 листопада 2018. Київ: МЦНД. 2018. С.10–12, (форма участі – публікація статті).

14. Демчук І. М., Столяренко Г. С., Фоміна Н. М. Проблеми утилізації рідких відходів хімічних підприємств по виробництву мінеральних добрив для аграрного сектору. *Формування програм щодо поводження з відходами для об'єднаних територіальних громад : проблемні питання та кращі практики :*

збірка матеріалів Національного форуму «Поводження з відходами в Україні : законодавство, економіка, технології», (22–23 листопада 2018). Київ, Україна. К. : Центр екологічної освіти та інформації 2018. С. 98-100 , (форма участі – усна доповідь).

15. Демчук І. М., Столяренко Г. С., Фоміна Н. М. Екологічна оцінка альтернативних способів очистки промислових стічних вод Черкащини на прикладі очисти стоків ПАТ «АЗОТ». *Управління водними ресурсами Черкащини* : матеріали ІХ обласної молодіжної науково-практичної конференції «Управління водними ресурсами Черкащини та шляхи їх раціонального використання». Черкаси : Вертикаль. 2018. С. 26-28, (форма участі – публікація тез).

16. Демчук І. М., Столяренко Г. С., Черній Т. С., Фоміна Н. М. Методичні вказівки до виконання науково-дослідної роботи по темі: «Утилізація зв'язаного азоту шляхом переробки в гідразин сульфат у виробничих стічних водах». Черкаси : Вертикаль, 2018. 52 с., (проведення практичних занять).

17. Демчук І. М. Роль цифрових технологій в промисловій інженерії та дослідницькій роботі. *Цифрова трансформація та інновації в економіці, праві, державному управлінні, науці і освітніх процесах* : збірник тез наукових праць Міжнародної науково-практичної конференції 18–21 березня 2019. Київ-Буковель : Фінансово-економічна наукова рада, 2019. С.99–103. (форма участі – публікація статті).

18. Демчук І. М. Дослідження процесу конверсії N-вмісних сполук конденсату сокової пари виробництва карбаміду в гідразин сульфат. *Хімічні проблеми сьогодення (ЧПС-2019)* : збірник тез доповідей II Міжнародної (XII Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених, 19-21 березня 2019р.. Вінниця : ДНУ ім. Василя Стуса, 2019. С. 158. (форма участі – публікація тез).

Додаток 3

Акти впровадження



OSTCHEM

ЧЕРКАСИ
АЗОТ

ПУБЛІЧНЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО „АЗОТ”

АКТ

**впровадження та перевірки процесу утилізації азотовмісних стоків
виробництва карбаміду до стадії десорбції та гідролізу шляхом синтезу
гідразин сульфату**

В період з 06.03.2018 р. по 13.04.2018 р. на базі ПАТ «АЗОТ», згідно з наказом № 534 від 10.10.2017р., виданим Головою Правління ПАТ «АЗОТ» Скляровим В.Л., в присутності комісії у складі: Технічного директора ПАТ «АЗОТ» Перехреста А.Л., директора департаменту з управління персоналом і соціальних питань Умярової І.Г., начальника центральної лабораторії Загорулькіної С.В., начальника цеху з виробництва карбаміду М-2 Сорокіна В.О., начальника технічного відділу Бурлаки О.В., заступника начальника центральної лабораторії, к.т.н. Кузнецової С.Ю., заступника начальника цеху з виробництва карбаміду ц. М-2 Шевченка В.В., начальника дослідної лабораторії неорганічної хімії центральної лабораторії Іоськової Л.С., начальника дослідної лабораторії промислових вод центральної лабораторії Салтанової О.В., спільно зі спеціалістами Черкаського державного технологічного університету (ЧДТУ) д.т.н., професором, завідувачем кафедри хімічних технологій та водоочищення Столяренком Г.С., старшим викладачем кафедри хімічних технологій та водоочищення Фоміною Н.М. та аспірантом кафедри хімічних технологій та водоочищення ЧДТУ за напрямком

Ст/із 3

підготовки 21.06.01. "Екологічна безпека", провідним інженером ЦП Демчук І.М. були проведені випробування роботи стендової установки переробки азотовмісних стічних вод виробництва карбаміду (конденсатів сокової пари) до стадії десорбції та гідролізу в гідразин сульфат.

Дана установка розроблена на кафедрі хімічних технологій та водоочищення ЧДТУ аспірантом ЧДТУ Демчук І.М. під керівництвом д.т.н., професора Столяренка Г.С.

Випробування та перевірка роботи установки утилізації азотовмісних стічних вод виробництва карбаміду до стадії десорбції та гідролізу шляхом переробки в гідразин сульфат була здійснена з використанням стендової установки, що включала в себе два блоки – блок синтезу гідразин сульфату з конденсатів сокової пари виробництва карбаміду цеху М-2 (Додаток А) та блок концентрування гідразин сульфату, за рахунок використання вакуум випарки (Додаток Б).

Було випробувано стендову установку синтезу гідразин сульфату з різним складом реакційної суміші. До складу реакційної суміші увійшли: стічна вода виробництва карбаміду до стадії десорбції та гідролізу цеху М-2 зі збірника аміачної води, позиція V – 703, гіпохлорит (х.ч.) та гідроксид натрію (х.ч.), сірчана кислота концентрована кваліфікації ч.д.а. та, в деяких дослідах, желатин харчовий. Після оптимізації фізико-хімічних параметрів процесу синтезу гідразин сульфату з конденсатів сокової пари, проведено синтез гідразин сульфату та встановлено вихід готового продукту з урахуванням потужності агрегату синтезу карбаміду ц. М-2.

Порядок проведення стендової апробації та результати випробування наведені в додатках В та Г. Матеріальний баланс агрегату синтезу гідразин сульфату, з урахуванням потужності агрегату з виробництва карбаміду ц. М-2 та економічний аналіз рентабельності впровадження даної установки синтезу гідразин сульфату з конденсатів сокової пари виробництва карбаміду до стадії десорбції та гідролізу наведено в додатку Д.

Ст. 2 із 3

Після проведення стендової апробації встановлено:

1. Утилізація зв'язаного азоту шляхом переробки в гідразин сульфат є технічно можливою та може слугувати альтернативою заміни установок НДФ для очищення азотовмісних стоків виробництва карбаміду.
2. З урахуванням регламентованої виробничої потужності агрегату синтезу карбаміду ц. М-2 (330000 т/рік), виробнича потужність агрегату синтезу гідразин сульфату становить 1320 т/рік
3. В залежності від пропозиційної ринкової вартості, чистий прибуток при виробництві гідразин сульфату за запропонованою схемою становить від 12 до 56%, без урахування відсотку заощадження на очистку конденсату сокової пари до стадії десорбції та гідролізу.
4. При впровадженні утилізаційної технології синтезу гідразин сульфату економічний ефект для агрегату синтезу карбаміду ц. М-2 становить 2,37% - це відсоток заощаджень від собівартості готового продукту (карбаміду), що в грошовому еквіваленті становить 130 грн з 1 тонни карбаміду або 42900000 грн/рік.

Акт підписали:
від ПАТ «АЗОТ»



Перехрест А.Л.

Умярова І.Г.

Загорулькіна С.В.

Сорокін В.О.

Бурлака О.В.

Кузнецова С.Ю.

Шевченко В.В.

Юськова Л.С.

Салтанова О.В.

від ЧДТУ

Столярченко Г.С.

Фоміна Н.М.

Демчук І.М.

АКТ
впровадження в навчальний процес


«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Ректор Черкаського державного
технологічного університету
О.О. Григор
2019 р.

АКТ
про впровадження результатів дисертаційної роботи Демчук І.М.
«Конверсія N-вмісних сполук конденсату сокової пари виробництва
карбаміду в гідразин сульфат» в навчальний процес

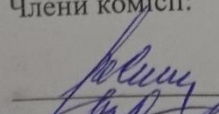
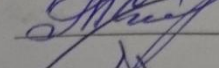
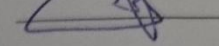
Комісія в складі: д.т.н., професора, завідувача кафедри хімічних технологій та водоочищення Столяренка Г.С.; к.х.н., доцента Солодовнік Т.В.; к.т.н., доцента Громика А.В. склала акт, який підтверджує, що результати дисертаційної роботи Демчук І.М. «Конверсія N-вмісних сполук конденсату сокової пари виробництва карбаміду в гідразин сульфат», а саме:

- методи утилізації конденсату сокової пари та способи виробництва гідразину та гідразин сульфату;
- фізико-хімічні закономірності процесу синтезу гідразину та гідразин сульфату;
- конструктивні особливості електромагнітного реактора синтезу гідразину та вплив мікрохвильового опромінення на процеси синтезу;
- технологічна схема виробництва гідразин сульфату

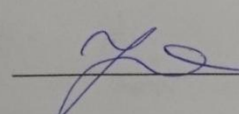
використовуються і впроваджені в навчальний процес кафедри хімічних технологій та водоочищення у лекційних та лабораторних заняттях з дисциплін: «Спеціальні технології очистки стічних вод» та «Спеціальні технології виробництва неорганічних речовин» для підготовки магістрів за спеціальністю 161 – «Хімічні технології та інженерія» та спеціалізацією «Хімічні технології та водоочищення». Видані «Методичні вказівки до виконання науково-дослідної роботи по темі: «Утилізація зв'язаного азоту шляхом переробки в гідразин сульфат у виробничих стічних водах».

Акт підписали:

Члени комісії:

 Г.С. Столяренко
 Т.В. Солодовнік
 А.В. Громико

Виконавець

 І.М. Демчук