

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ**

ВІСНИК

**Східноукраїнського
національного університету
імені ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ**

**№ 9 (216)
2014**

НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

Луганськ 2014

ВІСНИК

СХІДНОУКРАЇНСЬКОГО
НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
ІМЕНІ ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ

№ 9 (216) 2014

НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ
ЗАСНОВАНО У 1996 РОЦІ
ВИХІД З ДРУКУ - ВІСІМНАДЦЯТЬ РАЗІВ НА РІК
Засновник

Східноукраїнський національний університет
імені Володимира Даля

Журнал зареєстровано
в Міністерстві юстиції України
Свідоцтво про державну реєстрацію
серія КВ № 15607-4079ПР
від 18.08.2009 р.

VISNIK

OF THE VOLODYMYR DAHL EAST
UKRAINIAN NATIONAL UNIVERSITY

№ 9 (216) 2014

THE SCIENTIFIC JOURNAL
WAS FOUNDED IN 1996
IT IS ISSUED EIGHTEEN TIMES A YEAR
Founder

Volodymyr Dahl East Ukrainian National
University

Registered by the Ministry
of Justice of Ukraine
Registration Certificate
KB № 15607-4079ПР
dated 18.08.2009

Журнал включено до Переліків наукових видань ВАК України (Бюл. ВАК №3 2010 р.), (Бюл. ВАК №5 2010 р.), (Бюл. ВАК №3 2010 р.), (Бюл. ВАК №11 2010 р.), (Бюл. ВАК №7 2011 р.) в яких можуть публікуватися результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора і кандидата наук з *технічних, економічних, історичних, хімічних та фізико-математичних наук* відповідно.

ISSN 1998-7927

Головна редакційна колегія:

Голубенко О.Л., член-кор. Національної академії педагогічних наук, докт. техн. наук (головний редактор),

Осенін Ю.І., докт. техн. наук (заступник головного редактора),

Смирний М.Ф., докт. техн. наук (заступник головного редактора),

Ver R., dr hab,

Idjer M., dr hab,

Krasowski E., dr hab,

Будіков Л.Я., докт. техн. наук,

Гутько Ю.І., докт. техн. наук,

Дейнека І.Г., докт. техн. наук,

Куликов Ю.А., докт. техн. наук,

Нечасів Г.І., докт. техн. наук,

Носко П.Л., докт. техн. наук,

Рач В.А., докт. техн. наук,

Соколов В.І., докт. техн. наук,

Ульшин В.О., докт. техн. наук,

Чернецька-Білецька Н.Б., докт. техн. наук,

Шарка М., dr hab,

Рамазанов С.К., докт. техн. наук, докт. екон. наук,

Бузько І.Р., докт. екон. наук,

Козаченко Г.В., докт. екон. наук,

Максимов В.В., докт. екон. наук,

Третяк В.В., докт. екон. наук,

Даніч В.М., докт. екон. наук,

Заблоцька І.В., докт. екон. наук,

Свірідова Н.Д., докт. екон. наук,

Чернявська Є.І., докт. екон. наук,

Арлінський Ю.М., докт. фіз.-мат. наук,

Голубничий П.І., докт. фіз.-мат. наук,

Філоненко А.Д., докт. фіз.-мат. наук,

Горшков В.Н., докт. фіз.-мат. наук,

Nowakowski A., dr. hab,

Галстян Г.А., докт. хім. наук,

Глікін М.А., докт. техн. наук,

Захаров І.І., докт. хім. наук,

Кондратов С.О., докт. хім. наук,

Кудюков Ю.П., докт. хім. наук,

Суворін О.В., докт. техн. наук,

Новаков В.П., докт. хім. наук,

Голосман Е. З., докт. хім. наук.,

Chernyavskij G., dr. hab,

Gadushova Z., dr hab,

Довжук І.В., докт. іст. наук,

Михайлюк В.П., докт. іст. наук,

Сергієнко Ю.Г., докт. іст. наук,

Євдокимов М.О., докт. іст. наук,

Санжаров С.М., докт. іст. наук,

Фомин А.И., докт. іст. наук,

Єліна О.Ю., докт. іст. наук,

Відповідальний за випуск: Поркуян О. В.

Рекомендовано до друку Вченою радою Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (Протокол № 2 від 01. 10. 2014 р.)

Матеріали номера друкуються мовою оригіналу.

© Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля, 2014

© Volodymyr Dahl East Ukrainian National University, 2014

ЗМІСТ

ХІМІЧНІ НАУКИ

Захаров И. И., Лищишина Т. П., Захарова О. И. ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТАЯ ТЕХНОЛОГИЯ РЕПРОДУКЦИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ.....	7
Корчуганова Е. Н. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПРИМЕСЕЙ ИЗ ТЕХНИЧЕСКОГО ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ	15
Бушуев А. С. КІНЕТИКА І ПРОДУКТИ ОКИСНЕННЯ 2-АМІНОТОЛУЕНУ ОЗОНОМ У РІДКІЙ ФАЗІ	19
Смалій В. В., Захарова О. І. ДОСЛІДЖЕННЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНИХ РІВНОВАГ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ	25
Керемет М. А., Галстян А. Г., Лагутенко М. О. КІНЕТИКА РІДИННОФАЗНОЇ РЕАКЦІЇ ОЗОНУ З 4-АМІНОТОЛУЕНОМ	29
Кулыгина З. П., Исак А. Д. ПРЯМОЕ ВВЕДЕНИЕ АМИНОГРУППЫ В АРОМАТИЧЕСКОЕ ЯДРО. II. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ПРЯМОГО АМИНИРОВАНИЯ ДИГИДРОКСИАНТРАХИНОНОВ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ.....	33
Степанян А. А., Бернашевский Н. В., Кулыгина З. П., Исак А. Д. ФТАЛОЦИАНИНОВЫЕ ПИГМЕНТЫ.....	39
Халыяк Т. А., Камышан С. В., Тарасов В. Ю. ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМБИНИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ SRTIO ₃ /TiO ₂ В РЕАКЦИЯХ ДЕСТРУКЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ	50

ТЕХНІЧНІ НАУКИ

Abdulhamid D., Loriya M. G., Barvina N. A., Tselishev A. B., Ivanov V. G. ALGORITHM OF OPTIMAL SOLUTION SEARCH FOR THE CONTROL WITH MODEL SYSTEM OF METHANOL SYNTHESIS COLUMN.....	55
Ал-Хаддад А. Дж., Киселёва-Логинова Е. В. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА И ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ ПО ДВОЙНЫМ СВЯЗЯМ	58
Багринцев И. И., Ревенко С. А., Табунщиков В. Г., Карпюк Л. В. СПОСОБ СУХОГО ПРИГОТОВЛЕНИЯ В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ КОМПОЗИЦИИ ФТОРОПЛАСТА 4 С КОКСОМ	63
Багринцев И. И., Ревенко С. А., Табунщиков В. Г., Карпюк Л. В., Галабурда Н. И. ОПТИМИЗАЦИЯ КОНСТРУКЦИИ СМЕСИТЕЛЯ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ПОЛИМЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ	66
Гликин М. А., Мамедов Б. Б., Черноусов Е. Ю. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА КРЕКИНГА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СРЕДАХ	70
Домнин А. О., Гликина И. М., Гликин М. А., Шершнева С. А. СИНТЕЗ УГЛЕВОДОРОДОВ C ₅₊ НА ДВУХКОМПОНЕНТНОМ ЖЕЛЕЗО-КАЛИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ПО ТЕХНОЛОГИИ ANCVB. ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ	76
Зубцов Е. И. ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА ИЗ УГЛЯ В РАСПЛАВЕ. ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ.....	81
Kalinina A. V., Ganja S. N., Milotskiy V. V. INNOVATIVE TECHNOLOGIES FOR MUNICIPAL HEAT POWER ENGINEERING AS A WAY TO ECONOMIC INDEPENDENCE	85

Козинский Р. В., Гликина И. М. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И СМЕСЕВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПО ТЕХНОЛОГИИ АЭРОЗОЛЬНОГО НАНОКАТАЛИЗА	90
Кравченко І. В. ПІДВИЩЕННЯ ЕКОНОМІЧНОЇ ТА ЕКОЛОГІЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИРОБНИЦТВА АДИПІНОВОЇ КИСЛОТИ ШЛЯХОМ ФОТООКИСНЕННЯ N₂O ДО NO	95
Кудрявцев С. О., Філіпс Т. Ч. КАТАЛІТИЧНИЙ КРЕКІНГ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЮ НА ZRO₂-SIO₂ КАТАЛІЗАТОРІ (ЛАБОРАТОРНИЙ ЗРАЗОК А-69-1) В УМОВАХ АЕРОЗОЛЬНОГО НАНОКАТАЛІЗУ	102
Літвінов К. А. МАТЕМАТИЧНІ МОДЕЛІ ВИПРОМІНЮВАЧА УЛЬТРАЗВУКОВИХ РІВНЕМІРІВ	108
Ляскевич В. С., Гликина И. М. ПИРОЛИЗ ДИХЛОРЕТАНА В УСЛОВИЯХ АЭРОЗОЛЬНОГО НАНОКАТАЛИЗА. СХЕМА ПРОМЫШЛЕННОЙ РЕАЛИЗАЦИИ	114
Мамедов Б.Б., Баранова Л.А. ПЕРЕРОБКА ПРОМИСЛОВИХ ХЛОРВМІСНИХ ВІДХОДІВ	121
Ожередова М. А. КІНЕТИКА ХІМІЧНОГО ОСАДЖЕННЯ ЙОНІВ НИКЕЛЮ (II) З ВІДПРАЦЬОВАНИХ РОЗЧИНІВ	124
Пашинский В. В., Субботина М. Г. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАКРОГЕТЕРОГЕННОГО КОМПОЗИТА ЧУГУН-ТВЕРДЫЙ СПЛАВ	128
Поркуян О. В., Проказа О. І., Алахмад Алмоу К. МОДЕЛЮВАННЯ ДИФУЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ В РЕАКТОРІ КРЕКІНГУ АЕРОЗОЛЬНИМ НАНОКАТАЛІЗОМ	132
Ревенко С. А., Архипов А. Г., Багринцев И. И., Карпюк Л. В., Галабурда Н. И. К ВОПРОСУ ОРГАНИЗАЦИИ РЕЦИРКУЛЯЦИИ КАТАЛИЗАТОРА ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ХИМИЧЕСКИХ ГАЗОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ	137
Рубан О. В., Попов Е. В., Комач Л. Д. СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТНО – АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ	140
Рымар Т. Э., Крючкова Е. Ю. КИНЕТИКА ПОРИЗАЦИИ ГРАНУЛИРОВАННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА И МИНЕРАЛЬНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ	144
Стенцель Й. І., Поркуян О. В., Проказа О. І. РЕОЛОГІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ПРИ УПРАВЛІННІ АПАРАТОМ НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ У ВИРОБНИЦТВІ АМІАЧНОЇ СЕЛІТРИ	149
Суворин А. В. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОДГОТОВКИ СЫРЬЯ НА СОСТАВ И СРОК ЭКСПЛУАТАЦИИ АЛЮМОНИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ МЕТАНА	159
Танцюра Э. В. ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ ОСНОВНОГО КАРБОНАТА НИКЕЛЯ	164
Тараненко Г. В. ВИЗНАЧЕННЯ НИЖНЬОЇ МЕЖІ РОБОТИ ТАРІЛОК ПРОВАЛЬНОГО ТИПУ З РІЗНИМИ ГЕОМЕТРИЧНИМИ ПАРАМЕТРАМИ	169
Шаповалов О. І. РЕОЛОГІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ЕЛЕКТРИЧНОГО СТРУМОВОГО СИГНАЛУ В НАПРУЖЕНІСТЬ ЕЛЕКТРОМАГНІТНОГО ПОЛЯ МАГНІТОСТРИКЦІЙНОГО ХВИЛЕВОДУ	174
Шершнёв С. А. ОБЩИЙ ПОДХОД ПРИ АНАЛИЗЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ В АЭРОЗОЛЬНОМ НАНОКАТАЛИЗЕ. СИСТЕМА БАЗОВЫХ ПОНЯТИЙ И ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ НА ПРИМЕРЕ КРЕКИНГА Н-ПЕНТАНА	180
Юсубова Ю. М., Исак А. Д., Попов Е. В. ТЕХНОЛОГИЯ ПАВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОЛА	186

CONTENTS**CHEMICAL SCIENCES**

Zakharov I. I., Lishchyshyna T. P., Zakharova O. I. ECOLOGICALLY PURE TECHNOLOGY FOR THE NITRIC ACID REPRODUCTION.....	7
Korchuganova E. N. THE INVESTIGATION OF WATERSOLUBLE ADMIXTURE LEACHING FROM TECHNICAL ALUMINIUM HYDROXIDE.....	15
Bushuyev A. S. KINETICS AND OXIDATION PRODUCTS OF 2-AMINOTOLUENE BY OZONE IN THE LIQUID PHASE.....	19
Smaliy V. V., Zakharova O. I. RESEARCH ACID-BASE BALANCE IN WATER SOLUTIONS.....	25
Keremet M. A., Galstyan A. G., Lagutenko M. O. THE REACTION KINETICS OF OZONE WITH 4-AMINOTOLUENE IN THE LIQUID PHASE.....	29
Kulygina Z. P., Isak A. D. DIRECT INTRODUCTION OF AMINOGROUPS INTO THE AROMATIC NUCLEUS II. STUDY OF THE REACTION OF DIRECT AMINATION OF DIHYDROXYANTHRAQUINONES IN ALKALINE MEDIUM.....	33
Stepanian A. A., Bernashevsky N. V., Kulygina Z. P., Isak A. D. PHTHALOCYANINE PIGMENTS.....	39
Khalyavka T. A., Kamushan S. V., Tarasov V. Yu. PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ COMBINED SAMPLES IN DYES DESTRUCTION.....	50

TECHNICAL SCIENCES

Абдалхамид Д., Лория М. Г., Барвина Н. А., Целищев А. Б., Елисеєв П. И., Иванов В. Г. АЛГОРИТМ ПОИСКА ОПТИМАЛЬНОГО РЕШЕНИЯ ДЛЯ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ С МОДЕЛЮ КОЛОННОЙ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА.....	55
THE DOUBLE BONDS REACTION OF MALEIC ANHYDRIDE AND OLEIC ACID.....	58
Bagrincev I. I., Revenko S. A., Tabunshhikov V. G., Karpjuk L. V. METHOD OF DRY PREPARATION THE FLUORINE STRATUM 4 WITH COKE COMPOSITION IN CHEMICAL INDUSTRY.....	63
Bagrintsev I. I., Revenko S. A., Tabunschikov V. G., Karpyuk L. V., Galaburda N. I. OPTIMIZATION OF THE DESIGN OF THE MIXER FOR THE PREPARATION OF POLYMER COMPOSITIONS.....	66
Glikin M. A., Mamedov B. B., Chernousov E. Yu. TECHNOLOGICAL ASPECTS OF HYDROCARBON FEEDSTOCKS CRACKING IN MOLTEN MEDIA.....	70
Domnin O. O., Glikina I. M., Glikin M. A., Shershnev C. A. SYNTHESIS OF C_{5+} HYDROCARBONS ON TWO-COMPONENTAL IRON-POTASSIUM CATALYST BY ANCVB TECHNOLOGY. INFLUENCE OF PRE-RECOVERY.....	76
Zubcov E. I. SYNGAS TECHNOLOGY FROM COAL IN MELT. INFLUENCE HIGH-TEMPERATURE HEAT CARRIER.....	81
Калініна Г. В., Ганжа С. М., Мілоцький В. В. ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ КОМУНАЛЬНОЇ ТЕПЛОЕНЕРГЕТИКИ ЯК ШЛЯХ ДО ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЕНЕРГЕТИЧНОЇ НЕЗАЛЕЖНОСТІ.....	85
Kozinskiy R. V., Glikina I. M. INDIVIDUAL AND MIXED HYDROCARBONS THERMOCATALYTIC DESTRUCTION PROCESS METHODOLOGY FOR AEROSOL NANOCATALYST TECHNOLOGY.....	90

Kravchenko I. V. IMPROVING ECONOMIC AND ENVIRONMENTAL EFFICIENCY OF THE PRODUCTION OF ADIPIC ACID BY PHOTO-OXIDATION OF N₂O TO NO	95
Kudryavtsev S. A., Philips T. C. CATALYTIC CRACKING OF VACCUM GAS OIL USING ZRO₂-SIO₂ CATALYST (LABORATORY SAMPLE A-69-1) UNDER CONDITIONS OF AEROSOL NANOCATALYSIS	102
Litvinov K. A. MATHEMATICAL MODELS OF ULTRASONIC LEVEL TRANSDUCER.....	108
Lyaskevich V. S., Glikina I. M. PYROLYSIS OF ETHYLENE DICHLORIDE UNDER AEROSOL NANOKATALISYS. INDUSTRIAL IMPLEMENTATION SCHEME	114
Mamedov B., Baranova L. THE PROCESSING OF INDUSTRIAL CHLORINATED WASTES	121
Ozheredova M. A. THE KINETICS CHEMICAL OF PRECIPITATION OF THE NICKEL IONS (II) FROM THE WASTE	124
Pashynsky V. V., Subbotina M. G. STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE ‘CAST IRON-HARD ALLOY’ CAST-IN-CARBIDE	128
Porkuian O. V., Prokaza O. I., Alahmad Almouh K. THE MODELING OF DIFFUSION PROCESSES IN THE REACTOR OF CRACKING BY THE AEROSOL NANOCATALYSIS	132
Revenko S. A., Arhipov A. G., Bagrintsev I. I., Karpyuk L. V., Galaburda N. I. TO THE ORGANIZATION OF RECYCLING OF THE CATALYST DURING CHEMICAL GAS PHASE PROCESS	137
Ruban O. V., Popov E. V., Komach L. D. SYSTEM ANALYSIS OF SURFACTANT TECHNOLOGY BASED ON ACRYLIC ACID DERIVATIVES	140
Rymar T., Kryuchkova E. KINETICS OF PORIZATION OF GRANULAR MATERIAL BASED ON LIQUID GLASS AND MINERAL FILLER	144
Stentcel J. I., Porkuyan O. V., Prokaza O. I. RHEOLOGICAL TRANSFORMATIONS IN THE CONTROL OF NEUTRALIZATION APPARATUS IN THE PRODUCTION OF AMMONIUM NITRATE	149
Suvorin A. V. INFLUENCE OF RAW MATERIAL TERMS PREPARATION OF ON COMPOSITION AND TERM OF EXPLOITATION OF AL-NI CATALYSTS FOR METHANE CONVERSION.....	159
Tantsyura E. V. THE INVESTIGATIONS OF BASIC NICKEL CARBONATES PRECIPITATION PROCESS.....	164
Taranenko G. V. DETERMINATION OF LOW LIMIT OF WORK OF TRAYS WITH DIFFERENT GEOMETRICAL PARAMETERS	169
Shapovalov A. I. RHEOLOGICAL CONVERSION OF ELECTRICAL CURRENT SIGNAL TO THE ELECTROMAGNETIC FIELD STRENGTH MAGNETOSTRICTIVE WAVEGUIDE	174
Shershnev S. A. A GENERAL APPROACH TO THE ANALYSIS OF THE RESULTS OF MECHANOCHEMICAL ACTIVATION IN AEROSOL NANOCATALYSIS. THE SYSTEM OF BASIC CONCEPTS AND LAWS ON THE EXAMPLE OF N-PENTANE CRACKING	180
Yusibova Y. M., Isak A. D., Popov E. V. TECHNOLOGY BASED SURFACTANTS PHENOL DERIVATIVES	186

ХІМІЧНІ НАУКИ

УДК 539.192:546.175-323

ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТАЯ ТЕХНОЛОГИЯ РЕПРОДУКЦИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Захаров И. И., Лищишина Т. П., Захарова О. И.

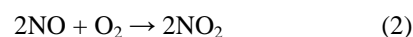
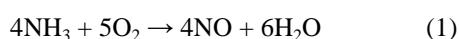
ECOLOGICALLY PURE TECHNOLOGY FOR THE NITRIC ACID REPRODUCTION

Zakharov I. I., Lishchyshyna T. P., Zakharova O. I.

Статья предоставляет краткий квантово-химический обзор для возможного эффективного процесса фиксации N_2 в присутствии возбужденных состояний NO_3^* и HO_2^* , а также получения HNO_3 . Основываясь на теории функционала плотности (DFT), методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd) была проанализирована реакционная способность высокоэнергетических состояний триоксида азота NO_3^* и гидроперекисного радикала HO_2^* в активации молекулярного азота и закиси азота (чрезвычайно инертных молекул). Было подтверждено, что фотохимическая активация N_2 посредством NO_3^* связана с экспериментально наблюдаемым увеличением количества оксидов азота в воздушной смеси с парами азотной кислоты (эффект Караваева). Реакционная способность высокоэнергетического состояния гидроперекисного радикала HO_2^* в процессе активации N_2 и связывания с N_2O была также квантово-химически доказана (эффект Нагиева). Представлены схема и реактор производства азотной кислоты по экологически чистой технологии (без выбросов NO_x и N_2O), основой технологической схемы получения HNO_3 без использования NH_3 является окисление N_2 продуктами термического разложения азотной кислоты (эффект Караваева) и продуктами термического разложения перекиси водорода (эффект Нагиева), что позволяет репродуцировать начальное количество азотной кислоты.

Ключевые слова: активация N_2 и N_2O , возбужденные состояния NO_3^* и HO_2^* , механизм реакции, репродукция азотной кислоты, экологически чистая технология.

1. Введение. Традиционно промышленное производство азотной кислоты включает каталитическое сжигание аммиака на платинородиевых сплавах катализатора (95% Pt и 5% Rh), представляющего собой вязанные сетки, при температуре от 800-950°C и давлении 4-10 атм. в каталитической камере с образованием оксида азота NO, дальнейшее окисление оксида азота при низкой температуре 50°C и повышенном давлении в камере окисления с образованием диоксида азота, который соединяется с водой в абсорбционной колонне для получения азотной кислоты [1]:



Сведения о прямом окислении аммиака в оксид азота показали, что продукты реакции (1) образуются в результате чрезвычайно быстрой, высоко-экзотермической и неравновесной реакции, которая протекает по некоторому сложному механизму. Известно, что высокий выход NO достигается при высокой температуре порядка 850-950°C и повышенном давлении. Это высокотемпературное каталитическое окисление аммиака приводит к механической деструкции каталитической сетки, формированию оксидов платины на поверхности катализатора (вследствие плохого перемешивания аммиака и воздуха) и плохому распределению газа по катализатору [2]. Также генерируется N_2O в качестве неселективного продукта реакции, как показано в приведенной ниже реакции:



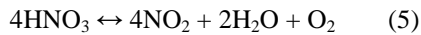
Традиционный метод является эффективным, но общая производительность процесса ограничена некоторыми недостатками, которые приводятся ниже:

- на аммиак, как сырье, приходится около 30% общей стоимости производства азотной кислоты, что ограничивает экономическую отдачу при этом сырьевом источнике, который характеризуется наличием экологических проблем;
- безвозвратные потери металлов платиновой группы вследствие испарения и эрозии;
- сложная модель реакции образования конденсата во время формирования HNO_3 ;
- высокая капиталоемкость и эксплуатационные расходы на многочисленные блоки операций.

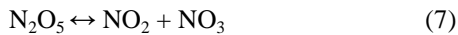
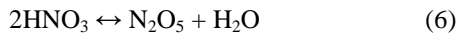
Производство азотной кислоты играет очень важную роль в получении азотосодержащих веществ, таких как мочевины, аммиачная, натриевая и калиевая селитры и т.д. На большинстве

современных производств, в том числе и украинских, азотную кислоту получают путем окисления аммиака и дальнейшей абсорбцией нитрозных газов. Такое производство характеризуется использованием большого количества метана и энергии, что необходимо для синтеза аммиака, а также экологическими проблемами, которые связаны с очисткой хвостовых газов. Учитывая сказанное, можно заключить, что разработка технологии, которая позволит получать азотную кислоту из воздуха, обходя стадию получения аммиака, и при этом будет экологически чистой, является крайне важной и актуальной задачей. Цель данной работы – разработка теоретических основ экологически чистого производства азотной кислоты без использования аммиака.

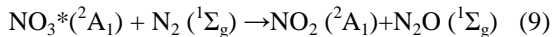
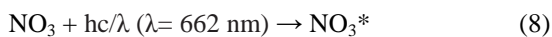
2. Теоретическая часть. Концентрированная HNO_3 легко разлагается при комнатной температуре в соответствии с приведенной ниже реакцией [1]:



Однако при интенсивном нагревании до температуры 700-900K термическое разложение HNO_3 (с экспериментальным значением его энергии активации в диапазоне от 134-155 кДж/моль) происходит в соответствии с реакциями (6)-(7):



Экспериментальные работы по прямому окислению химически инертного молекулярного азота в парах азотной кислоты при температуре 758 - 1173 K были успешно проведены Караваевым [3-4], и это в последствии было теоретически представлено как фотохимическая активация N_2 возбужденными молекулами триоксида азота [5-6]:



Таким образом, на основе теоретических расчетов, полученных в работах [5-6] и имеющихся экспериментальных данных [3-4], можно утверждать, что долгоживущее состояние ($\tau=320$ мкс) $\text{NO}_3^*(^2A_1)$ при облучении видимым светом ($\lambda=662$ нм) стимулирует фотохимическую активацию молекулярного азота. По нашему мнению, красно-оранжевое излучение ($\lambda=600\div700$ нм) катализатора синтеза аммиака, нагретого до 1000K в экспериментах Караваева [3-4], является достаточным источником фотохимической активации триоксида азота (как продукта распада паров азотной кислоты) в возбужденном состоянии $\text{NO}_3^*(^2A_1)$ ($\lambda=662$ нм). Необычно долгое время жизни этого состояния ($\tau=320$ мкс) в сравнении с характерным временем столкновения молекул ($t=10^{-8}$ сек) дает возможность активации молекулярного

азота с очень низкой энергией активации ($E_a \approx 30$ кДж/моль), как это показано на рис. 1.

Однако, для завершения процесса окисления молекулярного азота в соответствии с экспериментальными результатами Караваева [3-4], необходимо реализовать не менее трудный процесс активации закиси азота как продукта, полученного в ходе реакции (9). Таким процессом активации закиси азота в условиях эксперимента Караваева [3-4] мы предполагаем реакцию с участием электронно-возбужденного состояния 2A_1 молекулы NO_3^* (см. реакцию 10).

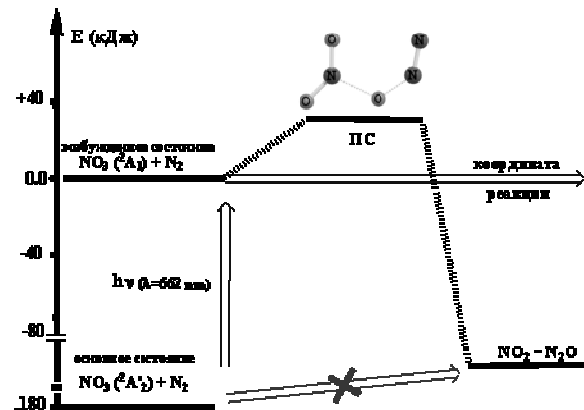
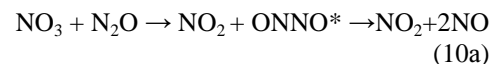


Рис. 1. Рассчитанная энергетическая диаграмма для возбужденного электронного состояния $\text{NO}_3(^2A_1)$ относительно основного состояния 2A_2 и энергетический профиль фотохимической реакции активации молекулярного азота: $\text{NO}_3^* + \text{N}_2 \leftrightarrow \text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}$

Хорошо известно, что молекула закиси азота не является солеобразующим окислом азота. В нижних слоях атмосферы (в тропосфере) N_2O не встречает активных реагентов, тогда как в стратосфере может взаимодействовать с фотохимически возбужденным атомом кислорода $\text{O}(^1D)$ с образованием оксида азота – NO , который в свою очередь инициирует азотный цикл гибели озона. Не имея стока в условиях тропосферы, закись азота накапливается в атмосфере и по Киотскому протоколу является наиболее существенным «парниковым газом» после CO_2 и CH_4 .

Основываясь на особенности диссоционного предела высокоэнергетического триоксида азота $\text{NO}_3(3a-^2A_1) \rightarrow \text{NO}_2(^2A_1) + \text{O}(^1D)$, характеризующегося активным синглетным кислородом $\text{O}(^1D)$, мы и предприняли квантово-химические расчеты энергетического профиля реакции (10) для активации закиси азота. Причем вначале, для сравнения, мы провели расчеты реакции (10a) - активации закиси азота через основное состояние NO_3 :



Рассчитанная методом DFT-B3LYP/6-311++G(3df) энергетическая диаграмма для фотохимической активации N_2O показана на рис. 2. Из результатов расчета следует, что процесс

химической активации закиси азота требует очень высокую энергию активации $E_a=+158,3$ кДж/моль и характеризуется образованием метастабильного, высоко-энергетического димера окиси азота - ONNO^* . При этом рассчитанное изменение энергии Гиббса процесса (10а) определяется положительной величиной $\Delta_r G^{\circ}_{298} = +11,6$ кДж, что характеризует реакцию (10а) как термодинамически запрещенную.

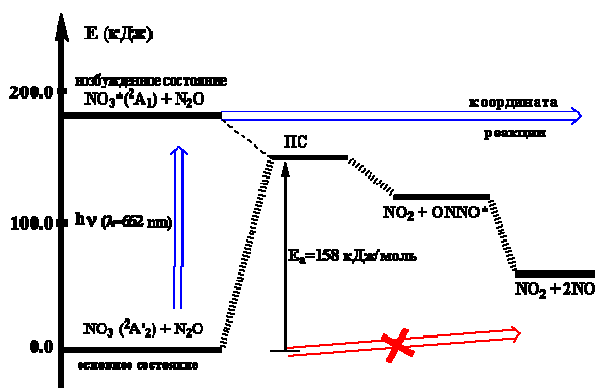


Рис. 2. ВЗЛР/6-311++G(3df) рассчитанная энергетическая диаграмма для фотохимической активации N_2O ($E_a \approx 0$ кДж/моль) через возбужденное электронное состояние NO_3^* (верхняя часть диаграммы) и энергетический профиль химической активации ($E_a \approx 158$ кДж/моль) закиси азота при участии основного состояния $\text{NO}_3(^2A'_2)$: $\text{NO}_3(^2A'_2) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2 + 2\text{NO}$ (нижняя часть диаграммы)

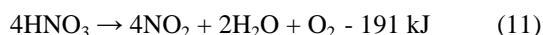
Однако при наличии фотохимического возбуждения ($\lambda=662$ нм) и образовании высокоэнергетического состояния $\text{NO}_3(^2A_1)$ процесс активации закиси азота может стать термодинамически разрешенным. Рассчитанное изменение энергии Гиббса процесса (10) определяется отрицательной величиной $\Delta_r G^{\circ}_{298} = -177,1$ кДж, что характеризует реакцию (10) как термодинамически разрешенную. Учитывая, что энергетический уровень реагентов ($\text{NO}_3(^2A_1) + \text{N}_2\text{O}$) находится выше энергии переходного состояния (рис. 2) для химической активации закиси азота на $\Delta E \approx 32,4$ кДж/моль, можно сделать вывод о возможности фотохимической активации N_2O без энергии активации ($E_a \approx 0$ кДж/моль).

Таким образом, красно-оранжевое излучение ($\lambda=600\div 700$ нм) катализатора синтеза аммиака, нагретого до 1000К в экспериментах Караваева [3-4], является достаточным источником фотохимической активации триоксида азота (как продукта распада паров азотной кислоты) в возбужденное состояние $\text{NO}_3(^2A_1)$ ($\lambda=662$ нм). А необычно долгое время жизни этого состояния ($\tau=320$ мкс), в сравнении с характерным временем столкновения молекул ($t=10^{-8}$ сек), дает возможность для реализации окисления N_2O с очень малой энергией активации $E_a \approx 0$ кДж / моль. При этом активация закиси азота становится кинетически и термодинамически возможной (рис. 2).

3. Интерпретация экспериментальных результатов Караваева. Основная цель экспериментов состояла в том, чтобы убедиться в возможности процесса окисления молекулярного азота в парах азотной кислоты. Процесс окисления N_2 проводился в трех сериях экспериментов: (1) в потоке азота, (2) в потоке воздуха, (3) в смеси азота и гелия. Газы-носители были насыщены парами HNO_3 в резервуаре при температуре в диапазоне 290-390 К. После насыщения парами HNO_3 , реакционная смесь подогревалась до $T=900$ К. Процесс окисления N_2 характеризовался относительным увеличением содержания оксидов азота в газовой смеси после пропускания через нагретый ($T \approx 1000\text{K}$) катализатор, по сравнению с содержанием NO_x до его взаимодействия с катализатором. Измерения в содержании оксидов азота проводились в рамках трех методик: (а) методом ИК-спектроскопии через изменение полос поглощения оксидов азота в газовой смеси - до и после взаимодействия с катализатором, (б) по данным, полученным методом материального баланса по азоту, (в) по окислению молекулярного изотопа азота $^{15}\text{N}_2$.

Было обнаружено, что во всех опытах с использованием в качестве реагентов: воздуха, природного $^{14}\text{N}_2$ и тяжелого изотопа $^{15}\text{N}_2$ - наблюдается увеличение количества NO_x в пределах 24-55%. Ошибка в определении содержания соединений азота не превышала 7% [4]. Это увеличение содержания оксидов азота в экспериментах Караваева может быть легко теоретически обосновано.

Концентрированная азотная кислота легко разлагается при комнатной температуре по уравнению (11):

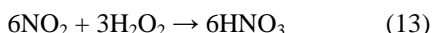


Взаимодействие паров азотной кислоты с воздухом можно охарактеризовать уравнением (12):



Сравнительное исследование показывает, что количество образовавшихся оксидов азота может увеличиться до 50%, с 4NO_2 (уравнение 11) до 6NO_2 (уравнение 12). Таким образом, установлено, что относительный прирост оксидов азота не может превышать 50%. В связи с этим следует отметить, что в технологическом эксперименте [3] авторы рассчитали относительное увеличение оксида азота до 90%, что явно отображает методологическую ошибку измерений. В дальнейших экспериментах с тяжелым изотопом азота $^{15}\text{N}_2$ авторами [4] установлено, что относительное увеличение оксида азота было в диапазоне 24 - 55%. Этот результат согласуется с нашими представлениями об анализе уравнений (11) и (12). Отметим также, что в описанных выше экспериментах Караваева [3-4] N_2O в составе газовой смеси после взаимодействия с катализатором обнаружить не удалось. Далее образовавшееся количество NO_x в экспериментах

Караваева было обработано промывным раствором перекиси водорода [4] с получением азотной кислоты:



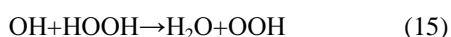
На основании вышесказанного, теоретическую концепцию для активации молекулярного азота и его последующего превращения в азотную кислоту в экспериментах Караваева можно представить следующей схемой (а-ж):

- (а) $4\text{HNO}_3 \leftrightarrow 2\text{N}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ ($T = 700 - 900\text{K}$),
 (б) $2\text{N}_2\text{O}_5 \leftrightarrow 2\text{NO}_2 + 2\text{NO}_3$,
 (в) $2\text{NO}_3 + hc/\lambda$ ($\lambda = 662 \text{ nm}$) $\rightarrow 2\text{NO}_3^*$,
 (г) $\text{NO}_3^* + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}$,
 (д) $\text{NO}_3^* + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{ONNO}^* \rightarrow \text{NO}_2 + 2\text{NO}$,
 (е) $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$,
 (ж) $6\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 6\text{HNO}_3$.

Таким образом, в данной работе предлагается новая теоретическая концепция для разработки эффективного процесса репродукции азотной кислоты без использования аммиака (дорогого, токсичного, со свойственными ему экологическими проблемами). Приведено детальное описание семи этапов процесса прямого окисления N_2 в паре азотной кислоты: деструкция HNO_3 , диссоциация N_2O_5 , фотохимические и химические элементарные реакции репродукции азотной кислоты.

В ходе такого процесса производства азотной кислоты система репродуцирует $\approx 50\%$ HNO_3 от ее исходного количества. Следовательно, 2/3 количества азотной кислоты из выходного потока необходимо опять повернуть в технологическую схему, а 1/3 ее количества вывести как готовый продукт. Этот новый механизм получения HNO_3 принципиально отличается от действующих промышленных способов [1].

4. Интерпретация экспериментальных результатов Нагиева. Высокие окислительные свойства перекиси водорода хорошо известны всем. Почти 40 лет назад реакция связывания азота в виде N_2O была осуществлена через взаимодействие N_2 с перекисью водорода HOOH при средних температурных условиях ($T \approx 500^\circ\text{C}$) в экспериментах Нагиева [7-8]. Однако эти экспериментальные результаты остаются незамеченными в научной литературе. Важно отметить, что этот процесс протекает в газовой фазе и при атмосферном давлении. Масс-спектры конечных продуктов реакции характеризуют наличие H_2O , O_2 и N_2O . Основной особенностью реализованного процесса является наличие в реакционной газовой фазе активных OH и OOH радикалов, механизм образования которых включает термический распад перекиси водорода:



В условиях проведенного эксперимента соотношение концентраций $[\text{OOH}]/[\text{OH}]$ составляло $\sim 10^3 \div 10^7$ [8]. В связи с этим нами предпринято квантово-химическое исследование возможности активации N_2 гидроперекисными радикалами OOH . Наши квантово-химические исследования возможности связывания молекулярного N_2 с помощью OOH гидроперекисного радикала привели к стабильной молекулярной структуре: HOO-N=N-OOH (рис. 3):

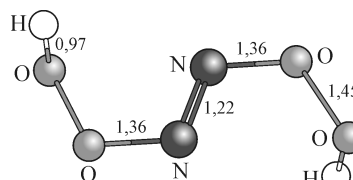
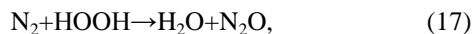


Рис. 3. Структура интермедиата HOO-N=N-OOH при фиксации молекулярного N_2 гидроперекисными радикалами OOH , симметрия C_1 , расчет B3LYP/6-311++G(3df,3pd)

Отсутствие мнимых частот в рассчитанном ИК-спектре интермедиата характеризует эту молекулярную структуру как стабильную (реальную) и дает основание предположить, что в экспериментальных условиях [7-8] реализуется процесс:



Отметим, что авторы [7-8] интерпретировали свой процесс по связыванию молекулярного N_2 другим суммарным химическим уравнением:



которое не раскрывает главного этапа процесса «фиксации» азота, а именно – его активации, т.к. перекись водорода в молекулярном виде не взаимодействует с молекулярным азотом. К тому же, авторы [7-8] проигнорировали в своих представлениях о процессе еще один конечный продукт реакции (16) – молекулярный кислород, который зафиксирован ими в наблюдаемых масс-спектрах [7]. Все это, по нашему мнению, и не позволило привлечь внимание исследователей к полученным результатам, которые вот уже 40 лет остаются незамеченными в научной литературе.

В этой работе мы представляем квантово-химические доказательства возможности этого процесса (эффект Нагиева). На наш взгляд, рассматриваемый процесс фиксации молекулярного азота является ярким примером самоорганизации химической системы для активации трудноокисляемого N_2 и достигается следующим образом [9]: (а) термическим разложением перекиси водорода для получения гидроксильных радикалов, (б) взаимодействием гидроксильных радикалов с перекисью водорода, (в) димеризацией радикалов HO_2 для формирования синглетного кислорода $\text{O}_2(^1\Delta_g)$, (г) реакцией $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ с гидроперекисным радикалом, (д) взаимодействием N_2 с

гидроперекисными радикалами в возбужденном состоянии с получением N_2O (эффект Нагиева):

- (а) $HOON \rightarrow OH + OH$,
- (б) $OH + HOON \rightarrow H_2O + OOH(^2A'')$,
- (в) $HOO(^2A'') + HOO(^2A'') \rightarrow HOON(^1A_1) + O_2(^1\Delta_g)$,
- (г) $O_2(^1\Delta_g) + HOO(^2A'') \rightarrow O_2(^3\Sigma_g) + HOO(^2A')$,
- (д) $HOO^* + N_2 + HOO^* \rightarrow H_2O + O_2 + N_2O$.

5. Обсуждение результатов. В этой статье были рассмотрены последние достижения в квантово-химических исследованиях электронной структуры азотной кислоты (HNO_3) и перекиси водорода ($HOON$), а также реакционной способности продуктов их распада (NO_2 , NO_3) и (OH , OOH) в окислении молекулярного азота. Окисляющая способность азотной кислоты является непревзойденной. Так, пятнадцать лет назад, русскому химику М.М. Караваеву удалось окисление химически инертного молекулярного азота в парах азотной кислоты при температурах 793-1173 К. Основываясь на методе B3LYP/6-311++G(3df,3pd) в теории функционала плотности (DFT), реакционная способность высокоэнергетического триоксида азота $NO_3(^2A_1)$ при окислении N_2 и N_2O была нами проанализирована. Основываясь на подробных исследованиях, можно сделать вывод, что NO_3^* (высокоэнергетическое состояние триоксида азота) и $ONNO^*$ (димер оксида азота) являются основными интермедиатами, которые усиливают фотохимическое окисление молекулярного азота и протоксида азота. На основании полученных результатов следует отметить, что объяснение эффекта Караваева (увеличение $\Delta NO_x \approx 50\%$ в воздушной смеси с парами азотной кислоты) находит квантово-химическое подтверждение [10].

Анализ полученных результатов квантово-химических расчетов и экспериментальных исследований Караваева [3-4] и Нагиева [7-8] в данной работе позволяет предложить схему репродукции азотной кислоты (рис. 4) по экологически чистой технологии (без NO_x и N_2O эмиссии). Основой технологической схемы является совмещенный процесс окисления молекулярного азота продуктами термического разложения азотной кислоты (эффект Караваева) и продуктами термического разложения перекиси водорода (эффект Нагиева). Сырьем предложенного процесса служат атмосферный воздух и перекись водорода при рецикле первоначального количества (1м) азотной кислоты:

Технологическая схема призвана функционировать следующим образом. В насытитель-испаритель-1 подают воздух и азотную кислоту, которую рециркулируют. Паровоздушную смесь, которая содержит пары азотной кислоты, через патрубков подают в реактор-2, корпус-3 которого выполнено из кварцевой трубы. Через другой патрубок впрыскивают раствор перекиси

водорода. Перекись водорода испаряется, а образовавшаяся газовая смесь проходит в зону окисления через реакционные трубы-4. В зоне окисления газовая смесь испытывает химические преобразования. Продукт, который образовался, поступает в зону охлаждения, где установлен теплообменник-5. В зоне охлаждения происходит конденсация раствора азотной кислоты и разделение жидкой и газовой фаз. Газовая фаза (компоненты воздуха, которые не прореагировали) выводится из реактора в верхней его части. Полученную азотную кислоту отводят снизу реактора. Часть азотной кислоты (1м HNO_3) направляют в насытитель-испаритель-1, а остальные (0,5м HNO_3) - на склад.

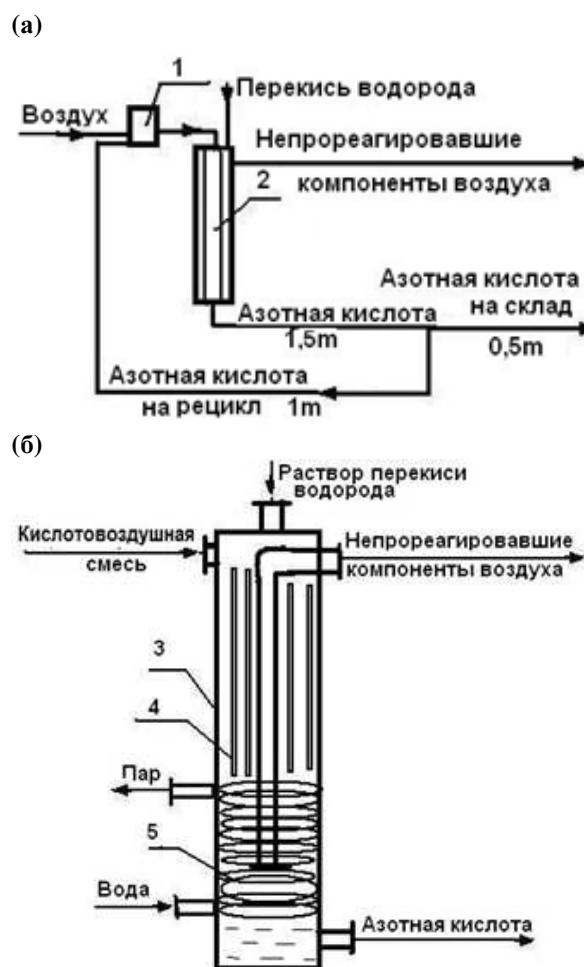
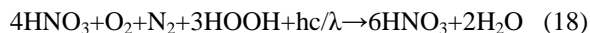
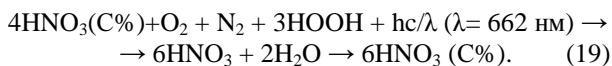


Рис. 4. Схема (а) и реактор (б) репродукции азотной кислоты совмещенным методом Караваева-Нагиева. В технологической схеме: 1 – насытитель-испаритель; 2 – реактор синтеза азотной кислоты. В реакторе: 3 – корпус; 4 – реакционные трубы зоны окисления молекулярного азота; 5 – теплообменник

На рис. 5 приведена зависимость концентрации азотной кислоты, которая образуется в реакторе (рис. 4, б), от концентрации подаваемой в реактор перекиси водорода в соответствии с материальным балансом по системе реакций (а-ж), которую можно представить одним итоговым уравнением (18):



Отметим, что уравнение (18) отвечает материальному балансу химически чистых веществ, то есть 100% концентрации нитратной кислоты и 100% концентрации перекиси водорода. Рассмотрим ситуацию, когда в реакторе рециркулирует кислота определенной концентрации, которая содержит «балластную» воду. Здесь нужно особенно отметить, что в реакторе, согласно уравнению (18), дополнительно образуется «реакционная» вода, которая так же влияет на концентрацию продукционной кислоты. Для упрощения технологических условий допустим, что концентрация кислоты (С%) при входе в реактор совпадает с концентрацией продукционной кислоты, которая выходит из реактора. Тогда уравнение (18) можно представить в виде:



При проектировании технологической установки с производительностью 280 кг азотной кислоты (химически чистого вещества) в единицу времени, за которое установится равновесное состояние, следует обеспечить рециркуляцию 1 тонны HNO_3 (56%). При этом следует учесть: а) в реактор вносится 560 кг химически чистого вещества HNO_3 и 440 кг «балластной» воды; б) при этом в реакторе, в присутствии перекиси водорода, дополнительно образуется 280 кг чистого вещества HNO_3 и 80 кг «реакционной» воды; в) из уравнения (19) определяется необходимое количество химически чистого вещества HOON (226,67 кг) для связывания окислов азота в реакторе, которое вместе с 140 кг «балластной» воды определяют соответствующую концентрацию перекиси водорода $\text{C}_{\text{HOON}}(\%) = 61,8\%$, подающейся в реактор (см. рис. 5):

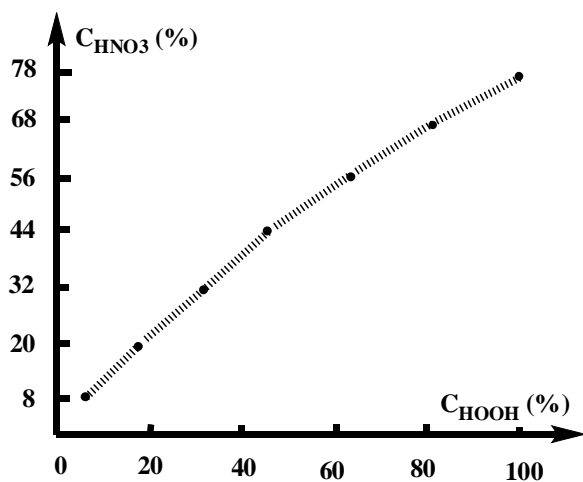


Рис. 5. Зависимость концентрации репродукционной азотной кислоты $\text{C}_{\text{HNO}_3}(\%)$ от концентрации перекиси водорода $\text{C}_{\text{HOON}}(\%)$, которая используется в технологической схеме (рис. 4) из расчета материального баланса процесса (19) при 100% конверсии элементарных реакций (а-ж)

Анализ этой функциональной зависимости (рис. 5) показывает, что отличительной особенностью предложенной технологической схемы (рис. 4) является возможность производить азотную кислоту с разной концентрацией в пределах 0 – 78%. Это является особенно важным в производстве аммиачной селитры, где используется 40 – 65% азотная кислота. Отметим, что азотная кислота с концентрацией 59–65% химической промышленностью не производится.

6. Выводы. Предложенные результаты работы направлены на поиск принципиально нового метода фиксации атмосферного азота. Он позволит отказаться в производстве азотной кислоты от окисления дорогого аммиака, синтез которого на начальной стадии требует большого количества природного газа. Заметим также, что основные экологические проблемы, которые присущи производству азотной кислоты, возникают из-за использования в нем в качестве сырья именно аммиака. Технологическая схема основывается на совмещенном процессе окисления N_2 продуктами термического разложения азотной кислоты (эффект Караваева) и продуктами термического разложения перекиси водорода (эффект Нагиева) с возможностью рециркуляции первичного количества (1т) HNO_3 в реактор. Сырьем является атмосферный воздух и перекись водорода. Этот метод репродукции азотной кислоты без использования аммиака можно рассматривать как теоретическое руководство для разработки промышленной схемы прямого окисления молекулярного азота в азотную кислоту в одну стадию (в одном реакторе).

Работа выполнена в продолжение проекта № Ф25.3/072 «Квантово-химическое исследование реакционной способности окислов азота в окислительно-восстановительных процессах и в связывании N_2 », поддержанного Государственным Фондом Фундаментальных исследований Украины. Авторы признательны Украинско-Американской лаборатории вычислительной химии Научно-технического комплекса «Институт монокристаллов» за возможность проведения квантово-химических расчетов.

Л и т е р а т у р а

1. Атрошенко В. И. Технология связанного азота / Атрошенко В. И., Алексеев А. М., Засорин А. П. – К.: Вища школа, 1985. – 327 с.
2. Основы проектирования химических производств: учебник для вузов / [Косинцев В. И., Михайличенко А. И., Крашенинникова Н. С. и др.] ; под ред. А. И. Михайличенко. – М.: Академкнига, 2005. – 332 с.
3. Пат. 2156730 Российская Федерация, МПК С 01 В 21/30. Способ получения оксидов азота / Иванов Ю. А., Караваев М. М.; заявители и патентообладатели Иванов Юрий Анисимович, Караваев Михаил Михайлович - № 2000101753/12; заявл. 27.01.00; опубл. 27.09.00, Бюл. № 15.
4. Караваев М.М. Гетерогенно-каталитическое окисление азота парами азотной кислоты / М. М.

- Караваяв, В. А. Матышак // Химическая промышленность. – 1998. – № 9. – С. 537-542.
- Захаров И.И. Исследование структуры высокоэнергетических состояний триоксида азота и димера (NO)₂: DFT расчеты в рамках симметризованного формализма Кона-Шэма / И.И. Захаров // Журнал структурной химии. – 2011. – 52, № 3. – С. 461-469.
 - Захаров И. И. Квантово-химическое исследование возможности фото-химической активации молекулярного азота / И. И. Захаров // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2012. – Т. 48, № 3. – С. 191-195.
 - Связывание азота в виде его закиси / М. Ф.Нагиев, Т. М. Нагиев, Ф. А. Асланов, В. М. Байрамов, Р.А. Искендеров // ДАН СССР. – 1973. – Т. 213, № 5. – С. 1096-1098.
 - Нагиев Т.М. Сопряженные реакции окисления перекисью водорода / Т.М. Нагиев // Успехи химии. – 1985. – 54, № 10. – С. 1654-1673.
 - Захаров И. И. Структура интермедиата HOO—N=N—OOH при активации N₂ перекисью водорода. Квантово-химические DFT расчеты / И. И. Захаров, М. Г. Лория, А. Б. Целищев // Журнал структурной химии. – 2013. – 54, № 1. – С. 17-24.
 - Zakharov I. I. Quantum Chemistry of Nitric Acid: Electronic Structure and Reactivity of its Decomposition Products / I. I. Zakharov // Advances in Chemistry Research. – 2012. – Vol. 16. – P. 1-51. Editors: James C. Taylor, N.Y. Nova Science Publishers (USA).

References

- Atroshhenko V. I. Tehnologija svjazannogo azota / Atroshhenko V. I., Alekseev A. M., Zasorin A. P. - K.: Vishha shkola, 1985. – 327 s.
- Osnovy proektirovaniya himicheskikh proizvodstv: uchebnyk dlja vuzov / [Kosincev V. I., Mihajlichenko A. I., Krashennikova N. S. i dr.] ; pod red. A. I. Mihajlichenko. — M.: Akademkniga, 2005. – 332 s.
- Pat. 2156730 Rossijskaja Federacija, MPK S 01 V 21/30. Sposob poluchenija oksidov azota / Ivanov Ju. A., Karavaev M. M.; zajaviteli i patentoobladateli Ivanov Jurij Anisimovich, Karavaev Mihail Mihajlovich – № 2000101753/12 ; zajavl. 27.01.00 ; opubl. 27.09.00, Bjul. № 15.
- Karavaev M. M. Geterogenno-kataliticheskoe okislenie azota parami azotnoj kisloty / M.M. Karavaev, V.A. Matyshak // Himicheskaja promyshlennost'. – 1998. – № 9. – S. 537-542.
- Zaharov I. I. Issledovanie struktury vysokojenergeticheskikh sostojanij trioksida azota i dimera (NO)₂: DFT raschety v ramkah simmetrizovannogo formalizma Kona-Shjema / I. I. Zaharov // Zhurnal strukturnoj himii. – 2011. – 52, № 3. – S. 461-469.
- Zaharov I. I. Kvantovo-himicheskoe issledovanie vozmozhnosti foto-himicheskoi aktivacii molekularnogo azota / I. I. Zaharov // Teoreticheskaja i jeksperimental'naja himija. – 2012. – Т. 48, № 3. – S. 191-195.
- Svjazyvanie azota v vide ego zakisi / M. F.Nagiev, T. M. Nagiev, F. A. Aslanov, V. M. Bajramov, R. A. Iskenderov // DAN SSSR. – 1973. – Т. 213, № 5. – S. 1096-1098.
- Nagiev T. M. Sopryazhennye reakcii okislenija perekis'ju vodovoda / T. M. Nagiev // Uspehi himii. – 1985. – 54, № 10. – S. 1654-1673.
- Zaharov I. I. Struktura intermediata HOO—N=N—OOH pri aktivacii N₂ perekis'ju vodoroda. Kvantovo-

- himicheskie DFT raschety / I. I. Zaharov, M. G. Lorija, A. B. Celishhev // Zhurnal strukturnoj himii. – 2013. – 54, № 1. – S. 17-24.
- Zakharov I. I. Quantum Chemistry of Nitric Acid: Electronic Structure and Reactivity of its Decomposition Products / I. I. Zakharov // Advances in Chemistry Research. – 2012. – Vol. 16. – P. 1-51. Editors: James C. Taylor, N.Y.: Nova Science Publishers (USA).

Захаров І. І., Ліщишина Т. П., Захарова О. І. Екологічно чиста технологія репродукції нітратної кислоти

Ця стаття надає короткий квантово-хімічний огляд для можливого ефективного процесу фіксації N₂ у присутності збуджених станів NO₃ і HOO*, а також отримання HNO₃. Грунтуючись на теорії функціонала щільності (DFT), методом B3LYP / 6-311 ++ G (3df, 3pd) була проаналізована реакційна здатність високоенергетичних станів триоксида азоту NO₃* і гідропероксильного радикалу HOO* в активації молекулярного азоту та закису азоту (надзвичайно інертних молекул). Було підтверджено, що фотохімічна активація N₂ за допомогою NO₃* пов'язана з експериментально спостережуваним збільшенням кількості оксидів азоту в повітряній суміші з парами азотної кислоти (ефект Караваяєва). Реакційна здатність високоенергетичного стану гідропероксильного радикалу HOO* в процесі активації N₂ і зв'язування з N₂O була також квантово-хімічно доведена (ефект Нагієва). Представлені схема і реактор виробництва нітратної кислоти за екологічно чистою технологією (без викидів NO_x та N₂O). Основою технологічної схеми отримання HNO₃ без використання NH₃ є окислення N₂ продуктами термічного розкладання нітратної кислоти (ефект Караваяєва) і продуктами термічного розкладання перекису водню (ефект Нагієва), що дозволяє репродукувати початкове кількість азотної кислоти.*

Ключові слова: активація N₂ і N₂O, збуджені стани NO₃* і OOH*, механізм реакції, репродукція нітратної кислоти, екологічно чиста технологія.

Zakharov I. I., Lishchyshyna T. P., Zakharova O. I. Ecologically pure technology for the nitric acid reproduction

This article provides a brief overview of quantum-chemical potential for effective N₂ fixation process in the presence of the excited states of NO₃ and the HOO* as well as obtaining HNO₃. Based on density functional theory (DFT), using B3LYP / 6-311 ++ G (3df, 3pd) the reactivity of high-energy states of nitrogen trioxide NO₃* and hydroperoxyl radical HOO* in the activation of molecular nitrogen and nitrous oxide (extremely inert molecules) was analyzed. It was confirmed that the photochemical activation N₂ by NO₃* associated with the experimentally observed increase in the amount of nitrogen oxide in air mixture with nitric acid vapor (Karavaev's effect). Reactivity of the high state of hydroperoxyl radical HOO* during N₂ activation and binding with N₂O was also quantum chemical proved (Nagiev's effect). The scheme and reactor of nitric acid production on ecologically-pure technology (without NO_x and N₂O emissions) is presented. The basis of the technological scheme of producing HNO₃ without using NH₃ is N₂ oxidation by products of nitric acid thermal decomposition (Karavaev's effect) and by products of hydrogen peroxide thermal decomposition (Nagiev's effect) that allows to reproduce the initial quantity of nitric acid.*

Key words: *activation of N_2 and N_2O , the excited states of NO_3^* and OOH^* , reaction mechanism, reproduction of nitric acid, ecologically pure technology.*

Захаров Іван Іванович – д.х.н., професор, професор кафедри технології неорганічних речовин та екології, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Сєверодонецьк). zvonu@rumbler.ru

Ліщишина Тетяна Павлівна - аспірант кафедри технології неорганічних речовин та екології, Технологічний інститут Східноукраїнського

національного університету імені Володимира Даля (м. Сєверодонецьк).

Захарова Ольга Іванівна - к.х.н., доцент, доцент кафедри фізичної хімії, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Сєверодонецьк).

Рецензент: **Кондратов С. О.** – д.х.н., професор

Стаття подана 03.10.2014

УДК 54.058

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПРИМЕСЕЙ ИЗ ТЕХНИЧЕСКОГО ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Корчуганова Е. Н.

THE INVESTIGATION OF WATERSOLUBLE ADMIXTURE LEACHING FROM TECHNICAL ALUMINIUM HYDROXIDE

Korchuganova E. N.

Исследован процесс удаления водорастворимых примесей из технического гидроксида алюминия. Определена зависимость скорости процесса выщелачивания натрия и железа от температуры. Проанализирована возможность использования водной отмывки сырья, предложено использование пятикратной отмывки с уменьшением количества промывной воды для увеличения эффективности отмывки.

Ключевые слова: кинетика выщелачивания, примеси натрия, гидроксид алюминия, сырье для катализаторов.

Введение. Благодаря уникальным свойствам, оксид алюминия находит широкое применение во многих химических и нефтехимических процессах, поэтому поиску новых методов его получения и исследованиям его свойств в настоящее время уделяется повышенное внимание [1].

Известно несколько вариантов технологии приготовления активного оксида алюминия (АОА), используемого для приготовления катализаторов и носителей для них. Большая часть существующих технологий основаны на переосаждении сырья – технического гидроксида алюминия (ТГА) [2], который является полупродуктом производства алюминия. Получение гидроксида алюминия различными методами (выкрутка, карбонизация и др.) проводят с использованием гидроксида натрия, что обуславливает высокое содержание натрия в ТГА. Содержание натрия в ТГА по требованиям ТУ 48-5-128-79 0,2-0,5% масс., а в АОА в соответствии с требованиями для использования его в производстве катализаторов содержание натрия допускается до 0,03%. Избыточное количество натрия и других водорастворимых примесей может снижать удельную поверхность и прочность получаемых катализаторов и носителей для них [3].

В ходе получения АОА проводят растворение ТГА в кислоте либо щелочи с последующим осаждением щелочными либо кислыми реагентами. Ненужные примеси обычно удаляют одновременно с промывкой переосажденного гидроксида

алюминия (ПОГА) от остатков маточного раствора осаждения. Частично натрий можно удалить и из ТГА посредством предварительной водной отмывки, что будет способствовать снижению количества трудноутилизуемых сточных вод, загрязненных алюминием.

Цель. Определить возможность удаления водорастворимых примесей из технического гидроксида алюминия до его растворения и переосаждения с использованием водной отмывки.

Материалы и основные результаты. Технический гидроксид алюминия имеет кристаллическую модификацию – гидраргиллит. Считается, что природный и синтетический гидраргиллит всегда содержит 0,2-0,3% Na_2O , а промывка разбавленной или концентрированной соляной кислотой не приводит к снижению содержания натрия. Хотя многие авторы утверждают, что окислы щелочных металлов входят в структуру гидраргиллита в качестве столь существенных компонентов, что без них структура не может вообще существовать, это еще строго не доказано. Так, авторами работы [4] для удаления катионов натрия и сульфат-ионов предлагается проводить промывку при температуре 45-50°C в течение 18-20 часов.

Экспериментальные исследования процесса проводились на лабораторной установке, изображенной на рис.1.

Установка состояла из кондуктометра 1 типа ОК-102 и термостата, измерительный электрод 3 и контрольный термометр 4 периодически погружались в промывную воду (стаканы 2 и 5) для контроля температуры и электропроводности. Для определения влияния перемешивания одновременно проводили отмывку водорастворимых примесей с перемешиванием и без него. Перемешивание в стакане 5 осуществлялось с помощью мотора, присоединенного к мешалке. Для промывки использовалась бидистиллированная вода с электропроводностью 3-8 мкСм. Массовое

соотношение воды и гидроксида алюминия 4:1. Для экспериментов был взят ТГА Волховского завода содержащего 0,3% масс. Na_2O_3 , 0,01% масс. Fe_2O_3 . Погрешность измерения электропроводности составляет не более 2%.

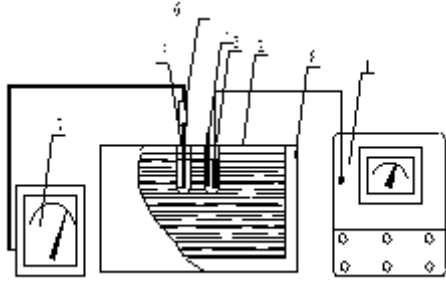


Рис. 1. Экспериментальная установка для изучения процессов отмывки водорастворимых примесей из технического гидроксида алюминия:

- 1 – кондуктометр; 2, 5 – пластиковые стаканы;
3 – измерительный электрод; 4 – термометр;
6 – мешалка с электромотором; 7 – ЛАТР;
8 – термостат

Отклонение температуры от заданной не превышало 2°C при нижнем и верхнем пределе поддерживаемой температуры. Для изучения процессов удаления водорастворимых примесей из ТГА проводили постоянный контроль электропроводности промывной воды и анализировали промывную воду на содержание ионов натрия и железа.

Изменение электропроводности промывной воды при всех исследуемых температурах во времени представлено на рис.2, на графиках приведены значения электропроводности, приведенной к температуре 20°C .

Перемешивание улучшает эффективность отмывки примесей, увеличение температуры способствует ускорению извлечения примесей только до температуры 43°C . При температуре 51°C наблюдается некоторое снижение эффективности отмывки, что может быть связано с гидролизом образующихся водорастворимых соединений. Это частично подтверждается снижением концентрации железа уже при температуре 43°C .

Рост электропроводности промывной воды завершается по истечении получаса, после чего ее значение существенно не изменяется. Это дает возможность определить минимальную длительность отмывки – 0,5 часа. Были проведены анализы промывной воды, полученной в экспериментах с перемешиванием, на содержание натрия и железа. Определение железа проводилось фотоколориметрически с сульфосалициловой кислотой [2]. Кинетические кривые отмывки железа представлены на рис.3.

Эффективность водной отмывки железа низкая – до 1%. Это может объясняться следующим: поскольку гидроксид алюминия, использующийся для получения активного оксида алюминия,

получают в качестве побочного продукта в процессе переработки бокситов, то, скорее всего, железо, которое остается в ТГА после отделения "красного шлама", входит в состав кристаллической решетки. Уменьшение скорости перехода железа в раствор с ростом температуры объясняется увеличением скорости гидролиза водорастворимой соли железа.

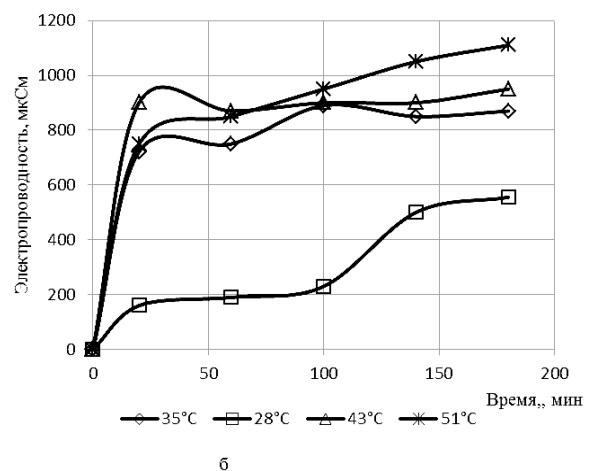
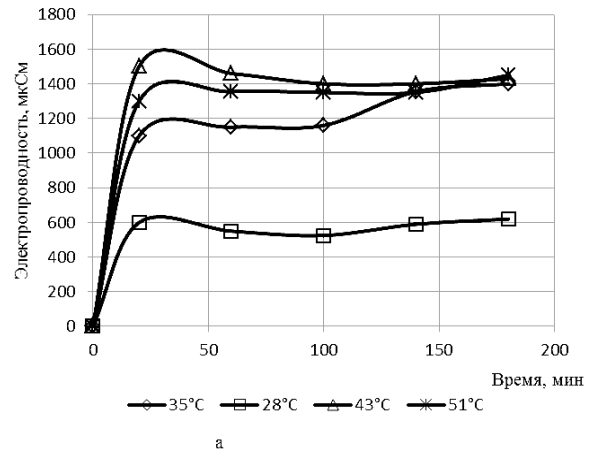


Рис. 2. Изменение электропроводности в процессе отмывки примесей из технического гидроксида алюминия при температурах (град. С)

а – с перемешиванием; б – без перемешивания

Определение концентрации натрия проводилось методом пламенной фотометрии на приборе ПАЖ-1, погрешность измерений $\pm 0.00005\text{мг/л}$, длина волны интерференционного светофильтра – 589 нм. Кинетические кривые выщелачивания натрия представлены на рис.4.

Эффективность извлечения натрия в раствор с ростом температуры увеличивается, максимальная величина составляет 28% при 35°C , однако более высокая скорость выщелачивания натрия получена при температуре 43°C .

Не слишком высокую степень выщелачивания натрия можно объяснить тем, что при очень высоких рН (>9) (это имеет место при получении ТГА) происходит образование соединения

$\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$, которое после прокалики дает натрий-алюминиевую шпинель $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, т.е. происходит переход натрия в соединение, нерастворимое в воде.

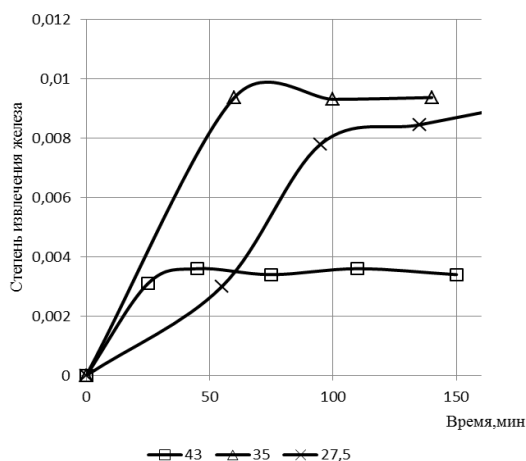


Рис. 3 Кинетические кривые извлечения железа из технического гидроксида алюминия

Была проведена оценка влияния многократной промывки на эффективность удаления водорастворимых примесей из технического гидроксида алюминия.

Увеличить эффективность процесса отмывки можно, используя многократную промывку, количество воды для которой рассчитывали по формуле:

$$V_{\text{пв}} = V_{\text{ос}} \left(\sqrt[n]{\frac{C_0}{C_k} - 1} \right) \quad (1),$$

где $V_{\text{ос}}$ – количество воды, поглощаемой осадком, C_0 , C_k – начальные и конечные концентрации отмываемых примесей в осадке, n – количество промывок.

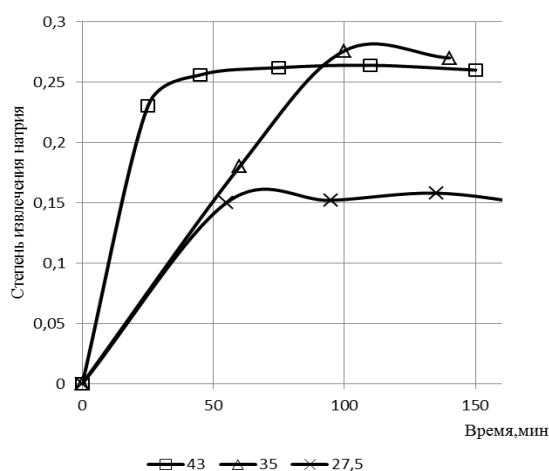


Рис. 4. Кинетические кривые извлечения натрия из технического гидроксида алюминия

В результате расчета получаем, что, используя пятикратную промывку, можно сократить расход деминерализованной воды в 4 раза по сравнению с однократной промывкой при одновременном увеличении эффективности до 62%. Это позволит уменьшить количество натрия, поступающего с ТГА на стадию пересаживания и, как следствие, уменьшить количество промывной воды после пересаживания.

Выводы. Таким образом, водная отмывка натрия из технического гидроксида алюминия возможна. При подогреве до 43° эффективность отмывки возрастает. При применении пятикратной отмывки возможно извлечь 62% натрия при одновременном снижении количества промывной воды. Промывная вода содержит незначительное количество солей (~мг/л) и может быть сброшена в канализацию без предварительной очистки.

Наиболее целесообразно применение водной отмывки ТГА в методах получения АОА, исключая такую технологическую стадию как промывка пересаженного гидроксида алюминия [4,5].

Л и т е р а т у р а

1. Ваганова Ю. В. Осаждение гидроксидов металлов с использованием слабых органических оснований / [Ваганова Ю. В., Миролюбов В. Р.] // Вестник ЮУрГУ. Сер. «Химия». – 2013. – Т. 5, № 4. – С. 16-23.
2. Иванова А. С. Влияние активации технического глинозема на процесс его растворения и физико-химические свойства пересаженного гидроксида алюминия / Иванова А. С., Тарасова Т. В. // Химическая промышленность. – 1990. – № 3. – С. 55.
3. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье. - М.: Химия, 1984. - 448 с.
4. Мальцева Н. В. Получение активного оксида алюминия из тонкодиспергированного технического гидроксида без его пересаживания / Мальцева Н. В., Белоцерковский Г. Н. // ЖПХ. – 1984. – Т. 57, № 12. – С. 55.
5. Корчуганова Е. Н. К вопросу о совершенствовании производства активного оксида алюминия / [Корчуганова Е. Н., Овсиенко О. Л., Каут В. М.] // Материалы четвертой украинской научно-технической конференции по катализу «Укркатализ-IV», Яремче, 6-9 сентября 2004 г. - Северодонецк, 2004. – С. 126-127.

References

1. Vaganova Ju. V. Osazhdenie gidroksidov metallov s ispol'zovaniem slabyh organicheskikh osnovanij / [Vaganova Ju. V., Miroljubov V. R.] // Vestnik JuUrGU. Ser. «Himija». – 2013. – Т. 5, № 4. – С. 16-23.
2. Ivanova A. S. Vlijanie aktivacii tehničeskogo glinozema na process ego rastvorenija i fiziko-himicheskie svojstva pereosazhdennoho gidroksida aljuminija / Ivanova A. S., Tarasova T. V. // Himičeskaja promyšlennost'. – 1990. – № 3. – С. 55.
3. Lur'e Ju. Ju. Analitičeskaja himija promyšlennyh stochnyh vod / Ju.Ju. Lur'e. - M.: Himija, 1984. - 448 s.
4. Mal'ceva N. V. Poluchenie aktivnogo oksida aljuminija iz tonkodispergirovannogo tehničeskogo gidroksida bez ego pereosazhdenija / Mal'ceva N. V., Belocerkovskij G. N. // ZhPH. – 1984. – Т. 57, № 12. – С. 55.

5. Korchuganova E. N. K voprosu o sovershenstvovanii proizvodstva aktivnogo oksida aluminija / [Korchuganova E. N., Ovsienko O. L., Kaut V. M.] // Materialy chetvertoj ukrainskoj nauchno-tehnicheskoy konferencii po katalizu «Ukrkataliz-IV», Jaremche, 6-9 sentjabrja 2004 g. – Severodoneck, 2004. – S. 126-127.

Корчуганова О. М. Дослідження вилугування водорозчинних домішок з технічного гідроксиду алюмінію

Технічний гідроксид алюмінію використовується як сировина для виробництва активного оксиду алюмінію, але містить надлишкову кількість натрію. Досліджено процес вилучення домішок натрію з технічного гідроксиду алюмінію. Визначена залежність швидкості процесу вилугування натрію від температури. Проаналізована можливість використання водної відмивки сировини, запропоновано використання п'ятикратної відмивки з метою зменшення кількості промивної води.

Ключові слова: кінетика вилугування, домішки натрію, гідроксид алюмінію, сировина для каталізаторів.

Korchuganova E. N. The investigation of watersoluble admixture leaching from technical aluminium hydroxide

Technical aluminum hydroxide is used as a raw material for the production of active aluminum oxide, but hydroxide contains excess amount of sodium. The process of impurities removal from technical sodium hydroxide aluminum has been investigated. The dependence of rate of sodium leaching, rate on the temperature has been determined. The possibility of using raw materials water washing has been analyzed, the use of five times washing to reduce of wash water volume has been suggested.

Key words: leaching kinetic, sodium admixture, aluminium hydroxide, catalysts raw materials

Корчуганова Олена Миколаївна - к.т.н., доцент, доцент кафедри загальної та фізичної хімії, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Сєверодонецьк) olena.korch@gmail.com

Рецензент: **Захаров І. І.** – д.х.н., професор

Стаття подана: 01.10.2014

УДК 541.127: 542.943

КІНЕТИКА І ПРОДУКТИ ОКИСНЕННЯ 2-АМІНОТОЛУЕНУ ОЗОНОМ У РІДКІЙ ФАЗІ

Бушуєв А. С.

KINETICS AND OXIDATION PRODUCTS OF 2-AMINOTOLUENE BY OZONE IN THE LIQUID PHASE

Bushuyev A. S.

Вивчено реакцію озону з 2-амінотолуеном в оцтовій кислоті. Показано, що реакція озонування перебігає з високою швидкістю ($2,46 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) по вільній парі електронів атома нітрогену з утворенням, в основному, полімерних азо-сполук, нітротолуену, нітросо-сполук та «слідів» толухінону. Напрямок атаки озonom змінюється і спрямовується за метильною групою та ароматичним кільцем шляхом ацилювання аміногрупи. 2-Ацетамінотолуен окиснюється з утворенням продуктів руйнування ароматичного кільця – аліфатичних пероксидів (92,9%) і продуктів окиснення за метильною групою – 2-ацетамінобензальдегіду і 2-ацетамінобензойної кислоти (5,1%). Визначені константи швидкості реакції озону з 2-амінотолуеном і продуктами його перетворення. Запропоновано механізм реакції озону з 2-ацетамінотолуеном.

Ключові слова: 2-амінотолуен, 2-ацетамінотолуен, окиснення, озон, 2-ацетамінобензойна кислота, оцтова кислота.

1. Вступ. Рідинофазне окиснення метилбензенів озonom є перспективним методом синтезу ароматичних оксигеновмісних похідних [1]. У попередніх роботах [2] показано, що озонування метилбензенів, які мають в ароматичному кільці аміногрупу, відбувається швидко і переважно за неподіленою парою електронів атома нітрогену. Втім, в роботах [3,4] відзначається, що в певних умовах окиснення метилбензенів озonom може відбуватися і за метильною групою з утворенням відповідних бензойних кислот [5].

Для уточнення механізму реакції озону з амінотолуенами в даній роботі досліджено некаталітичне озонування 2-амінотолуену (2-АТ) в оцтовій кислоті.

2. Матеріали і результати досліджень. Проведені дослідження показали, що окиснення 2-АТ озonom у середовищі оцтової кислоти при атмосферному тиску і температурі 293К перебігає з високою швидкістю ($k_{\text{ef}} = 2,46 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) і переважно по неподіленій парі електронів атому нітрогену з утворенням, в основному, смолоподібних сполук, а також нітросо-

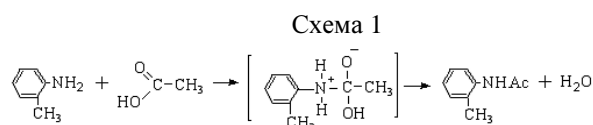
нітротолуолу і „слідів” толухінону. Продукти окиснення за метильною групою в цих умовах не утворюються. Отриманий нами склад продуктів не відрізняється від описаного в літературі і відповідає схемі перетворень, котру було запропоновано Бейлі для реакції озону з ароматичними амінами [2].

Встановлено, що після ацилювання 2-АТ з утворенням відповідного 2-ацетамінотолуену (2-ААТ) (сх. 1), k_{ef} знижується на три порядки (табл. 1) і наближається до значення k_{ef} для метилбензенів. Знайдена реакційна здатність 2-АТ і 2-ААТ з озonom вказує на зміну механізму окиснення.

Таким чином, напрям реакції в умовах озонування 2-ААТ стає типовим для реакції озону з алкілбензенами – за подвійними зв'язками ароматичного кільця і алкільній групі. Подальші дослідження озонолітичних реакцій проводилися з використанням продукту ацилювання 2-АТ.

Таблиця 1
Константи швидкості реакції озону з метилбензенами і їх ацильованими похідними в розчині оцтової кислоти при 288К

Сполуки	$[\text{O}_3]_0 \cdot 10^4$ моль·л ⁻¹	$[\text{ArH}]_0 \cdot 10^2$, моль·л ⁻¹	k_{ef} , л·(моль·с) ⁻¹
Толуен	0,28±0,57	7,7±28,3	0,82±0,08 [99]
2-АТ	0,35±0,90	9,7±38,3	$(2,46 \pm 0,02) \cdot 10^3$
2-ААТ	0,28±0,57	20,1±38,9	2,17±0,20



На рис.1 приведені результати досліджень реакції озону з 2-ААТ в середовищі оцтової кислоти при температурі 293К. При атмосферному тиску окиснення 2-ААТ озonom перебігає без індукційного періоду і, переважно, за ароматичним кільцем з утворенням аліфатичних пероксидів – 92,9 % (рис.1). Вихід продуктів окиснення за метильною

групою майже у три рази нижче ніж при окисненні 4-ацетамінотолуену [6] і становить лише 5,1%.

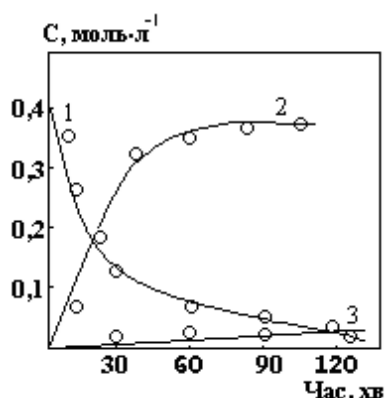


Рис. 1. Кінетика окиснення 2-ААТ озonom в оцтовій кислоті; $T=293\text{K}$; $[\text{O}_3]_0 = 4,7 \cdot 10^{-4}$; $[\text{2-AcNHArCH}_3]_0 = 0,4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $V_p = 0,01 \text{ л}$; швидкість газового потоку $- 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{с}^{-1}$.
Зміна концентрації 2-ААТ (1); пероксидів (2); 2-ААБК (3)

Низька селективність окиснення за метильною групою, мабуть, пов'язана зі стеричними ускладненнями, викликаними наявністю ацетаміногрупи в орто-положенні по відношенню до метильної, що ймовірно веде до зниження стійкості ароматичного ядра в реакції з озonom. Стехіометричний коефіцієнт реакції за озonom при 288K дорівнює 1,25 та зростає з підвищенням температури (табл.2).

Таблиця 2

Залежність стехіометричного коефіцієнту за озonom від температури у реакціях з 2-ААТ

Сполука	Температура, К	n (моль O_3 / моль AcNHArCH_3)
2-ААТ	288	1,25
	293	1,98
	303	2,32
	313	2,58
	333	2,94
	363	3,18

Пероксидні сполуки, що утворюються в ході озонування, досить стійкі при 293K і інертні до дії озону (рис.1). Для уточнення їх хімічної природи після закінчення окиснення під вакуумом 5 мм рт. ст. було відігнано розчинник. Виділені пероксиди являють собою маслянисту в'язку рідину світло-жовтого кольору, добре розчинну в оцтовій кислоті, але погано розчинну в дихлоретані. Встановлено, що пероксидні сполуки реагують з лугами і йодистим калієм, при цьому реакція закінчується протягом 1 години, а молекулярний йод виділяється в кількості, еквівалентній одній пероксидній групі (табл.3). Ці дані не заперечують літературним, відповідно до яких в реакцію з йодидом калію легко вступають саме гідрпероксидні угруповання (відновлення діалкілпероксидних угруповань закінчується $\approx 20\text{-}24$ годинами). ІЧ-спектри пероксидів показали відсутність в їх складі

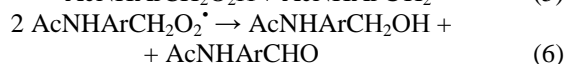
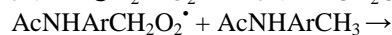
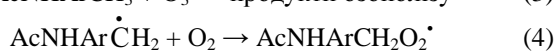
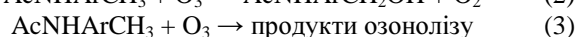
ароматичних структур. Ці факти, а також знайдені стехіометричні коефіцієнти по озону реакції при 288K ($n \approx 1$, табл.2) дозволяють передбачити, що кінцеві продукти окиснення по ароматичному кільцю представляють собою аліфатичні сполуки, які мають одну гідрпероксидну, карбонільну і -CONH-групи і утворюються відповідно до схеми Кріге [7]. У ІЧ-спектрах спостерігаються смуги поглинання в області 760, 1050 і 1300 см^{-1} , що відносяться до коливань гідрпероксидних груп; смуга в області 1620 см^{-1} віднесена до коливань карбонільної групи, а смуга в області 3200 см^{-1} – до коливань - CONH-групи.

Таблиця 3

Вплив тривалості витримки суміші розчинів аналізованих пероксидів 2-ААТ з йодистим калієм на результати аналізу (умови окиснення див. рис. 4)

Сполука	Час окиснення, хв.	Концентрація пероксидів, моль $\cdot \text{л}^{-1}$	
		Після години витримки аналізованого розчину	Після 24 годин витримки аналізованого розчину
2-ААТ	15	0,101	0,102
	30	0,264	0,262
	60	0,342	0,342
	80	0,371	0,374
	90	0,372	0,373

Таким чином, експериментальні дані показують, що при озонуванні 2-ААТ існує два напрями атаки озonom: за метильною групою з утворенням кисневмісних похідних 2-ААТ і ароматичному кільцю з утворенням пероксидів, причому, переважною є реакція озонолізу ароматичного кільця (3).



В умовах окиснення озонотривією сумішшю утворений 2-ацетамінобензильний радикал швидко перетворюється у 2-ацетамінопероксидний радикал, який диспропорціонує за реакцією (6). Реакцією пероксидного радикалу з субстратом (5) можна знехтувати, оскільки для толуенів вона на два порядки нижча за реакцію диспропорціювання (6) [8].

При температурах до 20°C реакція озону з 2-ААТ при коливанні „каталітичної качки” зі швидкістю 8 с^{-1} перебігає у кінетичній області, а

швидкість реакції має перший порядок за реагентами (рис.2(a)).

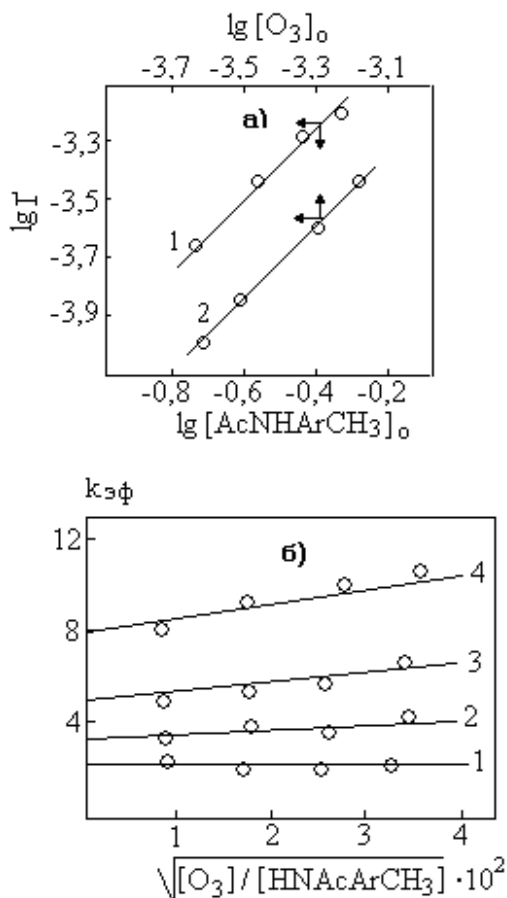


Рис. 2. Кінетика окиснення 2-АТ озону у рідкій фазі: а) залежність швидкості окиснення 2-ААТ від концентрації субстрату (1) і озону (2) при 288К.

б) залежність ефективної константи швидкості від початкової концентрації озону і 2-ААТ при температурах 288К (1), 293К (2), 303К (3), 313К (4)

При більш високих температурах перший порядок по реагентах порушується і ефективна константа швидкості реакції k_{ef} виявляє залежність від початкових концентрацій озону і 2-ААТ (рис.2(б)):

$$k_{ef} = k' + k'' (\sqrt{[O_3]_0/[AcNHArCH_3]_0}), \quad (7)$$

де k' і k'' - експериментальні параметри, які залежать від температури.

Рівняння для швидкості витрачання озону у цих умовах записується у вигляді:

$$\Gamma_{O_3} = k' [O_3]_0 [AcNHArCH_3]_0 + k'' [O_3]_0^{1,5} \cdot [AcNHArCH_3]_0^{0,5}, \quad (8)$$

Залежність (8) свідчить про можливість одночасного існування неланцюгового ($\Gamma' = k' \cdot [O_3]_0 \cdot [AcNHArCH_3]_0$) і ланцюгового витрачання озону ($\Gamma'' = k'' \cdot [O_3]_0^{1,5} \cdot [AcNHArCH_3]_0^{0,5}$ [9]). Неланцюгове витрачання озону, мабуть, пов'язане з його участю у первинній реакції з 2-ААТ (1-3).

Аналіз можливих шляхів ланцюгової витрати озону дозволяє припустити, що воно пов'язане з участю озону у реакції з продуктами термічного руйнування пероксидів, наприклад, з аліфатичними альдегідами [10] (10-16). Про це свідчить той факт, що температура, при якій стає помітним термічний розклад пероксидів (рис.3) (9), співпадає з температурою початку витрачання озону за ланцюговим механізмом.

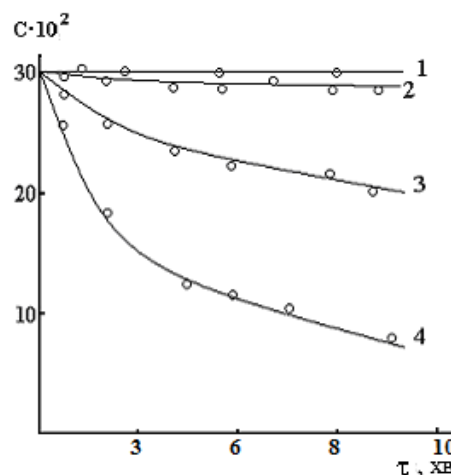
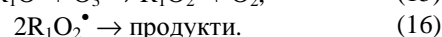
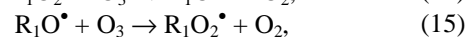
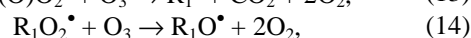
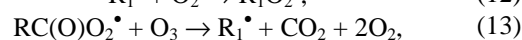
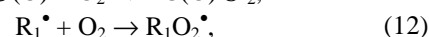
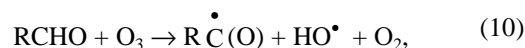


Рис. 3. Кінетичні криві термічного розкладу пероксидів 2-ААТ при 288 (1), 293 (2), 303 (3), 313К (4); С – концентрація пероксидів, моль·л⁻¹

Вважаючи, що ініціація ланцюгового процесу витрачання озону здійснюється по реакції з аліфатичним альдегідом зі швидкістю $\Gamma_i \sim [RCHO][O_3]$, отримуємо $\Gamma_{O_3}'' = k'' [RCHO]^{0,5} \cdot [O_3]^{1,5}$ або $\Gamma_{O_3}'' \sim [O_3]_0 \cdot \sqrt{W_i}$. Такий вид залежності швидкості ланцюгової реакції від Γ_i і $[O_3]_0$ вказує на можливу участь озону у лімітуючій стадії продовження ланцюгу (14 і 15) і квадратичному обриві ланцюгу (16). Протікання реакції (13) підтверджується якісною реєстрацією CO_2 у газах, що відходять.

У стаціонарному режимі окиснення за умов, що лімітуючою стадією є реакція (14), маємо:

$$\Gamma_{O_3}'' = \frac{k_{14}}{(2k_{16})^{0,5}} k_{10}^{0,5} [O_3]_0^{1,5} [RCHO]_0^{0,5} \quad (17)$$

Отримане рівняння за своєю суттю відповідає другій частині рівняння (8), записаному на підставі експериментальних даних, в якому:

$$k// = \frac{k_{14}}{(2k_{16})^{0.5} \cdot k_{10}} \quad (18)$$

Для оцінки величини константи швидкості продовження ланцюгу k_{14} можна прийняти величину $k_{16} = 10^8$ і $k_{10} \approx 4,3$ л·моль⁻¹·с⁻¹ [11], тоді для 2-ААТ (при 30°C $k// = 36,67$ л·моль⁻¹·с⁻¹ (рис. 2)) величина $k_{14} \approx 2,5 \cdot 10^5$ л·моль⁻¹·с⁻¹.

3. Експериментальна частина

В експериментах використовували крижану оцтову кислоту марки „Х.Ч.», яка перед використанням очищалася перегонкою під вакуумом у присутності перманганату калію. Використовували 2-АТ та 2-ацетамінобензальдегід (2-ААБА) були фірми «Сігма» і мали марку «Х.Ч.». 2-ААТ та 2-ацетамінобензойну кислоту (2-ААБК) отримували ацилюванням відповідно 2-АТ і 2-амінобензойної кислоти (2-АБК) за наступною методикою: в круглодонну колбу на 50 мл завантажували 0,4 моль·л⁻¹ 2-АТ (2-АБК) і 30 мл 80% оцтової кислоти. При поступовому нагріванні розчину до 403-413К відганялася вода, після чого одержаний 2-ААТ (2-ААБК) виливали на 30 мл охолодженої до 278К води, фільтрували і висушували.

Окиснення 2-АТ і 2-ААТ озоновмісними газами проводили на лабораторній установці, принципова схема якої представлена на рис.4.

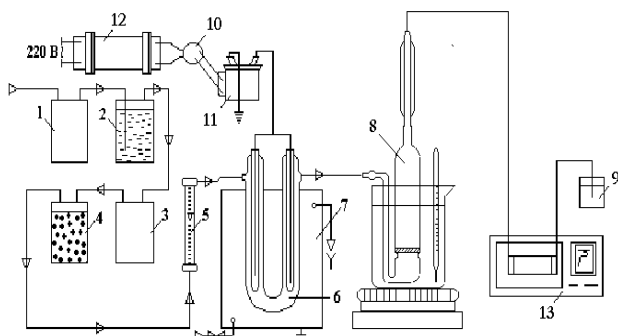


Рис. 4. Принципова схема лабораторної установки.

- 1-4 – система осушки; 5 – ротаметр; 6 - озонатор;
7 – водяна баня; 8 – реактор; 9 – стакан з йодидом калію;
10 – лабораторний авто-трансформатор;
11 – трансформатор підвищення; 12 – стабілізатор напруги; 13 – озонometr

Повітря під тиском 0,4–0,5 МПа поступало в ресивер через бойпасну панель дистанційного керування БПДУ – А, ротаметр типу РС-3А (5) і прямувало на систему осушки. Система осушки газів складалася з послідовно з'єднаних склянок Тищенко (1–4), причому склянка (2) заповнювалася моногідратом, а склянка (3) — силікагелем марки КСМ. Осушений кисневмісний газ надходив в озонатор (6), що являв собою систему послідовно з'єднаних скляних елементів (U-образні трубки), в

які вмонтовано електроди у вигляді мідних стержнів, наповнених 5%-вим розчином мідного купоросу. На електроди подавали напругу від трансформатора підвищення типу НОМ-10 (11). Живлення електричної схеми озонатора здійснювали через стабілізатор напруги (12) типу С-0,9. Живлення високовольтного трансформатора регулювали лабораторним автотрансформатором (10). Озонатор був поміщений в скляну судину (7), через яку для охолодження циркулювала вода. Концентрація озону в газовій фазі регулювалася витратою газу і напругою, що подавалася на електроди озонатора при фіксованих параметрах витрати газу і напруги. Концентрація озону в газовій фазі залишалася постійною впродовж досліду. Отриманий озоноповітряний газ направляли у реактор.

Для досліджень кінетичних закономірностей використовували термостатований реактор типу „каталітична качка” об'ємом 0,2л (рис.5).

Концентрацію 2-ААТ і продуктів його подальшого перетворення у розчині визначали методом газорідинної хроматографії. Визначення констант швидкості реакції озону з 2-АТ і 2-ААТ проводили з використанням параболічної формули Сімпсона [12] по методиці, описаній у роботі [13].

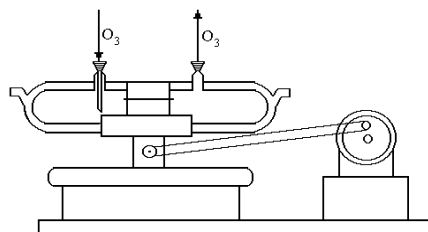


Рис. 5. Реактор типу «каталітична качка»

На (рис. 6) наведено озонoграми окиснення 2-ААТ, за якими розраховували константи швидкості і стехіометричні коефіцієнти за озномом.

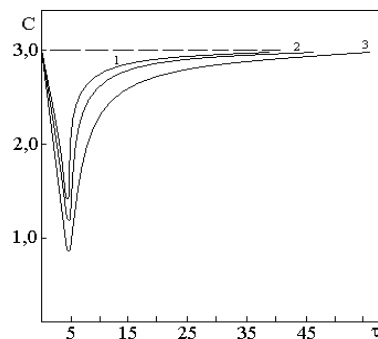


Рис. 6. Озонoграми окиснення 2-ААТ озномом в оцтовій кислоті при 303К (1), 293К (2), 313К (3)
С – концентрація озону, моль·л⁻¹ × 10⁵; τ – час, хв

Відносна помилка визначення констант швидкості реакції за описаним методом складає ± 8-10 %.

Стехиометричний коефіцієнт за озonom знаходили за формулою: $n = \Delta O_3 / \Delta ArH$, де ΔArH – витрати реагенту, що відповідають кількості поглиненого озону (ΔO_3) у молях.

5. Висновок. Таким чином показано, що реакція озону з 2-АТ в оцтовій кислоті перебігає з високою швидкістю і переважно по вільній парі електронів гетероатома, продукти окиснення метильної групи субстрату в цих умовах не утворюються. Напрямок атаки озonom змінюється і спрямовується за метильною групою і ароматичним кільцем шляхом ацилювання аміногрупи. 2-ААТ окиснюється з утворенням продуктів деструктивного окиснення ароматичного кільця – аліфатичних пероксидів (92,9%) і продуктів окиснення метильної групи 2-ААБК (5,1%) та 2-ААБА в якості слідів. Озон в умовах реакції витрачається за двома напрямками: при температурах до 293°К переважним є неланцюговий механізм витрачання озону, а при більш високих температурах поряд з неланцюговим стає помітним ланцюгове витрачання озону. Аналіз можливих шляхів ланцюгової витрати озону дозволяє припустити, що вона пов'язана з його участю в реакції з продуктами термічного розкладання пероксидів, отриманих при озонолізі 2-ААТ.

Література

- Галстян Г. А. Озон и его реакции с органическими соединениями в жидкой фазе / Галстян Г. А., Тюпало Н. Ф., Разумовский С. Д. – Луганск: ВНУ им. В. Даля, 2004. – 272 с.
- Bailey P. S. Ozonation in organic chemistry. Nonolefinic Compounds / P. S. Bailey // N-Y.: Academic Press. – 1982. – Vol 2. – P. 497.
- Плужник И. М. Кинетика и механизм каталитической реакции озона с толуолом в уксусной кислоте / И. М. Плужник, Г. А. Галстян // Нефтехимия. – 1999. – Т. 39, № 2. – С. 120-123.
- Галстян Г. А. Кинетика и механизм каталитической реакции озона с метилбензолами в уксусной кислоте / Г. А. Галстян, Т. М. Галстян, Л. И. Микуленко // Кинетика и катализ. – 1994. – Т. 35, № 2. – С. 255-260.
- Галстян Г. А. Жидкофазное каталитическое окисление ароматических соединений озonom / Галстян Г. А., Тюпало Н. Ф., Галстян А. Г. – Луганск: ВНУ им. В. Даля, 2009. – 415 с.
- Кінетика окиснення 4-амінотолуолу озonom у рідкій фазі / А. Г. Галстян, А. С. Бушуєв, Р. М. Соломаний, Г. А. Галстян // Український хімічний журнал. – 2008. – Т. 74, № 7. – С. 57-61.
- Criegee R. Nenes aus der Chemie der Oxonide / R. Criegee // Chimia. – 1968. – Vol. 22, № 10. – S. 392.
- Захаров И. В. Механизм и параметры окисления алкилароматических углеводородов в присутствии ионов кобальта и брома / Захаров И. В., Гателій Ю.В. // Нефтехимия. – 1978. – Т. 18, № 4. – С. 615-621.
- Эмануэль Н. М. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе / Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. – М.: Наука, 1965. – 375 с.
- Цепное разложение озона в системе $CH_3CHO-O_3-O_2$ / В. Д. Комиссаров, И. Н. Комиссарова, Г. К. Фаррахова, Е. Т. Денисов // Изв. АН СССР. Сер. Химия – 1979. – № 6. – С. 1205-1212.
- Комиссаров В. Д. Кинетика окисления циклогексана озонированным циклогексаном / В. Д. Комиссаров, Л. Г. Галимова, Е. Т. Денисов // Кинетика и катализ. – 1974. – Т. 15, № 4. – С. 1063-1065.
- Барышников С. В. Вычислительная математика в химии и химической технологии / Барышников С. В., Медведев Р. Б., Фиалков Ю. Я. – Киев: Вища школа, 1986. – 216 с.
- Седых А. А. Окисление п-крезола озonom в уксусном ангидриде / А. А. Седых, А. Г. Галстян // Журнал прикладной химии – 2006. – Т. 79, № 1. – С. 125-128.
- Galstyan G. A. Ozon i ego reaksii s organicheskimii soedineniyami v zhidkoy faze / Galstyan G. A., Tyupalo N. F., Razumovskiy S. D. – Lugansk: VNU im. V. Dalya, 2004. – 272 s.
- Bailey P. S. Ozonation in organic chemistry. Nonolefinic Compounds / P. S. Bailey // N-Y.: Academic Press. – 1982. – Vol. 2. – R. 497.
- Pluzhnik I. M. Kinetika i mehanizm kataliticheskoy reaksii ozona s toluolom v uksusnoy kislyote / I. M. Pluzhnik, G. A. Galstyan // Neftehimiya. – 1999. – Т. 39, № 2. – S. 120-123.
- Galstyan G. A. Kinetika i mehanizm kataliticheskoy reaksii ozona s metilbenzolami v uksusnoy kislyote / G. A. Galstyan, T. M. Galstyan, L. I. Mikulenko // Kinetika i kataliz. – 1994. – Т. 35, № 2. – S. 255-260.
- Galstyan G. A. Zhidkofaznoe kataliticheskoe okislenie aromatischeskih soedineniy ozonom / Galstyan G. A., Tyupalo N. F., Galstyan A. G. – Lugansk: VNU im. V. Dalya, 2009. – 415 s.
- Kinetika okisnennya 4-amInotoluolu ozonom u rldkly fazI / A. G. Galstyan, A. S. BushuEv, R. M. Solomyaniy, G. A. Galstyan // Ukrainskiy himicheskiy zhurnal. – 2008. – Т. 74, № 7. – S. 57-61.
- Criegee R. Nenes aus der Chemie der Oxonide / R. Criegee // Chimia. – 1968. – Vol. 22, № 10. – S. 392.
- Zaharov I. V. Mehanizm i parametryi okisleniya alkilaromaticeskikh uglevodorodov v prisutstvii ionov kobalta i broma / Zaharov I. V., Gateliy Yu.V. // Neftehimiya. – 1978. – Т. 18, № 4. – S. 615-621.
- Emanuel N. M. Tsepnyie reaksii okisleniya uglevodorodov v zhidkoy faze / Emanuel N. M., Denisov E. T., Mayzus Z. K. – M.: Nauka, 1965. – 375 s.
- 10.Tsepnoe razlozhenie ozona v sisteme $CH_3CHO-O_3-O_2$ / V. D. Komissarov, I. N. Komissarova, G. K. Farrahova, E. T. Denisov // Izv. AN SSSR. Ser. him. – 1979. – № 6. – S. 1205 – 1212.
- Komissarov V. D. Kinetika okisleniya tsiklogeksanona ozonirovannyim tsiklogeksanonom / V. D. Komissarov, L. G. Galimova, E. T. Denisov // Kinetika i kataliz. – 1974. – Т. 15, № 4. – S. 1063 – 1065.
- Baryshnikov S. V. Vyichislitel'naya matematika v himii i himicheskoy tehnologi / Baryshnikov S. V., Medvedev R. B., Fialkov Yu. Ya. – Kiev: Vischa shkola, 1986. – 216 s.
- Sedyih A. A. Okislenie p-krezola ozonom v uksusnom ангидриде / A. A. Sedyih, A. G. Galstyan // Zhurnal prikl. him. – 2006. – Т. 79, № 1. – S. 125-128.

Бушуєв А. С. Кинетика и продукты окисления 2-аминотолуола озоном в жидкой фазе

Изучена реакция озона с 2-аминотолуолом в уксусной кислоте. Показано, что реакция озонирования протекает с высокой скоростью ($2,46 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) по свободной паре электронов атома азота с образованием, в основном, полимерных азосоединений, "следов" 2-нитротолуола, нитрозо соединений и толухинона. Направление атаки озоном изменяется и устанавливается по метильной группе и ароматическому кольцу путем ацилирования аминогруппы. 2-Ацетаминотолуол окисляется с образованием продуктов разрушения ароматического кольца - алифатических пероксидов (92,9%) и продуктов окисления по метильной группе - 2-ацетаминобензальдегида и 2-ацетаминобензойной кислоты (5,1%). Определены константы скорости реакции озона с 2-аминотолуолом и продуктами его превращения. Предложен механизм реакции озона с 2-ацетаминотолуолом.

Ключевые слова: 2-аминотолуол, 2-ацетаминотолуол, окисление, озон, 2-ацетаминобензойная кислота, уксусная кислота.

Bushuyev A. S. Kinetics and oxidation products of 2-aminotoluene by ozone in the liquid phase

The reaction of ozone with 2-aminotoluene in the acetic acid is investigated. It is shown, that reaction of ozonization proceeds with high speed ($2,46 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$), on free pair electrons of the nitrogen atom with the formation, mainly, of polymers of azo compounds, and trace amounts of 2-nitrotoluene also nitroso-, and toluquinone. The direction of attack changes and is straightened by ozone on methyl group and an aromatic ring by acylation of amino group. 2-Acetaminotoluene is oxidized with formation of products of destruction of an aromatic ring — aliphatic peroxide (92.9 %) and products of oxidation on methyl group — 2-acetaminobenzaldehyde and 2-acetaminobenzoic acids (5.1 %). Constants of speed of reaction of ozone with 2-aminotoluene and products of his transformation are determined. The mechanism of reaction of ozone with 2-acetamino-toluene is offered.

Key words: 2-aminotoluene, 2-acetaminotoluene, oxidation, ozone, 2-acetaminobenzoic acid, acetic acid.

Бушуєв Андрій Сергійович – к.т.н., доцент, доцент кафедри технології органічних речовин, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне). bushuevas@mail.ru

Рецензент: **Кондратов С. О.** – д.х.н., професор

Статья подана 07.10.2014

УДК 543:504.064

ДОСЛІДЖЕННЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНИХ РІВНОВАГ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Смалій В. В., Захарова О. І.

RESEARCH ACID-BASE BALANCE IN WATER SOLUTIONS

Smaliy V. V., Zakharova O. I.

Проведено дослідження активності модельного розчину хлоридної кислоти. Виявлено діапазон застосування формул для розрахунку рН середовища з урахуванням автопротолізу розчинника (води) і створено програмне забезпечення для розрахунку рН. Установлено, що для розрахунків рН розведених розчинів (концентрація 10^{-5} моль/л та менше) необхідно враховувати дисоціацію води та інші чинники хімічної рівноваги. Отримані експериментальні дані підтверджують правильність теоретичних розрахунків і коректність роботи створеного програмного забезпечення.

Ключові слова: електроліти, кислоти, основи, рН-метрія, рівновага, програмне забезпечення.

Введення. Вміст кислот як у фізіологічних рідинах, так і в навколишньому середовищі відноситься до факторів, що впливають не тільки на функціонування клітин, а також й на функціонування організму в цілому. Своєчасний та повний контроль за кислотністю ґрунтів є необхідною умовою для забезпечення високих урожаїв. Вирішення багатьох проблем, пов'язаних з охороною навколишнього середовища, потребує знань про вміст кислотних та основних речовин у природних джерелах, дощовій воді та промислових стічних водах підприємств після їх очистки.

Найважливішою кількісною характеристикою кислотності різноманітних об'єктів досліджень є значення рН середовища. У сільському господарстві рН ґрунтів може бути в діапазоні 4,5-10, що є важливим для успішного розвитку рослин; рН людини також може бути в діапазоні 6-8, що є дуже важливим показником стану здоров'я людини, деякі бактерії та віруси мають чутливість до кислотності чи основності вже в діапазоні рН 5-10. Це свідчить про те, що ми часто маємо справу з досить розведеними розчинами кислот чи основ.

Саме для таких концентрацій, як 10^{-6} , 10^{-7} , 10^{-8} моль/л і виникають проблеми з практичними та теоретичними розрахунками, зокрема коректне визначення рН розчину та розрахунок концентрації кислоти за значенням рН.

Точність розрахунку й визначення рН середовища має суттєвий вплив на якісні показники хімічної, нафтохімічної, фармакологічної, харчової, текстильної галузей виробництва. Створення програмного забезпечення з автоматичним налаштуванням під умови процесу й аналізу є важливим кроком до поєднання всіх можливостей комп'ютерної інженерії й хімічної технології, що зумовить полегшення праці людини, розширення діапазону розрахунків і покращить якість продукції.

Викладення основного матеріалу. Відомо, що водневий показник (рН) обчислюється як негативний (узятий з оберненим знаком) десятковий логарифм активності водневих йонів, вираженої в молях на один літр [1]:

$$pH = -\lg a_{H^+}$$

В розчині сильної одноосновної кислоти для простоти можна прийняти коефіцієнти активності рівними одиниці, тому $a_{H^+} \cong [H^+] = c_{HA}$ і

$$pH = -\lg c_{HA} \quad (1)$$

Цією формулою традиційно користуються для розрахунку рН в розчинах сильних кислот [2]. Якщо за формулою (1) розрахувати рН в діапазоні концентрацій 10^{-9} – 10^{-1} М, отримуємо такі дані (табл. 1, рис. 1).

З наведених даних є очевидним, що формула (1) у розведених розчинах дає некоректні результати. Якщо концентрація йонів $[H^+] < 10^{-5}$ моль/л, необхідно враховувати дисоціацію розчинника (води).

За умов електронейтральності розчину та протонного балансу за кожним компонентом [3] розрахунок рН в розчинах сильних кислот слід проводити за формулою:

$$pH = -\lg \left(\frac{c_{HA} + \sqrt{c_{HA}^2 + 4K_w}}{2} \right) \quad (2)$$

Розрахунки за формулою (2) наведені у таблиці 1 та графічно представлені на рис. 1.

Таблиця 1

Експериментальне та розрахункове значення рН у модельному розчині хлоридної кислоти

C(HCl), моль/л	$-\log(C)$	рН за формулою (1)	рН за формулою (2)	рН, виміряне рН-метром
10^{-1}	1	1	1,000	1,05
10^{-2}	2	2	2,000	2,01
10^{-3}	3	3	2,999	2,80
10^{-4}	4	4	3,999	4,01
10^{-5}	5	5	4,999	5,00
10^{-6}	6	6	5,996	6,00
10^{-7}	7	7	6,791	6,40
10^{-8}	8	8	6,978	6,60
10^{-9}	9	9	6,998	6,83

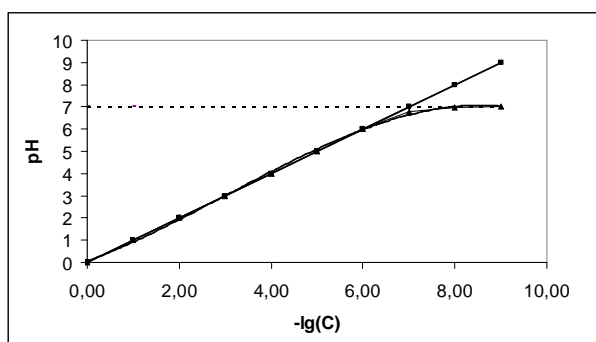


Рис. 1. Залежність від від'ємного логарифма концентрації кислоти в розчині:

■ – за формулою (1); ▲ – за формулою (2)

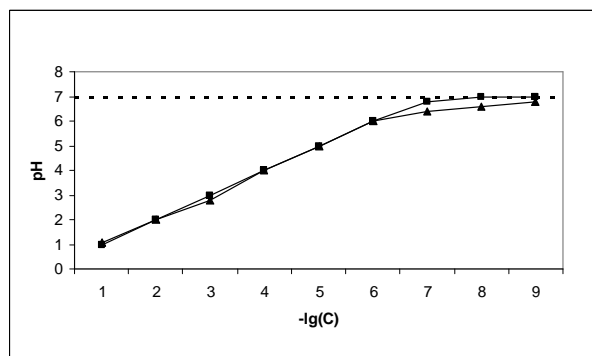


Рис. 3. Залежність рН від логарифма від'ємного концентрації кислоти в розчині

▲ - за даними експерименту; ■ – за формулою (2)

Експериментальна частина. Для підтвердження попередніх розрахунків нами було проведено експериментальне визначення рН розчину хлоридної кислоти в діапазоні концентрацій $C(\text{HCl})=10^{-1}-10^{-9}$ моль/л.

Дослідження проводилися на рН-метрі-мільвольтметрі рН-150МА [4] з використанням підготовленої дистильованої води (Рис. 2).

Дані експерименту, наведені у табл. 1, рис. 3, підтверджують наші попередні розрахунки.

Для слабких кислот, а також для розчинів основ були отримані формули для розрахунку рН, у яких враховується дисоціація розчинника (води) (табл. 2).

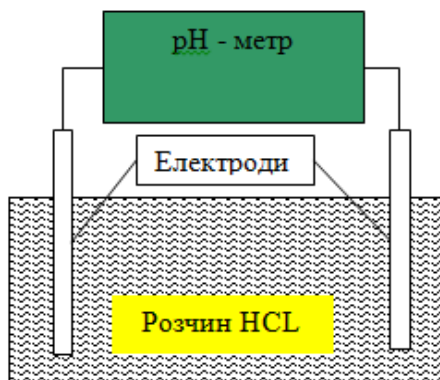


Рис. 2. Експериментальна установка

За умов досить значних концентрацій формули суттєво спрощуються та набувають традиційного вигляду. Але у випадку дуже розбавлених розчинів розрахунки стають складнішими. Ще більш ускладнюються розрахунки для багатокомпонентних систем із широким діапазоном концентрацій компонентів. Тому виникає питання автоматизації та комп'ютеризації рутинних хіміко-аналітичних розрахунків. В літературі [2,5,6] наведено опис таких програм. Для вирішення завдання нашого дослідження ми здійснили спробу створити власне програмне забезпечення в середовищі **Pascal**.

Нами була створена програма "Proton 1" для розрахунку рН водних розчинів сильних та слабких кислот і лугів, що працює в операційних системах "Windows XP", "Windows 7".

Програма написана з застосуванням об'єктно-орієнтованого програмування в середовищі розробки Pascal.

Фізико-хімічна частина програми включає в себе формули для розрахунку рН водних розчинів слабких та сильних кислот і основ, а також логічне знаходження відповідного індикатора переходу для розрахованого в даному випадку рН середовища.

Інтерфейс програми містить діалогове вікно у форматі питання-відповідь. Для розрахунків необхідно повідомити якісну складову задачі й ввести необхідні дані у відповідні поля.

Таблиця 2

Формули для розрахунку рН

Електроліт		Без урахування дисоціації води	З урахуванням дисоціації води
Кислота	Сильна	$pH = -lgc_{HA}$	$pH = -lg\left(\frac{c_{HA} + \sqrt{c_{HA}^2 + 4K_W}}{2}\right)$
	Слабка	$pH = 1/2 pK_a - 1/2 lgc_{HA}$	$pH = -lg\left(\frac{\sqrt{K_a c_{HA}} + \sqrt{K_a c_{HA} + 4K_W}}{2}\right)$
Основа	Сильна	$pH = 14 + lgc_B$	$pH = 14 + lg\left(\frac{c_B + \sqrt{c_B^2 + 4K_W}}{2}\right)$
	Слабка	$pH = 14 - 1/2 pK_b + 1/2 lgc_B$	$pH = 14 + lg\left(\frac{\sqrt{K_b \cdot c_B} + \sqrt{K_b \cdot c_B + 4K_W}}{2}\right)$

Приклад розрахунку представлено на рис. 4.

```

else
pH:=(ln(0.5*(sqrt(Kd*C)+sqrt(Kd*C+4*0.0000000000001)))/ln(10));
if d='лур' then pH:=14-pH;
if a='так' then begin
if pH>1.2 then b:='тимоловий блакитний, забарвлення: червоне->жовте';
if pH<2 then b:='тимоловий червоний, забарвлення: безбарвне->жовте';
кислота/лур?
лур
введіть концентрацію C
0.001
введіть константу дисоціації Kd
0.001
підібрати індикатор?
так
pH=11.0000
індикатор: фенолфталеїн, забарвлення: безбарвне->червоне
розрахувати концентрацію речовини розчину, що титрується?
так
введіть значення об'єму титранту
14
введіть значення концентрації титранту
0.01
введіть об'єм титруемого розчину
25
с(р-ну)=0.0056
розрахувати об'єм титранту?
так
введіть об'єм титрованого розчину
25
введіть концентрацію титранту
0.01
v=2.5000
    
```

Рис. 4. Зображення елемента коду програми

Створена нами програма виконує:

- розрахунок рН сильних та слабких кислот та основ;
- підбір індикатора [7] з урахуванням рН **переходу** в точці еквівалентності;
- аналітичні розрахунки, що пов'язані з титриметричним методом аналізу.

Окрім використання для розрахунку рН програму доцільно використовувати у навчальному процесі при вивченні кислотно-основних рівноваг у розчинах.

Висновки. Шляхом експериментальних дослідів та теоретичних розрахунків нами було встановлено, що використання спрощених або традиційних формул для розрахунку рН розчинів кислот (основ) є коректним лише в тому випадку, якщо концентрація розчиненої речовини більша за 10^{-5} моль/л.

Для розрахунку рН в розведених розчинах експериментально доведено коректність використання формули з урахуванням дисоціації розчинника (води).

Проведена комп'ютеризація розрахунків.

Створено розрахункове програмне забезпечення та проведено його налагодження.

Таким чином, на прикладі кислотно-основних рівноваг у водних розчинах нами зроблені перші кроки на шляху вивчення більш складних рівноважних систем.

Робота виконана на кафедрі загальної та фізичної хімії Технологічного інституту Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля.

Література

1. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика. / Бейтс Р. ; пер. с англ. под ред. Б. П. Никольского и М. М. Шульца. – 2-е изд. – Л.: Химия. 1972. – 400 с.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. Книга 1. титриметрический и гравиметрический методы анализа. – 2-е издание / В. П. Васильев. – М.: Дрофа. 2002. – 368 с.
3. Хартли Ф. Равновесия в растворах / Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. – М., 1983. – 360 с.
4. Мудров А. Е. Численные методы для ПО на языках Бейсик, Фортран и Паскаль / Мудров А. Е. – Томск, 1991. – 272 с.
5. Тессам А. Б. Программа «Acid-base calculator» для расчета кислотно-основных равновесий в водных растворах / Тессам А. Б., Иванов А. В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2001. – Т. 42, № 1. – С. 19-22.
6. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Лурье Ю. Ю. – М., 1989. – 448 с.

References

1. Bejts R. Opredelenie rN. Teorija i praktika. / Bejts R. ; per. s angl. pod red. B. P. Nikol'skogo i M. M. Shul'ca. - 2-e izd. — L.: Himija. 1972. – 400 s.
2. Vasil'ev V. P.. Analiticheskaja himija. Kniga 1. titrimetricheskij i gravimetricheskij metody analiza. – 2-e izdanie / V. P. Vasil'ev. – M.: Drofa. 2002. – 368 s.

3. Hartli F. Ravnovesija v rastvorah / Hartli F., Berges K., Olkok R. – М., 1983. – 360 s.
4. Mudrov A. E. Chislennye metody dlja PO na jazykah Bejsik, Fortran i Paskal' / Mudrov A. E. – Tomsk, 1991. – 272 s.
5. Tessam A. B. Programma «Acid-base calculator» dlja rascheta kislotno-osnovnyh ravnovesij v vodnyh rastvorah / Tessam A. B., Ivanov A. V. // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Himija. – 2001. – Т. 42, № 1. – S. 19-22.
6. Lur'e Ju. Ju. Spravochnik po analiticheskoj himii / Lur'e Ju. Ju. – М., 1989. – 448 s.

Смалій В. В., Захарова О. И. Исследование кислотно-основных равновесий в водных растворах

Проведено исследование активности модельного раствора соляной кислоты. Выявлен диапазон применения формул для расчета рН среды с учетом автопротолиза растворителя (воды) и создано программное обеспечение для расчета рН. Установлено, что для расчетов рН разбавленных растворов (концентрация 10^{-5} моль/л и меньше) необходимо учитывать диссоциацию воды и другие факторы химического равновесия. Полученные экспериментальные данные подтверждают правильность теоретических расчетов и корректность работы созданного программного обеспечения.

Ключевые слова: электролиты, кислоты, основания, рН-метрия, равновесие, программное обеспечение.

Smaliy V. V., Zakharova O. I. Investigation of acid-base Equilibria in Aqueous Solutions

The study of activity of model solution of hydrochloric acid. Identified the range of application of the formulas to calculate the pH of the medium taking into account autoprotolysis solvent (water), created software for calculus of pH. It was established that for the calculation of pH of dilute solutions (concentration of 10^{-5} mol/L or less) should take into account the dissociation of water and other factors of chemical equilibrium. The experimental data confirm the validity of the theoretical calculations and the correctness of the created software.

Keywords: electrolytes, acids, bases, pH-metry, balance software.

Смалій Василь Вікторович – студент групи ХТ-13д, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені В. Даля (м. Северодонецьк). vasjafiz@gmail.com

Захарова Ольга Іванівна – к.х.н., доцент, доцент кафедри загальної та фізичної хімії, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені В. Даля (м. Северодонецьк). rubej10@gmail.com

Рецензент: Захаров І. І. - д. х. н., професор.

Стаття подана 01.10.2014

УДК 541.127: 542.943

КІНЕТИКА РІДИННОФАЗНОЇ РЕАКЦІЇ ОЗОНУ З 4-АМІНОТОЛУЕНОМ**Керемет М. А., Галстян А. Г., Лагутенко М. О.****THE REACTION KINETICS OF OZONE WITH 4-AMINOTOLUENE IN THE LIQUID PHASE****Keremet M. A., Galstyan A. G., Lagutenko M. O.**

Досліджено рідиннофазне окиснення 4-амінотолуену озonom в оцтовому ангідриді в присутності мінеральних кислот. Показано, що за наявності сульфатної кислоти 4-амінотолуен швидко ацилюється вже в процесі приготування розчину для окиснення і реагує з озonom як 4-ацетиламінотолуен переважно за ароматичним кільцем з утворенням аліфатичних пероксидів (70.0%). Серед продуктів окиснення за метильною групою ідентифіковано 4-ацетиламінобензилацетат (3.5%) та 4-ацетиламіно-бензилідендіацетат (25.5%). В умовах вичерпного окиснення субстрату в системі накопичується 4-ацетиламінобензойна кислота. Запропоновано механізм витрати озону, який відповідає експериментальним даним. Визначено ефективні константи швидкості реакції озону з 4-ацетиламінотолуеном при різних температурах.

Ключові слова: окиснення, озон, 4-амінотолуен, 4-ацетиламінотолуен, сульфатна кислота, пероксид, 4-ацетиламінобензилідендіацетат, 4-ацетиламінобензилацетат.

Постанова проблеми. Авторами робіт [1,2] було показано, що окиснення 4-амінотолуену озonom в оцтовій кислоті перебігає, в основному, з утворенням смолоподібних сполук, і здобути в цих умовах продукти окиснення за метильною групою неможливо. Попереднє N-ацилювання субстрату дозволяє захистити аміногрупу від дії озону і спрямувати процес окиснення в присутності певних каталізаторів переважно за метильною групою з утворення відповідної бензойної кислоти. Виділити в цих умовах в якості кінцевих продуктів окиснення відповідні бензиловий спирт і бензальдегід неможливо через їх високу реакційну здатність. Ми вважаємо, що це може статися в присутності у системі стоп-реагенту, наприклад, оцтового ангідриду, який є сильним ацилюючим агентом [3], спроможним перетворювати інтермедіати, в момент їх появи в системі, у стійкі до дії озону сполуки.

Мета. В даній роботі проведено дослідження кінетики та продуктів окиснення 4-амінотолуену озonom в оцтовому ангідриді з метою зупинки окиснення на стадії утворення ароматичного спирту або альдегіду.

Матеріали та результати дослідження.

Кінетику окиснення 4-амінотолуену в оцтовому ангідриді досліджували за методикою, описаною у [2]. Концентрацію 4-ацетиламінотолуену і продуктів його подальшого перетворення у розчині визначали методом газорідинної хроматографії на хроматографі з полум'яно-іонізаційним детектором на колонці довжиною 3м і діаметром 4мм, заповненою носієм „Інертон AW-DMCS”, обробленим 10% розчином NaOH та нанесеною нерухомою фазою “Апіезон L” у кількості 10% від маси носія за наступних умов: температура термостату – за програмою 100-240 °C за 15 хв; швидкість газу носія (азот) – 1.8; водню – 1.8; повітря – 18 л/год. В якості внутрішнього стандарту використовували нітробензен. 4-Ацетиламінобензойну кислоту аналізували методом потенціометричного титрування лугом. Продукти пероксидного характеру визначали йодометричним методом. Константи швидкості реакції озону з ароматичними сполуками розраховували за методикою, приведеною в [4].

4-Амінотолуен в оцтовому ангідриді швидко ацилюється вже в процесі приготування розчину для окиснення і тому реагує з озonom як 4-ацетиламінотолуен (рис.1) [3].

При температурі 20°C молекулярний кисень окиснює 4-ацетиламінотолуен в оцтовому ангідриді надзвичайно повільно: після 6 год. реакції концентрація субстрату зменшується лише на 5%, продукти окиснення в системі з'являються у слідових кількостях. Проте в умовах дослідів 4-ацетиламінотолуен швидко окиснюється озonoповітряною сумішшю: при 20°C переважно утворюються стійкі до дії озону пероксидні сполуки (70.0%) і, в значно менших кількостях, продукти окиснення за метильною групою, склад яких змінюється в залежності від наявності сульфатної кислоти – каталізатора ацилювання [3]. У відсутності мінеральної кислоти переважно утворюються 4-ацетиламінобензилацетат (3.5%), 4-ацетиламінобензилідендіацетат (10.5%) та 4-ацетиламінобензойну кислоту (14.3%), причому

продукти утворюються послідовно (табл.). В присутності каталітичних добавок сульфатної кислоти у системі накопичується 4-ацетиламінобензилацетат (3.5%) та 4-ацетиламінобензилідендіацетат (25.5%) (табл. 1). Відповідна бензойна кислота з'являється у системі після вичерпного окиснення субстрату.

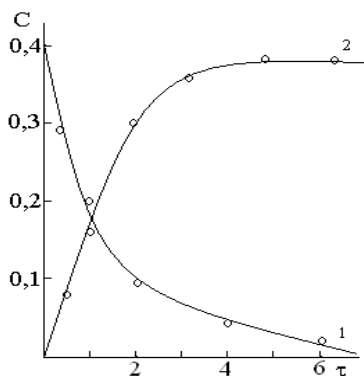
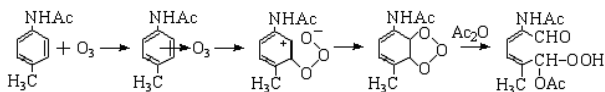


Рис. 1. Кінетика ацилювання 4-амінотолуену оцтовим ангідридом при 20 °С: 1- втрата 4-амінотолуену, 2- накопичення 4-ацетиламінотолуену; С – концентрація 4-ацетиламінотолуену і продуктів його перетворення, моль/л; τ – час процесу, хв

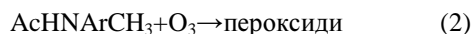
Утворені в системі пероксиди мають досить високу стійкість до дії озону, що сприяє їх накопиченню з високим виходом (табл. 1). Вони добре розчиняються в оцтовій кислоті і оцтовому ангідриді, з високою швидкістю реагують з йодидом калію, при цьому на протязі 1 години і 24 годин утворюється одна і та ж кількість молекулярного йоду, яка відповідає одній гідропероксидній групі. Цей факт, а також стехіометричний коефіцієнт за озonom (при 20 °С $n = \Delta O_3 / \Delta ArCH_3 \approx 1$) дозволяють припустити, що кінцевий продукт окиснення 4-ацетиламінотолуену за ароматичним кільцем містить одну гідропероксидну групу.

Відповідно до [5-7], при таких витратах озону їх утворення може перебігати за схемою:

Схема



Таким чином, отримані експериментальні дані свідчать про окиснення 4-ацетиламінотолуену озonom в оцтовому ангідриді за двома напрямками:



При цьому переважною є реакція (2).

Реакція озону з 4-ацетиламінотолуеном в оцтовому ангідриді при температурах до 30 °С має перший порядок по вихідних компонентах, а значення константи швидкості реакції не залежить від концентрації реагентів (рис. 2):

$$r_{\text{эф}} = k_{\text{эф}} [ArCH_3]_0 [O_3]_0 \quad (3)$$

Стехіометричний коефіцієнт за озonom не залежить від концентрації реагуючих речовин і близький до 1. Стехіометричний коефіцієнт визначався за співвідношенням $n = \Delta O_3 / \Delta ArCH_3$, де ΔO_3 і $\Delta ArCH_3$ - витрати озону та 4-ацетиламінотолуену за 60 хв. у молях.

Витрати субстрату визначали методом газорідинної хроматографії (див. вище), витрати озону – за формулою:

$$\Delta O_3 = \omega \left([O_3]_0 \tau - \int_0^{\tau} [O_3]_k dt \right), \text{ моль.} \quad (4)$$

Інтеграл розраховували за озонограмою графічним методом з використанням параболічної формули Сімпсона для оцінки площини криволінійних фігур [9].

При температурах вище 30 °С ефективна константа швидкості витрати озону в умовах дослідів лінійно залежить від концентрації реагентів. Відповідно до даних рис.2

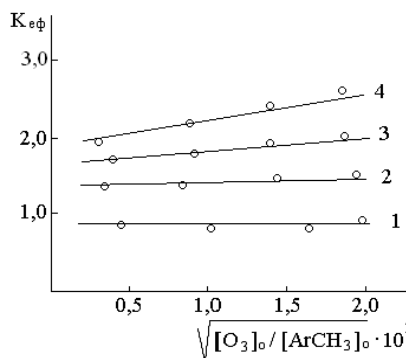


Рис. 2. Залежність ефективної константи швидкості від початкової концентрації озону і 4-ацетиламінотолуену при температурах 20 (1), 30 (2), 40 (3), 50 °С (4)

Таблиця 1

Вплив сульфатної кислоти на склад продуктів окиснення 4-ацетиламінотолуену при 20 °С.

$[ArCH_3]_0 = 0.4$; $[O_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л; об'єм розчину 0,03 л

[H ₂ SO ₄], моль/л	Продукти окиснення 4-ацетиламінотолуену, %				
	Пероксиди	4-ацетил-амінобензил-ацетат	4-ацетил-амінобензилідендіацетат	4-ацетиламінобензойна кислота	Неідентифіковані продукти
-	70,0	3,5	10,5	14,3	1,7
0,8	70,0	7,5	20,5	-	2,0

$$k_{\text{эф}} = k' + k''([\text{O}_3]_0 / [\text{ArCH}_3]_0)^{0.5}, \quad (5)$$

а

$$r_{\text{эф}} = k' [\text{ArCH}_3]_0 [\text{O}_3]_0 + k'' [\text{ArCH}_3]_0^{1.5} [\text{O}_3]_0^{0.5}, \quad (6)$$

де k' і k'' - експериментальні параметри, залежні від температури.

Складові виразу (5) для швидкості витрати озону свідчать про те, що в умовах дослідів озон витрачається одночасно за неланцюговим іонно-радикальним (реакції 1 і 2) і ланцюговим радикальним механізмом [8]. Вираз (6) є типовим для швидкості витрати реагенту, у даному випадку - озону, який приймає участь у лімітуючій стадії продовження ланцюгу і стадії його квадратичного обриву [8] ($r_{\text{оз}} = k'' [\text{O}_3]_0 r_i^{0.5}$, де $r_i \sim [\text{ArCH}_3]_0 [\text{O}_3]_0$ - швидкість ініціювання процесу).

Характерно, що в умовах ланцюгового механізму витрачання озону, 4-ацетиламінотолуен окиснюється неланцюговим шляхом. Проте свідчить декілька фактів: експериментальний вираз для швидкості окиснення 4-ацетиламінотолуену ($r = k_{\text{эф}} [\text{ArCH}_3]_0 [\text{O}_3]_0$); константа швидкості окиснення 4-ацетиламінотолуену у вивченому температурному інтервалі (20-50 °С) не залежить від концентрації реагентів (при 40° С і $[\text{ArCH}_3]_0 = 0.1-0.5$; $[\text{O}_3]_0 = (0.07-5.70) \cdot 10^{-5}$ моль/л; $k_{\text{ArCH}_3} = 1.58$ л/моль·с; при 50 °С $k_{\text{ArCH}_3} = 1.88$ л/моль·с).

Неланцюгове окиснення 4-ацетиламінотолуену вказує на те, що озон витрачається за ланцюговим механізмом в реакції не з субстратом, а з іншими сполуками, вірогідніше за все - з продуктами термічного розкладу пероксидів. У зв'язку з цим, звертає на себе увагу той факт, що температура, з якої починається ланцюгове витрачання озону, співпадає з початком термічної деструкції пероксидів (рис. 3).

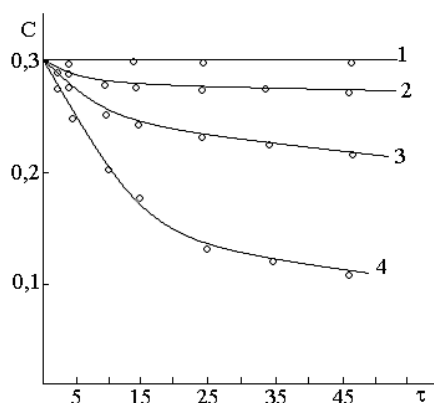


Рис. 3. Кінетичні криві термічного розкладу пероксидів 4-ацетиламінотолуену при 20 (1); 30 (2); 40 (3); 50 °С (4)

Це може свідчити про те, що ланцюгове витрачання озону є результатом його реакції з низькомолекулярними сполуками - продуктами термічного розкладу пероксидів, наприклад аліфатичними альдегідами, які, як правило, окиснюються за ланцюговим механізмом [8].

Висновки. Таким чином, показано, що у розчині оцтового ангідриду 4-амінотолуен реагує з озоном у вигляді 4-ацетиламінотолуену. Цей факт пояснюється високою швидкістю ацилювання оцтовим ангідридом, яке в умовах досліду завершується в процесі приготування розчину для окиснення. В присутності сульфатної кислоти реакція з озоном переважно перебігає за ароматичним кільцем з утворенням аліфатичних пероксидів. Окиснення за метильною групою призупиняється на стадії утворення 4-ацетиламінобензилового спирту і 4-ацетиламінобензальдегіду. Окиснення 4-амінотолуену озоном в оцтовому ангідриді перебігає за іонно-радикальним механізмом, відповідно до якого субстрат окиснюється за неланцюговим механізмом, а озон витрачається за двома механізмами: при температурі до 30 °С переважним є неланцюгове витрачання його в реакції з субстратом, а при підвищених температурах стає помітним ланцюгове витрачання озону в реакції з продуктами термічної деструкції пероксидів.

Література

1. Галстян А. Г. Окисление 4-аминотолуола озоном в растворе уксусной кислоты / А. Г. Галстян, А. С. Бушуев, Р. Н. Соломьянний // Журн. прикл. хим. -2008. - Т. 81. - Вып. 7. - С. 1120-1123.
2. Кінетика окиснення 4-амінотолуолу озоном у рідкій фазі / А. Г. Галстян, А. С. Бушуев, Р. М. Соломьянний, Г.А. Галстян // Укр. хим. журн. - 2008. - Т. 74, № 7. - С. 57-61.
3. Ингольд К. Теоретические основы органической химии / К. Ингольд. - М.: Мир, 1973. - 1055 с.
4. Седых А. А. Окисление п-крезола озоном в уксусном ангидриде / А. А. Седых, А. Г. Галстян // Журн. прикл. хим. - 2006. - Т. 79, № 1. - С. 125-128.
5. Разумовський С. Д. Озон та його реакції з аліфатичними сполуками / С. Д. Разумовський, Г. А. Галстян, М. Ф. Тюпало. - Луганськ: СУДУ, 2000. - 318 с.
6. Bailey P. S. Ozonation in organic chemistry. Nonolefinic Compounds / P. S. Bailey. - N-Y. L.: Academic Press. - 1982. - Vol. 2. - 497 p.
7. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления / под ред. Эмануэля Н. М. - М.: Химия, 1969. - 495 с.
8. Цепное разложение озона в системе $\text{CH}_3\text{CHO}-\text{O}_3-\text{O}_2$ / В. Д. Комиссаров, И.Н. Комиссарова, Г.К.Фаррахова, Е.Т. Денисов // Изв. АН СССР. Сер.хим. - 1979. - № 6. - С. 1205-1212.
9. Барышников С. В. Вычислительная математика в химии и химической технологи / С. В. Барышников, Р. Б. Медведев, Ю. Я. Фиалков. - К.: Вища школа, 1986. - 456 с.

References

1. Galstjan A. G. Okislenie 4-aminotoluola ozonom v rastvore uksusnoj kisloty / A. G. Galstjan, A. S. Bushuev, R. N. Solomjannyj // Zhurn. prikl. him. -2008. - Т. 81. - Выр. 7. - С. 11201123.
2. Kinetika okisnennja 4-aminotoluolu ozonom u ridkij fazi / A. G. Galstjan, A. S. Bushuev, R. M. Solomjanij, G.A. Galstjan // Ukr. him. zhurn. - 2008. - Т. 74, № 7. - С. 57-61.

3. Ingol'd K. Teoreticheskie osnovy organicheskoy himii / K. Ingol'd. – M.: Mir, 1973. – 1055 s.
4. Sedyh A. A. Okislenie p-krezola ozonom v ukusnom ангидриде / A. A. Sedyh, A. G. Galstjan // Zhurn. prikl. him. – 2006. – T. 79, № 1. – S. 125-128.
5. Razumovs'kij S. D. Ozon ta jogo reakcii z alifaticnimi spolukami / S. D. Razumovs'kij, G. A. Galstjan, M. F. Tjupalo. – Lugans'k: SUDU, 2000. – 318 s.
6. Bailey P. S. Ozonation in organic chemistry. Nonolefinic Compounds / P. S. Bailey. – N-Y. L.: Academic Press. – 1982. – Vol. 2. – 497 s.
7. Uspehi himii organicheskikh perekisnyh soedinenij i autookislenija / pod red. Jemanujelja N. M. – M.: Himija, 1969. – 495 s.
8. Сепное разложение озона в системе CH₃CHO-O₃-O₂ / V. D. Komissarov, I.N. Komissarova, G.K.Farahova, E.T. Denisov // Izv. AN SSSR. Ser.him. – 1979. – № 6. – S. 1205-1212.
9. Baryshnikov S. V. Vychislitel'naja matematika v himii i himicheskoy tehnologii / S. V. Baryshnikov, R. B. Medvedev, Ju. Ja. Fialkov. – K.: Vishha shkola, 1986. – 456 s.

**Керемет М. А., Галстян А. Г., Лагутенко М. А.
Кинетика жидкофазной реакции озона с 4-аминотолуолом.**

Исследовано жидкофазное окисление 4-аминотолуола озоном в уксусном ангидриде в присутствии минеральных кислот. Показано, что при наличии серной кислоты 4-аминотолуол быстро ацилируется уже в процессе приготовления раствора для окисления и реагирует с озоном в виде 4-ацетиламинотолуола преимущественно по ароматическому кольцу с образованием алифатических пероксидов (70.0 %). Среди продуктов окисления по метильной группе идентифицированы 4-ацетиламинобензилацетат (3.5 %) и 4-ацетиламинобензилдиендиацетат (25.5 %). В условиях исчерпывающего окисления субстрата в системе накапливается 4-ацетиламинобензойная кислота. Предложен механизм расщепления озона, который соответствует экспериментальным данным. Определены эффективные константы скорости реакции озона с 4-ацетиламинотолуолом при различных температурах.

Ключевые слова: окисление, озон, 4-аминотолуол, 4-ацетиламинотолуол, серная кислота, пероксид, 4-ацетиламинобензилдиендиацетат, 4-ацетиламинобензил-ацетат.

**Keremet M. A., Galstyan A. G., Lagutenko M. O.
The reaction kinetics of ozone with 4-aminotoluene in the liquid phase.**

Studied the liquid-phase oxidation of 4-aminotoluene ozone in acetic anhydride in the presence of mineral acids. It is shown that in the presence of sulfuric acid, 4-aminotoluene acylated quickly already during preparation of the solution to oxidation and ozone is reacted with a 4-acetylaminotoluene primarily on the aromatic ring with aliphatic peroxide formation (70.0 %). Among the products of oxidation at the methyl group identified 4-acetylaminobenzilacetat (3.5 %) and 4-acetylaminobenzilidendiacetat (25.5 %). In the exhaustive oxidation conditions in the system accumulates the substrate 4-acetylaminobenzoic acid. The mechanism of ozone spending, which corresponds to the experimental data. The effective rate constants for the reaction of ozone with 4-acetylaminotoluene at different temperatures.

Key words: oxidation, ozone, 4-aminotoluene, 4-acetylaminotoluene, sulfuric acid, peroxide, 4-acetylaminobenzilidendiacetat, 4-acetylaminobenzilacetat.

Галстян Андрій Генрійович – д.х.н., доцент, доцент кафедри технології органічних речовин, Інститут хімічних технологій (м. Рубіжне) Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, gaalst@mail.ru.

Керемет Михайло Анатолійович – сполучач кафедри технології органічних речовин, Інститут хімічних технологій (м. Рубіжне) Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля.

Лагутенко Марія Олександрівна – магістрант кафедри технології органічних речовин, Інститут хімічних технологій (м. Рубіжне) Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля.

Рецензент: Кондратов С. О. – д.х.н., професор

Стаття подана 08.10.2014

УДК 547.673.4

**ПРЯМОЕ ВВЕДЕНИЕ АМИНОГРУППЫ В АРОМАТИЧЕСКОЕ ЯДРО.
II. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ПРЯМОГО АМИНИРОВАНИЯ
ДИГИДРОКСИАНТРАХИНОНОВ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ***

Кулыгина З. П., Исак А. Д.

**DIRECT INTRODUCTION OF AMINOGROUPS INTO THE AROMATIC NUCLEUS
II. STUDY OF THE REACTION OF DIRECT AMINATION OF
DIHYDROXYANTHRAQUINONES IN ALKALINE MEDIUM**

Kulygina Z. P., Isak A. D.

Статья посвящена прямому введению первичной аминогруппы в гидроксипроизводные антрахинона. Это оказалось возможным при использовании в качестве аминирующего агента гидросиламина и проведения реакции в слабощелочной среде. В качестве субстратов использованы ализарин и хинизарин. Строение полученных аминов подтверждено превращением продуктов реакции в известный пурпурин, а строение 3-аминоализарина подтверждено превращением его в известное производное хинолина в условиях реакции Скраупа. Предложен механизм прямого введения аминогруппы с использованием гидросиламина в щелочной среде.

Ключевые слова: ализарин, хинизарин, 3- и 4-аминоализарин, 2-аминохинизарин, гидросиламин, аминирование, механизм.

Целесообразным способом получения ароматических аминов, с точки зрения экономики, энергетики и экологии, является прямое замещение ароматически связанного водорода аминогруппой. Это исключает промежуточное введение в ароматическое соединение галогена, сульфогруппы или нитрогруппы с последующим замещением аминогруппой. Реакция прямого аминирования изучена меньше, чем аммонолиза. Предполагается, что в щелочной среде реакция прямого аминирования протекает через стадию образования σ -аддукта. Для реакции прямого аминирования оксиантрахинонов предложен ион-радикальный механизм [1-3] и показана возможность катализа этого процесса ионами металлов переменной валентности и соединений, склонных к образованию комплексов и субстратов.

Реакции прямого введения аминогруппы в ароматическое кольцо пока мало используются в лаборатории и тем более в промышленности из-за неоднозначности ее протекания, недостаточной изученности процесса, отсутствия сведений о

механизме этой реакции, позволяющих вести целенаправленный синтез.

Первые попытки прямого введения аминогруппы в ароматическое ядро были сделаны Грабе и Янбертом, используя систему $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}-\text{AlCl}_3$. Однако, выход оказался всего несколько процентов на загруженный субстрат и реакция на некоторое время была забыта.

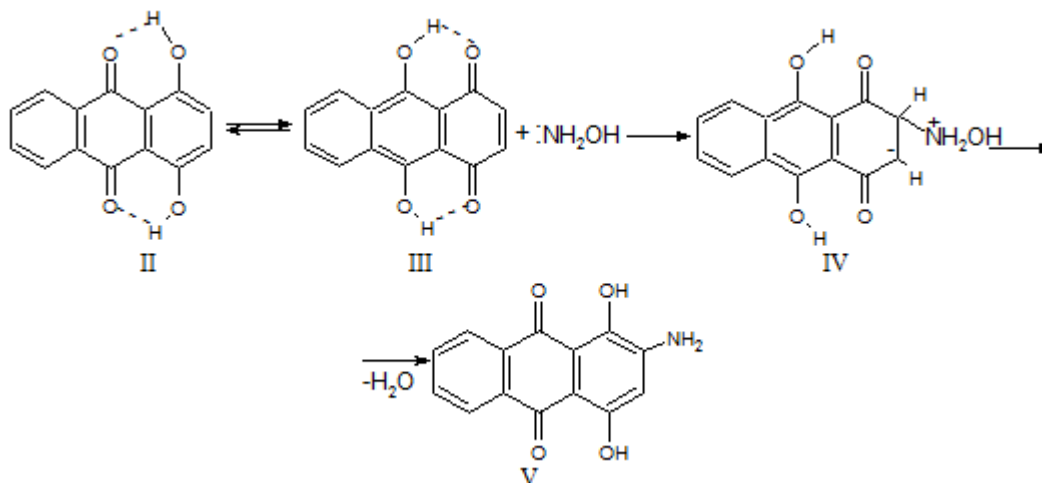
С целью изучения механизма реакции прямого аминирования в щелочной среде исследовано взаимодействие 1,2- и 1,4-дигидроксиантрахинонов (ализарин и хинизарин) в присутствии алкоголятов натрия или калия. Выбор этих реакций обусловлен тем, что они протекают с высокой скоростью уже при комнатной температуре. Это позволяет изучать их с помощью физико-химических методов.

На направление реакции прямого аминирования в антрахиноновом ряду влияние оказывает природа заместителя в ароматическом кольце. Поскольку в антрахиноне электроакцепторная группировка удалена от С-Н связи ароматического кольца, то прямое аминирование в щелочной среде затруднено [4]. Так антрахинон практически не подвергается прямому аминированию даже в присутствии медных солей в качестве катализатора [5]. При наличии электроакцепторных групп в молекуле антрахинона реакция с нуклеофильными реагентами протекает с замещением этих групп, например, при взаимодействии 1-нитроантра-хинона с аммиаком образуется 1-аминоантра-хинон [4].

При действии таких нуклеофилов как гидросиламин, гидразин, мочевины на 1-нитроантрахинон, протекает восстановление NO_2 , причем удается остановить реакцию на стадии образования 1- HONH -антрахинона, что обусловлено слабыми восстановительными свойствами нуклеофилов.

В отличие от замещенных бензолов в замещенных антрахинонах наличие HO- или NH₂-групп способствует нуклеофильному замещению атомов водорода, что объясняет протекание реакции окси- или аминоантрахинонов в их таутомерной форме. Дальнейшее присоединение нуклеофила протекает по аналогии с реакцией ненасыщенных

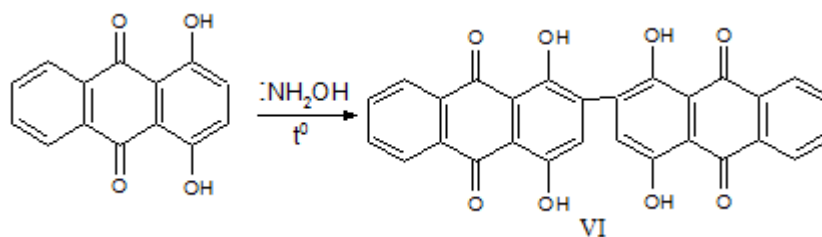
кетонів [4]. Причому, утворення таутомерної форми найбільше легко відбувається в 1,4-дизамещених антрахинонах, наприклад, в хинизарині. В роботах Докунихина і Шорьгіна [5-7] встановлено утворення сильних водородних зв'язків 1,4-заместителів з карбонільними кислородами, особливо в 1,4-діоксидантрахиноні (I).



В результате взаимодействия кислородов карбонилів с заместителями происходит образование хелатных циклов (II, III), которые обуславливают не только физические свойства 1,4-дизамещенных (спектральные характеристики, температуры плавления), но и реакционную способность в реакции прямого аминирования [8]. Так, (I) реагирует в водно-спиртовом растворе щелочи с гидросиламином с достаточно высокой скоростью и образует с высоким выходом 2-аминохинизарин (V).

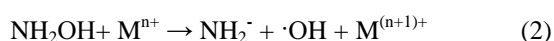
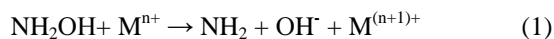
В отличие от других уходящих атомов или групп гидрид-ион не способен к анионной стабилизации, не существует как кинетически независимая частица [9]. Предполагается, что отщепление гидрид-иона всегда происходит с участием акцептора электронов, которым может служить субстрат, кислород воздуха или специально вводимые окислители [9, 10]. В случае замещенных антрахинонов реакция либо протекает, либо образуются побочные продукты. Так, при нагревании (I) с гидросиламином в отсутствие окислителя в реакцию вступает до 30% субстрата с образованием 1,1',4,4'-тетраокси-2,2'-диантрахинонил (VI).

В реакции прямого аминирования важным фактором, влияющим на направление реакции, является наличие окислителя, роль которого заключается в необходимости отрыва гидрид-иона

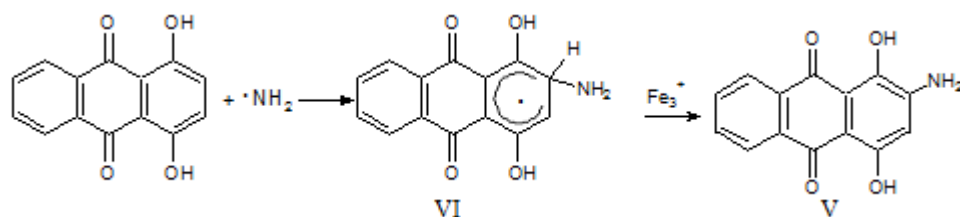


В присутствии воздуха протекает только замена атома водорода аминогруппой в положении 2 [11]. Такое различие в направлении реакции обусловлено неустойчивостью продукта присоединения аминогруппы к хинизарину – лейко-2-аминохинизарину (IV) [12]. Образование (VI), по всей вероятности, обусловлено наличием радикальных частиц субстрата, которые зафиксированы в реакции прямого аминирования (I). Существует мнение, что в большинстве случаев

реакция прямого замещения водорода протекает по двухстадийному механизму с промежуточным образованием σ-аддукта (VII) [9]. Реакция протекает в присутствии окислителей, роль которых может выполнять исходный субстрат или ионы металлов с пониженной степенью окисления, например Fe²⁺, V³⁺, Mn²⁺, Ti³⁺, Cr²⁺.



Дэвис, Эванс и Хиггинсон [13] в результате подробного исследования реакции в системе $\text{NH}_2\text{OH} - \text{Ti(III)}$ с использованием в качестве активатора восстановления соли трехвалентного титана

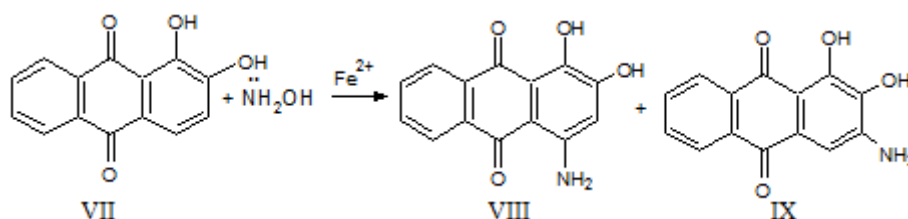


установили, что в данной системе протекает реакция (1) с образованием радикала $\cdot\text{NH}_2$ и не происходит реакция (2) с образованием радикала $\cdot\text{OH}$.

Реакция прямого замещения ароматически связанного водорода в антрахиноновом ряду может протекать и по ион-радикальному механизму [14-16]. В пользу ион-радикального механизма свидетельствует замедляющее действие пиридина на реакцию прямого аминирования оксиантрахинона гидросиламином [12], таким

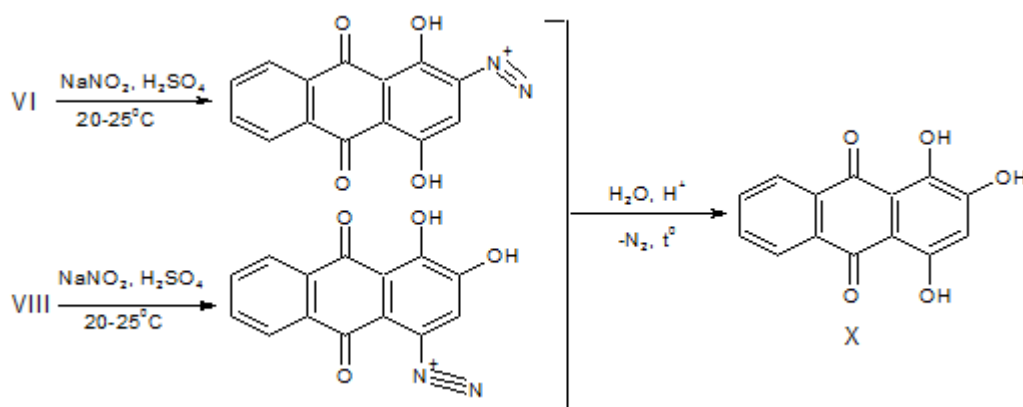
образом пиридин стабилизирует ядро и снижает его реакционную способность [17].

При взаимодействии 1,2-дигидроксиантрахинона (ализарин) (VII) в аналогичных условиях образуется 4-амино-VIII (IX) с небольшой примесью 3-амино-VIII (X).



Строение 2-аминохизарина и 4-аминоализарина подтверждено превращением их в известный пурпурин. Полученные V и VIII растворяли в ледяной уксусной кислоте и диазотировали нитрозилсерной кислотой,

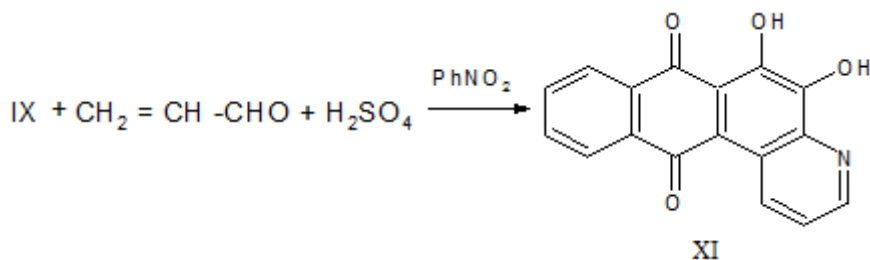
растворенной в серной кислоте. Выделенные соли диазония переносили в слабокислый раствор и нагревали до прекращения выделения азота. После остывания получали известный 1,2,4-триокси-I (пурпурин, X):



Перекристаллизацией (X) из уксусного ангидрида получены оранжево-желтые иглы, представляющие собой триацетилпурпурин, т.пл. 259°C .

Строение 3-аминоализарина (IX) подтверждено превращением его в условиях реакции Скраупа в

5,6-дигидроксиафто[2,3-f]хинолин-7,12-дион (XI) [18], а также с применением ПМР-спектроскопии. В качестве окислителя использовали нитробензол, м-нитробензолсульфокислоту, а также пятиокись мышьяка:



Экспериментальная часть. Использовали гидросиламин марки ХЧ в виде солянокислого или сернокислого. Исходные ализарин и хинизарин предварительно очищали переосаждением из щелочного раствора и последующей перекристаллизацией из уксусной кислоты. Чистоту исходных соединений, а также индивидуальность продуктов реакции определяли с помощью ТШХ на пластинках Силуфол-254 (подвижная фаза этилацетат, бутилацетат, хлороформ: метанол – 10:1).

2-аминохинизарин (V). В трехгорлой колбе с мешалкой, термометром и обратным холодильником в 150 мл воды суспендируют 6,8 г (0,02 моль) хинизарина. К нагретой суспензии добавляют 3,1 г (0,45 моль) гидросиламина гидрохлорида и 8,0 мл 40%-ного раствора гидроксида натрия. Содержимое колбы нагревают на кипящей водяной бане в течение 10 часов (конец реакции контролирую хроматографированием на силуфол, подвижная фаза - бутилацетат). При этом раствор из фиолетового переходит в красно-коричневый. По окончании выдержки реакционную массу подкисляю до pH 3,5-4,5. Из реакционной массы выпадают красно-фиолетовые кристаллы. Осадок отфильтровывают, промывают до бесцветного фильтрата и сушат. Выход 78,6% (от теоретического, считая на II), т.пл. 328-333⁰С (из нитробензола).

3- и 4-аминоализарины (VIII и IX). В трехгорлой колбе с мешалкой, термометром и обратным холодильником в 150 мл воды суспендируют 6,8 г (0,02 моль) ализарина (VII). К нагретой суспензии добавляют 3,1 г (0,45 моль) гидросиламингидрохлорида и 8,0 мл 40%-ного раствора гидроксида натрия. После полного растворения ализарина к темно-фиолетовому раствору добавляют 8,4 г (0,03 моля) железного купороса в виде 20%-ного водного раствора. Содержимое колбы в течение 12 часов нагревают на кипящей водяной бане (конец реакции контролирую хроматографированием на силуфол, подвижная фаза бутилацетат: хлороформ – 9: 1).

По окончании выдержки реакционную массу подкисляют до pH 3,5-4,5. Из реакционной массы выпадают красно-коричневые кристаллы. Осадок отфильтровывают, промывают до бесцветного фильтрата и сушат. Выход 87,86% (от теоретического, считая на ализарин).

Выделенную смесь аминоализаринов (4 г) растворяют в 10 мл ДМФА и хроматографируют

через колонку с оксидом алюминия (высота колонки 30 см, диаметр 3,2 см). 4-изомер вымывают бутилацетатом, 3-аминоализарин вымывают этилацетатом с добавлением 5% уксусной кислоты. После испарения растворителей получают 3,5 г 4-аминоализарина и 1,2 г 3-аминоализарина. Перекристаллизацией из уксусной кислоты получают хроматографически чистые аминоализарины, плавящиеся при температуре выше 300⁰С.

Пурпурин (1,2,4-тригидроксиантрахинон) (XI). В трехгорлой колбе с обратным холодильником, мешалкой и термометром в 25 мл концентрированной серной кислоты (d 1,834) растворяют при интенсивном перемешивании и охлаждении растворяют 1,25 г (0,018 моль) нитрита натрия. Затем смесь для полного растворения нитрита нагревают при 70⁰С до полного растворения кристаллов. Образовавшийся раствор нитрозилсерной кислоты охлаждают до комнатной температуры и при размешивании добавляют раствор 3,9 г (0,015 моль) 2-аминохинизарина в 50 мл ледяной уксусной кислоты, поддерживая температуру 20-25⁰С. Смесь размешивают еще 1-1,5 часа (до исчезновения исходного VI по хроматограмме). После окончания выдержки содержимое колбы осторожно разбавляют 150 мл ледяной воды и кипятят при перемешивании до прекращения выделения пузырьков азота. После остывания выпавший в осадок пурпурин (XI) фильтруют, промывают водой до нейтральной реакции и сушат. Выход 72,4% (от теоретического), т.пл. 257-258⁰С (AcOH).

В аналогичных условиях 4-аминоалихарин превращают в XI. Выход 76,8% (от теоретического), т.пл. 255-257⁰С.

5,6-дигидроксиафто [2,3-f]хинолин-7,12-дион (XI). Смешивают 2,6 г (0,01 моль) 3-аминоализарина, 20 мл свежеперегнанного глицерина, 1,5 мл нитробензола в 25 мл концентрированной серной кислоты. Смесь нагревают на масляной бане в колбе с механической мешалкой, обратным холодильником и термометром при 135-145⁰С. Конец реакции определяют по отсутствию исходного (IX). По окончании выдержки содержимое колбы при размешивании выливают на 50 г толченого льда. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, хорошо отжимают и сушат. Выход 54,6% (от теоретического).

Выводы. Показана возможность прямого введения аминогруппы в ядро замещенных антрахинона при их взаимодействии с солями гидросиламина в щелочной среде, минуя стадию нитрования и последующего восстановления нитрогруппы. При этом образуются первичные амины с высокими выходами, что может быть использовано в промышленном масштабе.

Строение полученных аминов подтверждено превращением их в известные соединения. Оработана методика хроматографического разделения изомерных 3- и 4-аминоализаринов, образующихся в результате прямого аминирования ализарина гидросиламином в щелочной среде.

Л и т е р а т у р а

1. Кулигіна З.П. Використання гидросиламіну в синтезі пурпуру / Кулигіна З.П., Ісак О.Д. // Міжнародна науково-практична конференція «Розвиток наукових досліджень». - Полтава: ІнтерГрафік, 2012. – С. 60-62.
2. Ісак А.Д. Одностадійний синтез 2-амінохінізарина / Ісак О.Д., Науменко Е.А. // Міжнародна науково-практична конференція «Розвиток наукових досліджень». - Полтава: ІнтерГрафік, 2009. – С. 68-69.
3. Чупахин О.Н. Нуклеофильное замещение водорода в ароматических системах / Чупахин О.Н., Постовский И.Я. // Усп. химии. – 1976. – Т. 45. – С. 908-937.
4. Горелик М.В. Химия антрахинона и его замещенных / Горелик М.В. – М.: Химия, 1983. – 296 с.
5. Шигорин Д.Н. Природа водородной связи и ее влияние на колебательные и электронные спектры молекул / Шигорин Д.Н., Докунихин Н.С. // ЖФХ. – 1955. – Т. 29. – С. 1958-1973.
6. Шигорин Д.Н. Проявление автономии электронных группировок в спектрах люминесценции сложных молекул / Шигорин Д.Н., Докунихин Н.С., Щеглова Н.А. // Док. АН СССР. – 1961. – Т. 137. – С. 1416-1423.
7. Шигорин, Д.Н. Проявление водородных связей в колебательных и электронных спектрах аминозамещенных антрахинона / Шигорин, Д.Н., Докунихин Н.С. // Док. АН СССР. – 1955. – Т. 100. – С. 745-748.
8. Русских С.А. Аминирование оксиантрахинонов. Действие аминов на аналоги хинизарина – 1-амино-4-окси- и 1,4-диаминоантрахиноны / Русских С.А., Лоскутов В.А., Русских В.В. // ЖОХ. – 1974. – Т. 44. – С. 642-648.
9. Эфрос Л.С. Химия и технология промежуточных продуктов / Эфрос Л.С., Горелик М.В. – Л.: Химия, 1980. – 544 с.
10. Действие первичных и вторичных аминов на 1-окси- и 1,4-диоксиантрахиноны / Фокин Е.П., Русских В.В., Русских С.А., Мазур В.Г. // ЖПХ. – 1971. – Т. 44. – С. 2271-2275.
11. Фокин Е.П. Аминирование оксиантрахинонов. II. Реакция окисления и дезалкилирования лейкоаминооксиантрахинонов – первичных продуктов прямого аминирования оксиантрахинонов / Фокин Е.П., Русских В.В., Русских С.А. // Изв. СО АН СССР. – 1969. – В. 5, № 12. – С. 109-112.
12. D.Davies, M.G.Evans, W.C.Higginson // J. Chem. Soc.- 1951. – P. 2563.
13. Фокин Г.В. Механизм восстановления и гидросилирования антрахинон-2-сульфонатов в щелочных растворах / Фокин Г.В., Гуджиян Л.М.,

Блюменфельд Л.А. // Док. АН СССР. – 1970. – Т. 191. – С. 151-154.

14. Фомин Г.В. Идентификация методом спиновых ловушек гидросильных радикалов в реакциях фтор- и темнового гидросилирования антрахинон-сульфонатов / Фомин Г.В., Скурлатова С.И. // ЖФХ. – 1978. – Т. 52. – С. 628-630.
15. John O. Morley Studies on the Hydroxylation of Sodium 9,10-Dihydro-9,10-dioxoanthracene-1-sulphonates / John O. // J. Chem. Soc. Perk. II. – 1973. – P. 1626-1632.
16. Гордиенко Л.Л. Полярография производных антрахинона и спектры ЭПР их анион-радикалов / Гордиенко Л.Л., Дудова С.П. // Строение молекул и квантовая химия - К.: Наукова думка, 1970. – С.31-36.
17. Ісак О.Д. Лабораторний практикум з органічної хімії / Ісак О.Д., Потапенко Е.В. – Луганськ: Ноулідж, 2013. – 652 с.

R e f e r e n c e s

1. Kuligina Z.P. Viktorannja gidroksilaminu v sintezi purpurinu / Kuligina Z.P., Isak O.D. // Mizhnarodna naukovo-praktichna konferencija «Rozvitok naukovih doslidzen». - Poltava: InterGrafik, 2012. – S. 60-62.
2. Isak A.D. Odnostadijnyj sintez 2-aminohinizarina / Isak O.D., Naumenko E.A. // Mizhnarodna naukovo-praktichna konferencija «Rozvitok naukovih doslidzen». – Poltava: InterGrafik, 2009. – S. 68-69.
3. Chupahin O.N. Nukleofil'noe zameshhenie vodoroda v aromaticheskikh sistemah / Chupahin O.N., Postovskij I.Ja. // Usp. himii. – 1976. – Т. 45. – S. 908-937.
4. Gorelik M.V. Himija antrahinona i ego zameshennyh / Gorelik M.V. – М.: Himija, 1983. – 296 s.
5. Shigorin D.N. Priroda vodorodnoj svjazi i ee vlijanie na kolebatel'nye i jelektronnye spektry molekul / Shigorin D.N., Dokunihin N.S. // ZhFH. – 1955. – Т. 29. – S. 1958-1973.
6. Shigorin D.N. Projavlenie avtonomii jelektronnyh gruppirovok v spektrah ljuminescencii slozhnyh molekul / Shigorin D.N., Dokunihin N.S., Shheglova N.A. // Dok. AN SSSR. – 1961. – Т. 137. – S. 1416-1423.
7. Shigorin, D.N. Projavlenie vodorodnyh svjazej v kolebatel'nyh i jelektronnyh spektrah aminozameshennyh antrahinona / Shigorin, D.N., Dokunihin N.S. // Dok. AN SSSR. – 1955. – Т. 100. – S. 745-748.
8. Russkih S.A. Aminirovanie oksiantrahinonov. Dejstvie aminov na analogi hinizarina – 1-amino-4-oksi- i 1,4-diaminoantrahinony / Russkih S.A., Loskutov V.A., Russkih V.V. // ZhOH. – 1974. – Т. 44. – S. 642-648.
9. Jefros L.S. Himija i tehnologija promezhutochnykh produktov / Jefros L.S., Gorelik M.V. – L.: Himija, 1980. – 544 s.
10. Dejstvie pervichnyh i vtorichnyh aminov na 1-oksi- i 1,4-dioksiantrahinony / Fokin E.P., Russkih V.V., Russkih S.A., Mazur V.G. // ZhPH. – 1971. – Т. 44. – S. 2271-2275.
11. Fokin E.P. Aminirovanie oksiantrahinonov. II. Reakcija oksilenija i dezalkilirovanija lejkoaminooksianttrahinonov – pervichnyh produktov prjamoago aminirovanija oksiantrahinonov / Fokin E.P., Russkih V.V., Russkih S.A. // Izv. SO AN SSSR. – 1969. – V. 5, № 12. – S. 109-112.
12. D.Davies, M.G.Evans, W.C.Higginson // J. Chem. Soc.- 1951. – R. 2563.
13. Fokin G.V. Mehanizm vosstanovlenija i gidroksilirovanija antrahinon-2-sul'fonatov v shhelochnyh rastvorah / Fokin G.V., Gudzhijan L.M., Bljumenfel'd L.A. // Dok. AN SSSR. – 1970. – Т. 191. – S. 151-154.

14. Fomin G.V. Identifikacija metodom spinovih lovushek gidroksil'nyh radikalov v reakcijah fluor- i temnovogo gidroksilirovanija antrahinonsul'fonatov / Fomin G.V., Skurlatova S.I. // ZhFH. – 1978. – T. 52. – S. 628-630.
15. John O. Morley Studies on the Hydroxylation of Sodium 9,10-Dihydro-9,10-dioxoanthracene-1-sulphonates / John O. // J. Chem. Soc. Perkin II. – 1973. – R. 1626-1632.
16. Gordienko L.L. Poljarografija proizvodnyh antrahinona i spektry JePR ih anion-radikalov / Gordienko L.L., Dudova S.P. // Stroenie molekul i kvantovaja himija. – K.: Naukova dumka, 1970. – S.31-36.
17. Isak O.D. Laboratornij praktikum z organichnoї himii / Isak O.D., Potapenko E.V. – Lugans'k: Noulidzh, 2013. – 652 s.

Кулигіна З. П., Ісак О. Д. Пряме введення аміногрупи в ароматичне ядро. II. Дослідження реакції прямого амінування дигідроксилантрахінонів у лужному середовищі

Стаття присвячена прямому введенню первинної аміногрупи в гідроксипохідні антрахінона. Це виявилось можливим при використанні гідроксиламіна в якості амінуючого агента і проведенні реакції в слабо лужному середовищі. В якості субстратів використані алізарин та хінізарин. Будова отриманих амінів підтверджена перетворенням продуктів реакції у відомий пурпурин, а будова 3-аміноалізарина підтверджена перетворенням його у відоме похідне хіноліну в умовах реакції Скраупа. Запропоновано механізм прямого введення аміногрупи з використанням гідроксиламіна в лужному середовищі.

Ключові слова: алізарин, хінізарин, 3- і 4-аміноалізарин, 2-амінохінізарин, гідроксиламін, амінування, механізм.

Kulygina Z. P., Isak A. D. Direct introduction of amino groups into the aromatic nucleus. II. Study of the reaction of direct amination of dihydroxyanthraquinones in alkaline medium

The article is devoted to the direct introduction of a primary amino group in the hydroxyderivatives of anthraquinone. It has appeared possible due to the use of hydroxylamine as the aminating agent and carrying out the reaction in a weakly alkaline medium. Alizarin and quinizarin have been used as substrates. The structure of the obtained amines is confirmed by a conversion of the reaction products into a known purpurin, and the structure of the 3-aminoalizarin is confirmed by its conversion into a known quinoline derivative at the reaction conditions of Skraup. A mechanism for the direct introduction of the amino group with the using of hydroxylamine in an alkaline medium is proposed.

Key words: alizarin, quinizarin, 3- and 4-aminoalizarin, 2-aminoquinizarin, hydroxylamine, amination, mechanism.

Ісак Олександр Дем'янович – к.х.н., доцент кафедри загальнохімічних дисциплін, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне). Isak_ad@ukr.net

Кулигіна Зоя Павлівна – асистент кафедри загальнохімічних дисциплін, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне). zoechka14@gmail.com

Рецензент: Кондратов С. О. – д.х.н., професор

Стаття подан 02.10.2014

УДК 547.673.4

ФТАЛОЦИАНИНОВЫЕ ПИГМЕНТЫ

Степанян А. А., Бернашевский Н. В., Кулыгина З. П., Исак А. Д.

PHTHALOCYANINE PIGMENTS

Stepanian A. A., Bernashevsky N. V., Kulygina Z. P., Isak A. D.

В статье приведены основные пути развития химии фталоцианинов. Выборочно рассмотрены основные типы фталоцианинов, для которых приведены УФ-спектры. Приведена предполагаемая технологическая схема производства фталоцианина меди.

Ключевые слова: фталевый ангидрид, фталоцианины, фталоцианиновые пигменты, мочевины, пурины, комплексные соединения, реакционная способность.

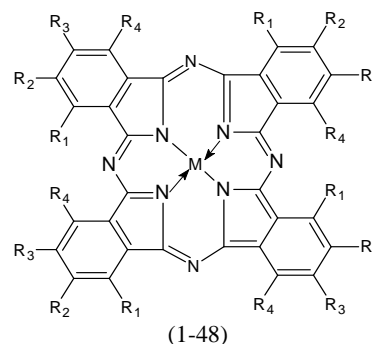
Введение. Фталоцианины и особенно их комплексные соединения в последние годы привлекают все большее внимание многих исследователей, благодаря ярко выраженным электрохромным и полупроводниковым свойствам, а также уникальным спектральным характеристикам, открывающим новые области их применения. Несмотря на достаточно большой объем работ в области металлокомплексов фталоцианинов, многие аспекты этого класса соединений недостаточно достоверны и часто противоречивы. Поэтому важной задачей является направленный синтез новых симметрично замещенных соединений, изучение их свойств с целью установления связи «структура-свойство», а также усовершенствование технологии синтеза.

Фталоцианиновые пигменты универсальны, обладают высокой химической стойкостью, свето- и термостойкостью, красивыми и чистыми оттенками, что делает их важнейшей группой органических пигментов, пригодных для окрашивания любых полимерных материалов. Исключительная стойкость и относительно низкая стоимость обеспечивают им широкое применение и тенденцию к вытеснению других синих и зеленых пигментов. Фталоцианиновые красители используют также в различных областях техники: в качестве просветляющих красителей в пассивных лазерных затворах, в системах записи информации и т.д.

Важное значение для использования фталоцианиновых красителей имеет их полиморфизм. Так, например для фталоцианида меди известны α -, β - и γ -модификации, существенно различающиеся по цвету и устойчивости в органических растворителях.

При синтезе металлофталоцианинов любым способом образуется β -модификация, легко переходящая в неустойчивую α -модификацию при осаждении металлофталоцианина водой из раствора в концентрированной H_2SO_4 или при его возгонке в вакууме при температуре ниже $200^\circ C$. При действии органических растворителей или при нагревании выше $200^\circ C$ неустойчивая α -модификация снова переходит в β -модификацию. При наличии хотя бы в небольшой части молекул медьфталоцианина атома хлора в положении 4, что может быть достигнуто частичным хлорированием или при добавлении к нехлорированному медьфталоцианину небольшого количества моноклорзамещенного, α -модификация становится устойчивой к органическим растворителям. При размещивании металлофталоцианина в разбавленной серной кислоте (концентрации ниже 60 %) получается γ -модификация.

Поскольку в комплексообразовании с металлами участвуют своими неподеленными парами электронов два атома азота макроцикла, комплексообразование сопровождается изменением цвета. В случае фталоцианина цвет красителя изменяется от красновато-голубого до зеленого в зависимости от природы комплексообразователя (платина, железо, кобальт, свинец, серебро, никель, цинк, медь, алюминий, бериллий, хром, церий, стронций, магний) В общем виде строение фталоцианинов можно представить формулой:



Часть известных и синтезированных изомерных фталоцианинов строения 1-48 приведена в таблице 1, где указаны значения комплексообразователя, заместителей и их положения в молекуле фталоцианина.

Вследствие сложности сопряженной системы и глубокого цвета самого фталоцианина резкого изменения цвета при комплексообразовании не происходит. Как тетразапорфин и фталоцианин, так и их комплексы имеют сложные кривые поглощения с несколькими максимумами в видимой части спектра.

Таблица 1

Фталоцианины металлов и их свойства

Соединение	Т.пл., °C	Металл (М)	Заместитель и его положение				УФ-спектры λ_{\max} (лге)	Литература
			R ₁	R ₂	R ₃	R ₄		
1		2Li	H	H	H	H	658	
2	> 300	2Na	H	H	H	H	649, 721	
3		Mg	H	H	H	H	668	
4		AlCl	H	H	H	H	642	
5	> 300	AlCl	SPh	H	H	H	759	
6	210 ⁰	AlCl	H	SPh	H	H	725	
7		AlCl	OPh	H	H	H	701	
8		AlCl	H	OPh	H	H	724, 755	
9		AlOSiEt ₃	OBu	OBu	OBu	OBu	766	
10	> 300	MeSiCl	H	H	H	H	695	
11		SiCl ₂	H	H	H	H	702	
12	> 300	SiCl ₂	H	t-Bu	H	H	301*	
13	175-177 ⁰	Si[OSi(C ₆ H ₁₃) ₃] ₂	H	H	H	H	669	
14		TiO	H	H	H	H	692	16
15		VO	H	OPh	H	H	710	
16	> 300	VO	H	t-Bu	H	H	808	
17		VO	NMe ₂	H	t-Bu	H	810	
18		VO	H	H	Ph	H	846	
19		Mn	H	H	H	H	661	16
20		MnCl	H	H	H	H	726	
21		Fe	H	H	H	H	657	11
22	> 300	Fe	Cl	Cl	Cl	Cl	681	
23		Co	H	H	H	H	677, 716	11, 14
24	> 300	Co	F	F	F	F	678	12
25		Ni	H	H	H	H	670	13, 14
26	288-293	Ni	OBu	OBu	OBu	OBu	743	
27		Ni	H	SO ₃ H	H	H	657	16
28		Ni	H	OPh	H	H	678	17
29		N	OC ₆ H ₄ C(Me) ₂ Ph	H	H	H	670	
30		Cu	H	H	H	H	694	10,12,
31	> 300	Cu	F	F	F	F	689	
32	> 300	Cu	H	t-Bu	H	H	672	14, 15
33	184-187	Cu	OBu	OBu	OBu	OBu	740	
34		Cu	NMe ₂	H	t-Bu	H	768	
35	> 300	Cu	H	SO ₃ Na	H	H	667	17
36	> 300	Cu	OC ₆ H ₄ C(Me) ₂ Ph	H	H	H	681	
37		Cu	SO ₂ N(CH ₂) ₃ NMe ₂	H	H	H	606	16
38		Zn	H	H	H	H	701	14
39	> 300	Zn	H	t-Bu	H	H	677	14, 15
40	185 ⁰ (разл)	Zn	OBu	OBu	OBu	OBu	736	17
41	> 300	Zn	F	F	F	F	686	
42	270 ⁰ (разл)	Zn	H	SPh	H	H	692	
43		GaCl	H	H	H	H	694	
44	> 300	GaOH	H	H	H	H	695	
45		Sn	H	H	H	H	695	16
46		SnCl ₂	H	H	H	H	703	
47		Pb	H	H	H	H	698	16
48	255 ⁰	Pb	OC ₆ H ₄ C(Me) ₂ Ph	H	H	H	713	

Многие фталоцианины металлов используются как фталоцианиновые красители, полупроводники и фотопроводники в электрофотографии и при создании солнечных элементов (батарей). Фталоцианины являются также эффективными катализаторами сероочистки (комплексы с Fe, Co, Mn и др.) окисления органических соединений, некоторых электрохимических процессов – восстановления O₂ и CO₂, окисления SO₂ и ряда фотохимических процессов (например преобразование солнечной энергии) с помощью молекулярных фотокаталитических систем. Фталоцианины сетчатой структуры - основа термостойких полиэфирных и полиамидных материалов. Водорастворимые производные фталоцианинов, способные селективно накапливаться в опухолях, применяют в медицине для фотодиагностики и фототерапии раковых заболеваний.

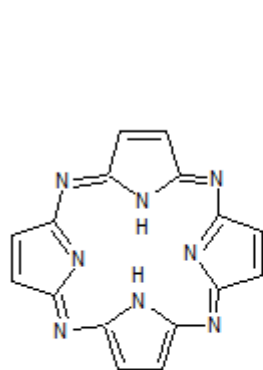
Фталоцианиновые пигменты применяются в лакокрасочной промышленности; в производстве красок для полиграфической печати (флексографическая, глубокая, высокая, трафаретная, офсетная); для товаров бытовой химии; для производства эмалей; для краски резины, бумаги, пластмасс, химических волокон в массе, линолеума; изготовления паст для текстильной печати; для производства карандашей и художественных красок; крашения изделий из искусственных кож; в строительстве для окрашивания декоративных бетонных плит и т.д.

В разных странах фталоцианиновые пигменты разрешены для применения в производстве пищевых продуктов, игрушках и потребительских товарах.

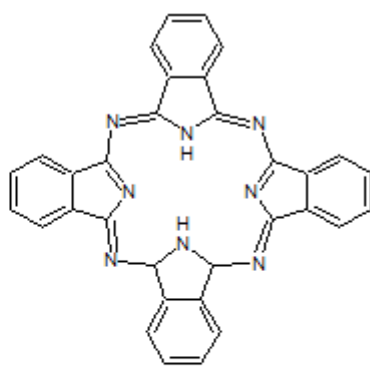
Фталоцианиновые красители были открыты в начале XX в. и приобрели за это время большое значение, особенно в качестве пигментов. Большой

успех фталоцианинов на рынке обусловлен тремя факторами. Во-первых, красивым ярким цветом от голубого до зеленого при высокой красящей силе; во-вторых – исключительной химической стабильностью (фталоцианин меди, например, сублимируется без разложения при 580⁰С и растворяется в концентрированной серной кислоте без разложения, что лежит в основе метода очистки); в-третьих исключительной светопрочностью. Такое сочетание достоинств для других красителей почти недостижимо. Для сравнения, например природные вещества хлорофилл и гемин представляют собой соединения, легко разлагающиеся на свету, при нагревании и воздействии мягких химических реагентов.

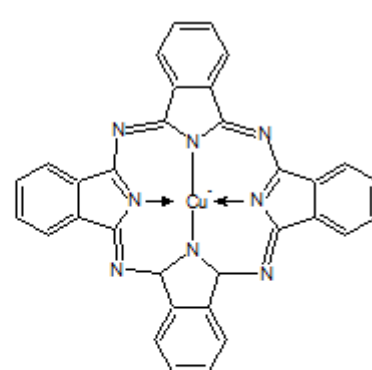
По своему строению фталоцианиновые красители близки к природным пигментам, таким как порфирины, и подобно им могут образовывать комплексы с металлами. Фталоцианины – тетрабензо-порфирины (1), высшие гетероциклические соединения, состоящие из изоиндольных бенз[с]пиррольных колец (2), соединённые между собой через sp²-гибридизованный атом азота, структурно родственны порфиринам. В молекулах фталоцианиновых красителей хромофорная система состоит из четырех остатков пиррола, которые вместе со связующими их четырьмя атомами азота образуют шестнадцатичленный гетероцикл («макроцикл») – тетрапорфиновое (порфиразиновое) кольцо из чередующихся атомов углерода и азота. Комплексы фталоцианинов с переходными металлами используются в качестве красителей и пигментов. Наиболее стабильны комплексы с переходными металлами, особенно с медью, поэтому важнейшим из фталоцианиновых красителей является фталоцианин меди (3).



1
Тетрапорфирин
(порфирин)

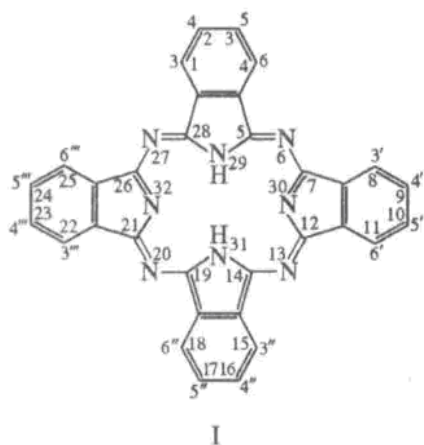


2
Тетрабензтетрапорфирин
(тетрабензпорфирин,
Фталоцианин)
Пигмент зеленовато-голубой
фталоцианиновый)



3
Фталоцианин меди
(медьфталоцианин,
Пигмент голубой
фталоцианиновый)

Для обозначения положения заместителей в фталоцианиновом ядре принято следующее обозначение положений:



Тетразапорфин и его тетрабензпроизводное являются типичными ароматическими соединениями: молекулы их плоские и число π -электронов в сопряженной системе отвечает правилу Хюккеля ($4n+2$) [1,2]. Молекула тетразапорфина содержит 22 π -электрона, 11 двойных связей и 2 пары «неподеленных» электронов иминных атомов азота, т.е. всего 26 «ароматических» электронов ($4 \times 6 + 2$). В молекуле фталоцианина – 38 π -электронов, 19 двойных связей и 2 пары электронов иминных атомов азота, т.е. всего 42 «ароматических» электрона ($4 \times 10 + 2$). Ароматический характер подтверждается, в частности, выравненностью связей в молекуле фталоцианина: длина всех 16 связей C—N в микроцикле 0,134 нм, всех 8 связей C—C между микроциклом и бензольными остатками 0,149 нм и всех связей в бензольных ядрах 0,149 нм.

На рис. 1 показано распределение электронной плотности в молекуле фталоцианина, полученное на основании данных рентгеноструктурного анализа.

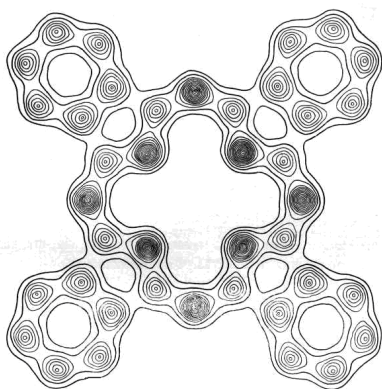


Рис. 1. Распределение электронной плотности в молекуле фталоцианина

Линии соединяют места с равной электронной плотностью. Густые скопления линий – места повышенной электронной плотности

Это распределение также говорит о полной эквивалентности четырех изоиндольных остатков. Отчетливо видны π -электронные системы внутреннего (с участием пиррольных остатков и внешних атомов азота) и внешнего (с участием бензольных остатков) макроциклов, образующих в совокупности единую π -электронную систему молекулы [3]. Вследствие ее сложности (42 π -электрона) фталоцианин имеет глубокий цвет – голубой (длинноволновая λ_{\max} 703 нм).

Впервые структуру фталоцианиновых пигментов установил английский химик Р. Линстед, работавший по заданию концерна ICI (Imperial Chemical Industries). Целенаправленный синтез фталоцианина меди был осуществлен им же нагреванием динитрила фталевого кислоты с порошком меди.

Важное значение для использования фталоцианиновых красителей имеет их полиморфизм: так, например, для (3) известны α -, β - и γ -модификации, существенно различающиеся по цвету и устойчивости в органических растворителях. Их получают нагреванием смеси фталевого ангидрида, мочевины и CuCl в органических растворителях (трихлорбензол, нитробензол, некоторые фракции нефти) при 200°C и выше либо в расплаве (так называемое сухое запекание) в присутствии катализатора [(NH₄)₂MoO₄ или As₂S₅]. Существует и другой метод синтеза – взаимодействие фталодинитрила с CuCl при 260-300°C в среде тех же растворителей или запеканием реагентов; эта реакция протекает легко и с высоким выходом, однако в мировой практике более распространен первый метод из-за доступности сырья.

Атомы водорода –NH-групп в молекулах тетразапорфина (2) и фталоцианина способны замещаться катионами металлов, например при нагревании с металлом или его солью в высококипящем органическом растворителе. Но поскольку атомы азота пиррольных колец в молекулах тетразапорфина и фталоцианина пространственно сближены, то возможно не только простое солеобразование, но и комплексообразования. С катионами K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Ba²⁺ и Cd²⁺ фталоцианин образует соли, не растворимые в органических растворителях; они не возгоняются, а при действии кислот распадаются с образованием свободного («безметалльного») фталоцианина. С катионами большинства остальных металлов образуются типичные внутрикомплексные соединения, возгоняющиеся в вакууме без разложения, устойчивые к действию кислот, слаборастворимые в высококипящих органических растворителях (например в хинолине).

Фталоцианины – порошки или кристаллы различных оттенков синего или голубого цвета. При нагревании в вакууме до 350-400°C они возгоняются. Растворимы в концентрированной H₂SO₄, труднорастворимы при нагревании в

высококипящих органических растворителях (хлорнафталин, хинолин, трихлорбензол, нитробензол и т. п.), нерастворимы в воде. Наличие в бензольных кольцах фталоцианинов объемистых заместителей, например *трет*-бутильных, триметилсилильных, мезитильных, существенно повышает растворимость фталоцианинов в органических растворителях, что облегчает изучение их свойств в растворах.

Электронные спектры поглощения фталоцианинов в 1-хлорнафталине, нм (lgε): для собственно фталоцианина – 698 (5,21), 665 (5,18), 638 (4,62), 602 (4,43), 350 (4,74); для фталоцианина меди – 678 (5,34), 648 (4,51), 611 (4,26), 350 (4,76).

Введение в бензольные кольца электронодонорных заместителей приводит к bathochromному смещению длинноволновой полосы на ~ 100 нм. У симметричных линейноаннелированных нафталиновых аналогов фталоцианинов – 750-855 нм (в зависимости от центрального атома металла).



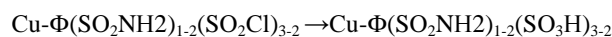
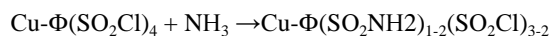
Фталоцианины обладают свойствами ароматических соединений. Вступают в некоторые реакции электрофильного замещения – галогенирование, сульфирование, нитрование, хлорметилирование. Хлорирование фталоцианина меди в жестких условиях, например, в расплаве $AlCl_3$ и $NaCl$ или в смеси $SOCl_2$ и $AlCl_3$ (180°C, 20 ч), – промышленный способ получения пигмента зеленого фталоцианинового, содержащего до 15-16 атомов хлора, сульфирование – способ получения водорастворимых сульфокислот (от моно- до тетрасульфопроизводных).

При сульфировании медьфталоцианина (Cu-Ф) 25%-ным олеумом образуется дисульфокислота (положение сульфогрупп не установлено), натриевая соль которой $[Cu-Ф(SO_3Na)_2]$; Ф-остаток фталоцианина] выпускается под названием Прямой бирюзовый светопрочный. Краситель применяется для крашении хлопка, вязкого волокна, полушерсти и шелка, а также для изготовления Лака бирюзового (бариевая соль, осажденная на гидроксиде алюминия), который используется в производстве обоев, полиграфической и бумажной промышленности.

При взаимодействии медьфталоцианина с хлорсульфоновой кислотой в присутствии

Фталоцианины образуют комплексы почти со всеми металлами периодической системы. При этом гетероцикл является экваториальным лигандом, а другие, связанные с атомом металла, лиганды располагаются перпендикулярно плоскости цикла (занимают *транс*-аксиальные положения). Sn, Ce, Hf, Zr и некоторые другие металлы способны также к образованию комплексов типа $ФцMX_2$, где Фц – фталоцианин, X = Hal, OAc и другие, и двухядерных сэндвичевых комплексов типа $Фц_2MIV$. Прочность связи M-X зависит от природы металла, в частности, от величины его ионного радиуса. Среди комплексов интересны также дифта-лоцианины (II), содержащие в макрокольце неспаренный электрон и являющиеся стабильными свободными радикалами. Ионы B^{3+} способны к образованию тридентатного аналога фталоцианинового комплекса с осью симметрии 3-го порядка (III), а UO^{+2} – пентадентатного аналога с осью 5-го порядка (IV).

тионилхлорида образуется тетрасульфонил-хлорид $Cu-Ф(SO_2Cl)_4$, который является исходным продуктом для получения ряда красителей. Например, обработка полученного тетрасульфонилхлорида аммиаком приводит к получению смеси моно- и дисульфонамидов; оставшиеся сульфонилхлоридные группы гидролизуют до сульфогрупп. При этом получается смесь красителей, выпускаемая под названием Прямой бирюзовый светопрочный К; образующий окраски более чистого оттенка и более светостойкие, чем Прямой бирюзовый светопрочный.



Самый дешевый фталоцианиновый краситель – Пигмент голубой фталоцианиновый – получают из фталевого ангидрида, мочевины и $CuCl$ методом запекания; в качестве катализатора при этом обычно используют борную кислоту.

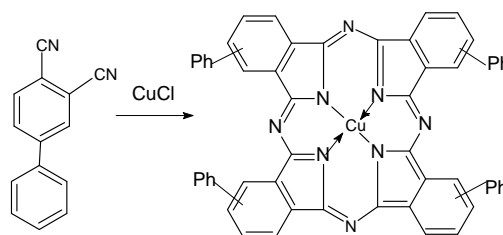
Вместо фталевого ангидрида, подобрав соответствующий катализатор, можно применять оксилон, который, окисляясь во фталевый ангидрид, сразу реагирует с аммиаком с образованием фталодинитрила. Из-за токсичности и высокой

стоимости фталодинитрила фталоцианины часто предпочитают получать непосредственно из фталевого ангидрида. При этом, несмотря на то, что при проведении реакции в среде растворителя (трихлорбензол) процесс протекает более гладко и продукт получается лучшего качества, нередко предпочитают обходиться без растворителя (методом затекания), т. к. при нагревании трихлорбензола в условиях реакции могут образовываться токсичные продукты.

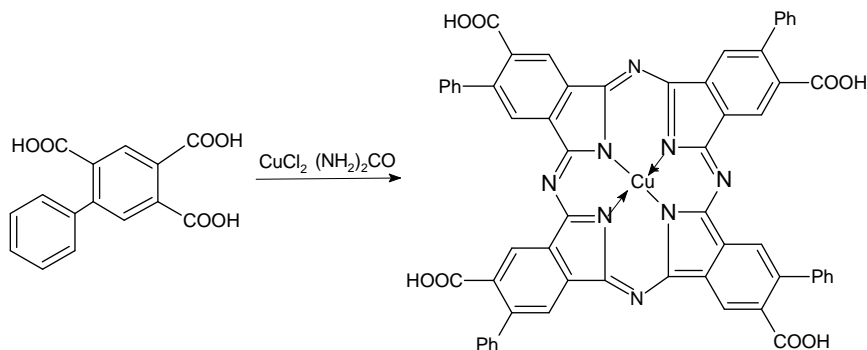
Частичным хлорированием медьфталоцианина, полученного из фталевого ангидрида или добавлением к нему монохлорсодержащего медьфталоцианина, можно получить исходные продукты для производства пигментов в устойчивой α -модификации. Исчерпывающим хлорированием медьфталоцианина в расплаве хлоридов алюминия и натрия или тионилхлорида и хлорида алюминия с последующим пересаживанием продукта хлорирования из 100%-ной серой кислоты получают соответственно Пигмент зеленый фталоцианиновый и Пигмент ярко-зеленый фталоцианиновый. В обоих случаях в молекулу вступают от 14 до 16 атомов хлора. Зеленые фталоцианиновые пигменты по химической устойчивости и устойчивости окрасок несколько уступают голубым (влияние большого числа атомов хлора), но, тем не менее, являются самыми ценными зелеными пигментами для

полиграфии, лакокрасочной промышленности, крашения пластических масс и резиновых изделий.

Практический интерес в качестве пигментов представляют арилированные фталоцианины, т.к. в отличие от хлорсодержащих красителей, таких, как Пигмент зеленый фталоцианиновый, они устойчивы к действию щелочей при нагревании. Представителем ацилированных фталоцианинов является Гелиоген зеленый П, получаемый нагреванием 3,4-дицианодифенила с CuCl . При этом образуется смесь изомеров $\text{Cu-}\Phi(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, различающихся положением фенильных остатков.



Особую ценность имеют прямые красители, полученные на основе арилированных фталоцианинов. Исключительно светопрозрачный прямой краситель Сириус ярко-зеленый ФФГЛ получают нагреванием дифенилтрикарбонной-2,3,5 кислоты с мочевиной и CuCl_2 .



Практический интерес в качестве пигментов представляют арилированные фталоцианины, т. к. в отличие от хлорсодержащих красителей, таких, как Пигмент зеленый фталоцианиновый, они устойчивы к действию щелочей при нагревании. Представителем арилированных фталоцианинов является Гелиоген зеленый П, получаемый нагреванием 3,4-дицианодифенила с CuCl . При этом образуется смесь изомеров $\text{Cu-}\Phi(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, различающихся положением фенильных остатков.

Фталоцианины были получены из металлов всех групп периодической системы. Ниже приводится их перечень по группам: группа I – Li, Na, K, Cu, Ag; группа II – Be, Mg, Ca, Ba, Zn, Cd, Hg; группа III – Al; группа IV – Sn, Pb; группа V – V, Sb; группа VI – Cr, Mo; группа VII – Mn; группа VIII – Fe, Co, Ni, Pd, Pt.

Фталоцианины металлов бывают разного цвета: от красновато-голубого до зеленого. Медное соединение имеет наиболее красный оттенок; по усилению зеленого оттенка фталоцианины располагаются в следующий ряд: фталоцианин никеля, кобальта, фталоцианин, не содержащий металла, фталоцианин цинка, алюминия, бериллия, олова и свинца.

Нафталоцианин магния является интересным веществом, хорошо растворяющимся в холодном эфире.

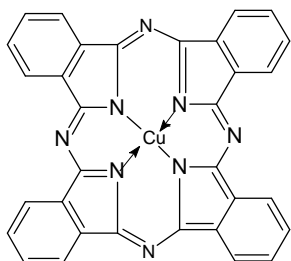
Собственно фталоцианин обладает амфотерными свойствами. Действие сильных оснований приводит к депротонированию атомов N с образованием симметричного дианиона, действие сильных кислот – к протонированию мезо-атомов N вплоть до тетрапротонирования в случае сильных кислот (концентрированная H_2SO_4 , хлорсульфо-

новая кислота, сверхкислоты на основе кислот Льюиса).

Характерное свойство фталоцианинов – склонность к окислительно-восстановительным реакциям. При химическом или электрохимическом восстановлении фталоцианины превращаются сначала в анион-радикал, затем в дианион и полианионы; при химическом или электрохимическом окислении – в катион-радикал, затем дикатион. Сильные окислители [концентрированная HNO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, соли Ce(IV)] разрушают макрокольцо фталоцианинов вплоть до образования фталимида. В случае фталоцианинов некоторых переходных металлов (Co , Mn и др.) окислительно-восстановительные реакции могут происходить также с участием центрального атома металла.

Из пигмента голубого фталоцианинового получают другие фталоцианиновые красители. Например при его хлорировании образуется прочный и яркий пигмент зеленый фталоцианиновый, содержащий около 14 атомов хлора. При сульфировании олеумом пигмент голубой фталоцианиновый присоединяет две сульфогруппы SO_3H с образованием растворимого в воде красителя прямого бирюзового светопрочного, применяемого для окраски хлопка, натурального и вискозного шелка.

Наибольшее значение имеет фталоцианин меди (Пигмент голубой фталоцианиновый). Структурная формула фталоцианина меди:



Применение фталоцианиновых пигментов.

На основе фталоцианина меди могут быть получены различные фтало-цианиновые красители. Так, при его сульфировании (25%-ный олеум, 50°C) образуется дисульфокислота, динатриевая соль которая называется «прямой бирюзовый светопрочный»; используется в качестве прямого красителя для хлопка, вискозы, полушерсти и шелка; бариевая соль, осажденная на Al_2O_3 , – в качестве бирюзового пигмента в производстве обоев, в полиграфической и бумажной промышленности [4, с. 530; 5].

Кроме того, фталоцианины используются в качестве катализаторов в ряде химических синтезов, а также в различных областях техники: в качестве просветляющих красителей в пассивных лазерных затворах, в системах записи информации и др.

Многие фталоцианины металлов используются как фталоцианиновые красители, полупроводники и фотопроводники в электрофотографии и при

создании солнечных элементов (батарей). Фталоцианины являются также эффективными катализаторами сероочистки (комплексы с Fe , Co , Mn и др.), окисления органических соединений, некоторых электрохимических процессов – восстановления O_2 и CO_2 , окисления SO_2 и ряда фотохимических процессов (например, преобразование солнечной энергии) с помощью молекулярных фотокаталитических систем. Фталоцианин сетчатой структуры – основа термостойких полиэфирных и полиимидных материалов. Водорастворимые производные фталоцианина, способные селективно накапливаться в опухолях, применяют в медицине для фотодиагностики и фототерапии раковых заболеваний.

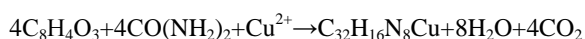
Проблемы производства фталоцианина меди. Сегодня во всем мире фталоцианиновые пигменты производят 35 стран, среди которых лидером является Германия (фирма BASF).

Технически наиболее важные два метода синтеза фталоцианина меди:

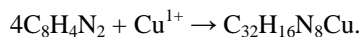
- 1) из фталевого ангидрида, карбамида и соли меди;
- 2) из фталодинитрила и соли меди.

1. Синтез из фталевого ангидрида. В процессе с мочевиной и растворителем фталевый ангидрид (373 кг), мочевины (600 кг), однохлористую медь (70 кг) и пятиокись мышьяка (10 кг) нагревают в трихлорбензоле до 160°C в реакторе с мешалкой [6]. Учитывая неустойчивость мочевины при повышенной температуре, ее в производстве применяют в большем количестве, чем это необходимо по уравнению реакции. Экономично также брать небольшой избыток хлорида меди. Синтез проводят в высококипящих органических растворителях – трихлорбензол, нитробензол или запеканием смеси сухих веществ. Как правило, в присутствии органических растворителей пигмент получается более чистым. Для повышения выхода фталоцианина меди в реакционную массу вводят катализаторы – пятиокись мышьяка, борную кислоту, молибдат аммония и другие.

Когда бурная реакция утихнет, смесь нагревают при 200°C в течение пяти часов, непрерывно отгоняя трихлорбензол. Затем остаток разбавляют горячим трихлорбензолом, фильтруют и промывают трихлорбензолом. Пасту высушивают, промывают ее перемешиванием с разбавленной соляной кислотой при 96°C в течение одного часа, фильтруют, промывают и сушат. Выход 343 кг.



2. Синтез из фталодинитрила.



При исчерпывающем хлорировании фталоцианина меди в смеси расплавленных хлорида алюминия и хлорида натрия при $180\text{--}190^\circ\text{C}$ получают Пигмент зеленый фталоцианиновый. При

сульфировани фталоцианина меди восьмикратным количеством 25%-ного олеума при температуре 45-60⁰С получают Прямой бирюзовый светопрочный, содержащий в молекуле две сульфогруппы с неустановленным положением. С хлорсульфоновой кислотой в присутствии с тионилхлоридом при 130-140⁰С образуется сульфохлорид фталоцианина меди, содержащий три и четыре сульфохлоридные группы.

Введение в бензолные кольца молекул фталоцианинов разветвленных алкильных остатков, в частности *трет*-бутильных групп: (СН₃)₃С, делает кристаллическую структуру красителей рыхлой, т. е. ослабляет силы межмолекулярного взаимодействия между отдельными молекулами в кристаллах. Такие красители растворимы в органических растворителях, что расширяет возможности их практического использования. В частности, они пригодны для изготовления высококачественных паст для шариковых ручек.

Кубовые фталоцианиновые красители. Фталоцианиновые красители могут использоваться в качестве кубовых. При восстановлении их дитионитом натрия в щелочной среде образуются лейкосоединения, обладающие хорошим сродством к целлюлозным волокнам (мощная π-электронная система, атомы азота, способные участвовать в образовании водородных связей). Чтобы лейкосоединение легче переходило в раствор, в молекулу фталоцианина часто вводят одну сульфогруппу.

Исключительный интерес представляет моносulfоокислота кобальт-фталоцианина. Она нерастворима в воде, т. к. одной сульфогруппы недостаточно, чтобы сообщить растворимость соединению с такой большой молекулярной массой. Но сульфогруппа облегчает переход в раствор лейкосоединения. Не исключено, что в процессе восстановления красителя в лейкосоединение и в процессе крашения происходит десульфирование красителя, т. е. краситель, образующийся на волокне после окисления лейкосоединения, не содержит сульфогруппы.

Предлагаемая технология получения фталоцианина меди. Потребность рынка Украины в пигментах на основе фталоцианина меди трудно установить. Однако известно, что практически все изделия, окрашенные в синий или голубой цвет, используют в своей основе фталоцианиновые пигменты. Особенно в больших количествах фталоцианин меди используется в лакокрасочной и полиграфической промышленности.

Процесс производства фталоцианина меди осуществляется в два этапа: 1) производство технического плава фталоцианина меди и 2) получение выпускной (потребительской) формы пигмента.

Для реализации проекта нами разработана оригинальная конструкция реактора транспортного типа. Аналогов такой конструкции реактора

неизвестно. Достоинством разработанной конструкции реактора является возможность осуществления технологического процесса в непрерывном режиме; простота изготовления реактора из стандартных материалов; легкость обслуживания технологического процесса. Стоимость изготовления полупромышленной установки по предварительным оценкам не превышает стоимости химического реактора вместимостью 1,5 м³.

Следует отметить, что синтез фталоцианина меди в настоящее время технически не столь сложная проблема в сравнении с проблемой получения выпускной формы пигмента (товарной продукции). Предлагаемая технология предусматривает использование процесса пластического размола технического плава фталоцианина меди в смесителях тяжелого типа, например в смесителях фирмы Werner-Pfleiderer. Упрощенная технологическая схема производства фталоцианина меди показана на рис. 2.

Процесс получения товарной продукции протекает в смесителе тяжелого типа (5). Технический плав из приемника (4) загружается в смеситель. Туда же добавляют серную кислоту и другие материалы. Смешение производят в течение нескольких часов при температуре в диапазоне 50 – 60 °С. Продукт обработки в смесителе выгружают в аппарат (6), смешивают с водой, фильтруют на фильтр-прессе (7) и далее используют по назначению.

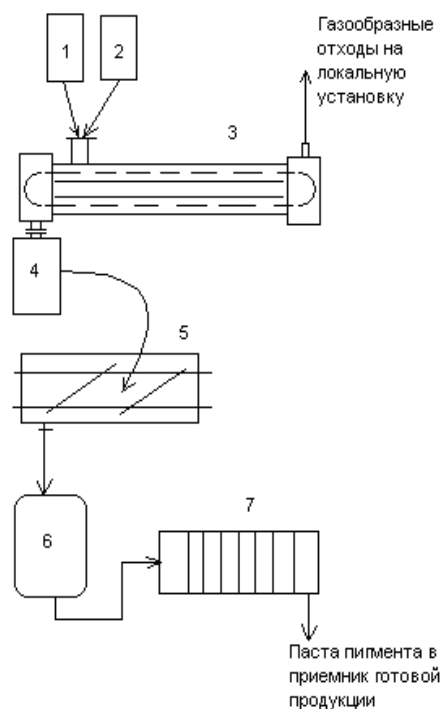


Рис. 2. Схема производства Cu-ФЦ

1 – плавитель фталового ангидрида; 2 – плавитель карбамида; 3 – реактор для синтеза фталоцианина меди; 4 – приемник технического плава фталоцианина меди; 5 – смеситель типа Werner-Pfleiderer; 6 – суспензатор; 7 – фильтр-пресс

По известным технологиям выпускную форму Cu-ФЦ получают переосаждением из раствора в концентрированной серной кислоте. При этом после обработки раствора водой выделяются тонкодисперсные кристаллы Cu-ФЦ, которые затем фильтруют и направляют на приготовление выпускной формы. Получаемый пигмент соответствует альфа-форме кристаллов, которая, несмотря на отличные колористические характеристики, обладает рядом недостатков: нестабильностью и склонностью к флокуляции.

Из-за нестабильности альфа-форма кристаллов в присутствии органических растворителей переходит в более устойчивую бета-форму, что сопровождается ростом размера кристаллов и, соответственно, снижением интенсивности окрашивания [4, с. 245; 5]. Флокуляция приводит к ослаблению интенсивности цвета и блеска на покрытии или бумаге, плохим реологическим свойствам, а также к разрушению пигмента в лаках с белыми пигментами. Кроме того, процесс переосаждения из раствора требует значительного расхода серной кислоты (100 кг на 1 кг пигмента) и сопровождается образованием большого количества отработанной серной кислоты – на 1 т Cu-ФЦ образуется примерно 100 тонн отработанной 40%-й серной кислоты [3]

Предлагаемый авторами проекта способ позволяет получать тонкодисперсную β-модификацию пигмента, которая лишена указанных недостатков. Так, примерно в 100 раз снижается количество сточных вод (преимущественно 40%-й

раствор серной кислоты). Улучшаются реологические и колористические характеристики товарной продукции. Вследствие этого возможно расширение потенциального круга потребителей.

Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны в производстве фталоцианинов приведены в табл. 2 [9].

Расходные нормы сырья на получение 1 т пигмента голубого фталоцианинового приведены в таблице 3 (выход чистого пигмента составляет 80,1%).

Энергозатраты: расход электроэнергии – 257 кВт/т.

Указанные нормы расхода сырьевых и энергетических ресурсов получены из результатов модельных экспериментов, осуществленных в лабораторных условиях. Материалы по этим экспериментам опубликованы в работах [8-10].

Отходы производства. Оценка количества образующихся отходов, которые переходят в сточные воды, в пересчете на 1 т готового продукта:

Карбонат аммония	- 597,3 кг
Сульфат аммония	- 338,1 кг
Фильтрат с промывными водами	- 4569,1 кг
Возвратные отходы, получаемые кристаллизацией из фильтрата	- 1060,6 кг

Все отходы, содержащиеся в сточных водах, практически безвредны.

Таблица 2

Санитарные нормы некоторых вредных веществ, применяемых в производстве фталоцианина меди

Наименование вещества	Величина ПДК, мг/м ³	Преимущественное агрегатное состояние в условиях производства	Класс опасности
Красители органические фталоцианиновые	0,1	пыль	III
Фталевый ангидрид	0,1	пары, аэрозоль	II
Карбамид	10	пыль	III
Серная кислота	0,3	пары	II
Аммиак	0,2	пары	IV

Таблица 3

Нормы расхода сырья для производства 1 т фталоцианина меди

Наименование сырья	Норма расхода, кг/т	Цена 1 т сырья, долл.	Сумма затрат, долл./т продукта
• Фталевый ангидрид	1284,7	1190	1528,79
• Карбамид (мочевина)	1388,9	143,5	199,31
• Сульфат меди (CuSO ₄ ·5H ₂ O)	542,53	652,2	353,84
• Серная кислота (техническая)	1000,0	31,3	31,30
• Уксусная кислота	500,0	100	50,00
ИТОГО:	4716,13	-	2163,24

Л и т е р а т у р а

1. Walter Hüchel. Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie/ Walter Hüchel. – Leipzig, 1957. – Band 2. – 912 p.
2. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. / Ингольд К.; пер. с англ. под ред. И.П. Белецкой. – М.: Мир, 1973. – 168 с.
3. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей / Степанов Б.И. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
4. Гордон П. Органическая химия красителей / Гордон П., Грегори П.; – М.: Мир, 1987. – 344 с.
5. Венкатараман К. Химия синтетических красителей / Венкатараман К.; пер. с англ. под ред. Н.С. Вульфсона – Л.: ГХИ. – 1957. – Т. 2. – С. 1278-1304.
6. А. с. 472958 СССР, МКІ³ С 09b 47/04. Способ получения фталоцианина меди / Степанян А.А., Плакидин В.Л., Буханько А.И. – 1847481/23-4; заявл. 16.11.72; опубл. 10.09.75, Бюл. № 21
7. А. с. 438672 СССР МКІ³ С 09b 47/08. Способ получения тонкодисперсной бета-модификации фталоцианина меди / Степанян А.А., Плакидин В.Л., Пилушенко В.В., Буханько А.И. – № 1828215/23-4; заявл. 12.09.72; опубл. 13.01.75, Бюл. № 29.
8. Исследования по синтезу фталоцианина меди / Степанян А.А., Бернашевский Н.В., Тюпало Н.Ф., Заика Р.Г. // Тезисы докл. XVII Украинской конференции по органической химии. – Харьков, 1995. – С. 712.
9. ГОСТ 12.1.00588. Межгосударственный стандарт. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны
10. Пат. 2352571 Российская Федерация, МПК⁷ C07D 487/22. Способ получения фталоцианинов меди. / Шеляпин О.П., Боровков А.Г., Култаев В.Н. заявитель и патентообладатель ЗАО «КОРХИМ». – № 2007134107/04; заявл. 13.09.2007; опубл. 20.04.2009, Бюл. №11.
11. Патент 2045555 Российская Федерация, МПК⁷ C07B 47/06. Способ получения металлфталоцианинов и установка для его осуществления / Филиппов Е.А., Шаталов В.В., Серденко А. и др. заявитель и патентообладатель Госконцерн "Атомредметзолото", Всероссийский науч.-исслед. ин-т химической технологии. – Заявл 30.08.1993; опубл. 10.10.1995.
12. D.F.Beilstein. Handbuch der organischen chemie. – Hamdurg, – Band 26(3). – P. 4256.
13. D.F.Beilstein. Handbuch der organischen chemie. – Hamdurg, – Band 26 (3). – P. 4255.
14. Hitoshi Uchida, Shuichi Nakamura. Novel Efficient Preparative Method for Phthalocyanines from Phthalimides and Phthalic Anhydride with HMDS / Hitoshi Uchida, Paidi Yella Reddy, Shuichi Nakamura // J.Org. Chem. – 2003. – 68 (22). – P. 8736.
15. Синтез и электронные спектры поглощения тетра-4-тет-бутилфталоцианинов / Михайленко С.А., Барканова С.В., Лебедев О.Л., Лукянец Е.А. // ЖОХ. – 1971. – № 41. – С. 2735.
16. Patent DE3446418 German C09B 47/22. Optisches Aufzichnungsmedium und Verfahren zu seiner Herstellung / Albert Bernhard, Neuman Peter. – 1986.
17. Ahmad Shaabani, Farzad Bahadoran Nasser Safari. Synthesis of phthalocyanine derivatives of the Ru, Rh, Pd / Indian J. of Chemis. – 2001. – Vol. 40A. – P. 195-197.

R e f e r e n c e s

1. Walter Hüchel. Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie/ Walter Hüchel. – Leipzig, 1957. – Band 2. – 912 p.
2. Ingol'd K. Teoreticheskie osnovy organicheskoy himii. / Ingol'd K.; per. s angl. pod red. I.P. Beleckoj. – М.: Mir, 1973. – 168 s.
3. Stepanov B.I. Vvedenie v himiju i tehnologiju organicheskikh krasitelej / Stepanov B.I. – М.: Himija, 1984. – 592 s.
4. Gordon P. Organicheskaja himija krasitelej / Gordon P., Gregori P.; – М.: Mir, 1987. – 344 s.
5. Venkataraman K. Himija sinteticheskikh krasitelej / Venkataraman K.; per. s angl. pod red. N.S.Vul'fsona – Л.: GHI. – 1957. – Т. 2. – S. 1278-1304.
6. А. с. 472958 SSSR, МКІ³ С 09b 47/04. Sposob poluchenija ftalocianina medi / Stepanjan A.A., Plakidin V.L., Buhan'ko A.I. – 1847481/23-4; zajavl. 16.11.72; opubl. 10.09.75, Bjul. № 21
7. А. с. 438672 SSSR МКІ³ С 09b 47/08. Sposob poluchenija tonkodispersnoj beta-modifikacii ftalocianina medi / Stepanjan A.A., Plakidin V.L., Piljushenko V.V., Buhan'ko A.I. – № 1828215/23-4; zajavl. 12.09.72; opubl. 13.01.75, Bjul. № 29.
8. Issledovanija po sintezu ftalocianina medi / Stepanjan A.A., Bernashevskij N.V., Tjupalo N.F., Zaika R.G. // Tezisy dokl. XVII Ukrainskoj konferencii po organicheskoy himii. – Har'kov, 1995. – S. 712.
9. GOST 12.1.00588. Mezghosudarstvennyj standart. Sistema standartov bezopasnosti truda. Obshhie sanitarnogigienicheskie trebovanija k vozduhu rabochej zony
10. Pat. 2352571 Rossijskaja Federacija, MPK⁷ C07D 487/22. Sposob poluchenija ftalocianinov medi. / Sheljapin O.P., Borovkov A.G., Kultaev V.N. zajavitel' i patentoobladatel' ZAO «KORHIM». – № 2007134107/04; zajavl. 13.09.2007; opubl. 20.04.2009, Bjul. №11.
11. Patent 2045555 Rossijskaja Federacija, MPK⁷ C07V 47/06. Sposob poluchenija metallftalocianinov i ustanovka dlja ego osushhestvlenija / Filippov E.A., Shatalov V.V., Serdenko A. i dr. zajavitel' i patentoobladatel' Goskoncern "Atomredmetzoloto", Vserossijskij nauch.-issled. in-t himicheskoy tehnologii. – Zajavl 30.08.1993; opubl. 10.10.1995.
12. D.F.Beilstein. Handbuch der organischen chemie. – Hamdurg, – Band 26(3). – P. 4256.
13. D.F.Beilstein. Handbuch der organischen chemie. – Hamdurg, – Band 26 (3). – P. 4255.
14. Hitoshi Uchida, Shuichi Nakamura. Novel Efficient Preparative Method for Phthalocyanines from Phthalimides and Phthalic Anhydride with HMDS / Hitoshi Uchida, Paidi Yella Reddy, Shuichi Nakamura // J.Org. Chem. – 2003. – 68 (22). – R. 8736.
15. Sintez i jelektronnye spektry pogloshhenija tetra-4-tret-butilftalocianinov / Mihajlenko S.A., Barkanova S.V., Lebedev O.L. Lukjanec E.A. // ZhOH. – 1971. – № 41. – S. 2735.
16. Patent DE3446418 German C09B 47/22. Optisches Aufzichnungsmedium und Verfahren zu seiner Herstellung / Albert Bernhard, Neuman Peter. – 1986.
17. Ahmad Shaabani, Farzad Bahadoran Nasser Safari. Synthesis of phthalocyanine derivatives of the Ru, Rh, Pd / Indian J. of Chemis. – 2001. – Vol. 40A. – R. 195-197

Степанян А. А., Бернашевський М. В., Кулигіна З. П., Ісак О. Д. Фталоціанінові пігменти

В статті наведені основні шляхи розвитку хімії фталоціанінів. Вибірково приведені основні типи фталоціанінів, для яких приведені УФ-спектри поглинання. Приведена запропонована технологічна схема виробництва фталоціаніну міді.

Ключові слова: Фталевий ангідрид, фталоціанін, фталоціанінові пігменти, сечовина, пурини, комплексні сполуки, реакційна здатність.

Stepanyan A. A., Bernashevskiy N. V., Kulygina Z. P., Isak A. D. Phthalocyanine pigments

The article presents the main ways of the development of phthalocyanine chemistry. Selectively the main types of phthalocyanines are adduced, for which UV spectra are represented. It is mentioned the prospective technological scheme of production of copper phthalocyanine.

Key words: phthalic anhydride, phthalocyanines, phthalocyanine pigments, urea, purines, complex compounds, reactivity.

Степанян Агасій Агасієвіч – к.х.н., доцент кафедри економіки, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне).

Бернашевський Микола Володимирович – старший викладач кафедри технології органічного синтезу та нафтохімії, Технологічний Інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк).

Ісак Олександр Дем'янович – к.х.н., доцент кафедри загальнохімічних дисциплін, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне). Isak_ad@ukr.net.

Кулигіна Зоя Павлівна – асистент кафедри загальнохімічних дисциплін, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне). kulyginazp@mail.ru.

Рецензент: **Кондратов С. О.** – д.х.н., професор.

Стаття подана 10.10.2014

УДК 544.526.5

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМБИНИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ В РЕАКЦИЯХ ДЕСТРУКЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ**Халявка Т. А., Камышан С. В., Тарасов В. Ю.****PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ COMBINED SAMPLES IN DYES DESTRUCTION****Khalyavka T. A., Kamushan S. V., Tarasov V. Yu.**

Получены мезопористые комбинированные образцы $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$. Установлено, что с увеличением доли титаната стронция в образцах удельная поверхность и средний объем пор уменьшаются, а средний радиус пор увеличивается. Комбинированные образцы оказались более фотокаталитически активными в реакциях деструкции органических красителей. Такой синергетический эффект можно объяснить появлением гетеропереходов между фазами, вызывающих разделение зарядов при УФ-облучении и увеличивающих время их жизни. Установлено, что константы скорости деструкции красителей возрастают с увеличением их сорбции.

Ключевые слова: диоксид титана, титанат стронция, фотокатализ, красители.

1. Введение. Среди разнообразных экологических проблем одной из наиболее важных является очистка сточных вод, которых с каждым годом становится все больше. Сточные воды - это не чистые стабильные растворы, а гетерогенная смесь растворенных, коллоидных и взвешенных в воде примесей органического и неорганического характера. Перспективным методом для глубокой очистки сточных и природных вод в химической и нефтехимической промышленности, на транспорте, в цветной и черной металлургии и в других отраслях народного хозяйства является фотокатализ [1-3]. Во многих случаях без этого метода невозможно выдержать санитарные требования по сохранению чистоты в водоеме или технические условия на качество воды при повторном использовании в замкнутых циклах водного хозяйства, так как этот метод позволяет полностью минерализовать токсины.

2. Анализ последних исследований и публикаций. Наиболее известным и широко применяемым фотокатализатором является TiO_2 [1-3]. Он привлекает своей дешевизной, нетоксичностью и, кроме того, после окончания

реакции его можно легко отделить от раствора фильтрованием или центрифугированием.

Однако в чистом полупроводнике наблюдается высокая степень рекомбинации фотогенерированных электронов и дырок [4, 5], которая существенно снижает его фотокаталитическую активность. Увеличению времени жизни пары электрон - дырка может способствовать интенсивное облучение или сильное поглощение фотонов, количество центров рекомбинации на фотокатализаторе, которыми могут быть различные примеси, дефекты кристаллической структуры [6].

Одним из путей повышения фотокаталитической активности диоксида титана является получение двойных систем: диоксид титана – полупроводник. В таких материалах наблюдается более продуктивное разделение зарядов и увеличение их времени жизни путем межфазового переноса зарядов. Кроме того, в комбинированной системе можно достигнуть синергетического эффекта.

Таким образом, поиск новых систем весьма актуален, а создание на их основе более эффективных фотокатализаторов для очистки окружающей среды от токсичных веществ является важной прикладной задачей. Перспективными фотокатализаторами, которые можно было бы использовать для получения двойных систем, являются титанаты щелочноземельных металлов, благодаря их химической стойкости и фотоактивности в реакциях деструкции красителей, хлорорганических соединений, пестицидов [7-11].

На сегодняшний день много работ посвящено исследованию фотокаталитической активности титаната бария [7-9], намного меньше - титанату стронция [10, 11], который может оказаться эффективным модификатором диоксида титана.

3. Цель исследования. Таким образом, целью нашей работы было получение и исследование

характеристик, а также фотокаталитической и сорбционной активности диоксида титана, титаната стронция и комбинированных образцов SrTiO₃/TiO₂ по отношению к катионным красителям.

4. Результаты исследований. Дисперсный порошок титаната стронция был получен спеканием оксидов стронция и титана при 1200 °С. Исходный анатаз был получен путем термического гидролиза тетрахлорида титана в растворе HCl в присутствии зародышей – частиц TiO₂ соответствующей кристаллической модификации [12]. После фильтрации образцы промывали водой с последующим прокаливанием при 300⁰ С. Анатаз представлял собой поликристаллический порошок высокой степени химической чистоты с содержанием примесей катионов не более 10⁻⁵ м.д., %. Содержание примесей было определено химико-спектральным методом.

Диоксид титана модифицировали путем механического добавления 5, 10, 20 и 35% титаната стронция по методике, описанной в работе [13]. Полученные образцы обозначили 1SrTiO₃/TiO₂, 2SrTiO₃/TiO₂, 3SrTiO₃/TiO₂ и 4SrTiO₃/TiO₂ соответственно.

Рентгенофазовый анализ исходных диоксида титана и титаната стронция выполняли на дифрактометре "ДРОН-4-07" (Россия) при CuK_α-излучении (с медным анодом и никелевым фильтром) в отраженном пучке и геометрии регистрации по Брегу-Брентано (2θ = 10-70°).

Величины удельной поверхности образцов (S_{уд}), а также распределение пор по объему были определены с помощью прибора Quantachrom NovaWin2. Для вычисления S_{уд} по изотермам сорбции-десорбции азота использовали метод Брунауэр-Эммета-Теллера (БЭТ) [14]. Радиус пор (R), а также объем пор (V) рассчитывали по десорбционным ветвям изотерм по методу Баррета-Джойнера-Халенды [15].

Как модельные соединения для исследования фотокаталитической и сорбционной активности полученных образцов были использованы фотохимически устойчивые органические красители: сафранин Т (СФ), феносафранин (ФС), родамин Б (РД) и индиго (ИН).

Выбор этих соединений был определен тем, что на сегодняшний день остро стоят проблемы очистки сточных текстильных вод от красителей.

В качестве меры фотокаталитической активности образцов мы использовали константу скорости (k_d) реакции деструкции красителей. Перед облучением суспензии фотокатализатора в водном растворе субстратов его выдерживали в темноте до установления сорбционного равновесия. Концентрацию исследованных субстратов во время эксперимента определяли спектрофотометрически с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-2450 при λ = 520 нм для СФ, λ = 519 нм для ФС, λ = 554 нм для РД и λ = 609 нм для ИН. Константы скорости

деструкции красителей определяли по кинетическому уравнению первого порядка.

Облучение водных растворов красителей проводили с помощью УФ-лампы БУВ-30 мощностью 30 Вт в кварцевом реакторе при комнатной температуре в присутствии кислорода воздуха при перемешивании магнитной мешалкой со скоростью 100 об/мин.

5. Анализ и обсуждение результатов

Рентгенофазовый анализ подтвердил образование титаната стронция и диоксида титана. Исследование дифрактограммы образца диоксида титана показало наличие интенсивных четко выраженных рефлексов, характерных для кристаллической решетки анатаза (2θ = 25,5, 37,8, 40,0, 54,0, 55,0) и рутила (2θ = 27,4, 41,2).

Изотермы сорбции-десорбции азота, полученные при 20 °С для синтезированных образцов диоксида титана, титаната стронция, а также их смесей, отличаются отсутствием области микропор на адсорбционной ветви изотермы и наличием петли гистерезиса во всех случаях (рис. 1), что свидетельствует о мезопористой структуре порошков [16].

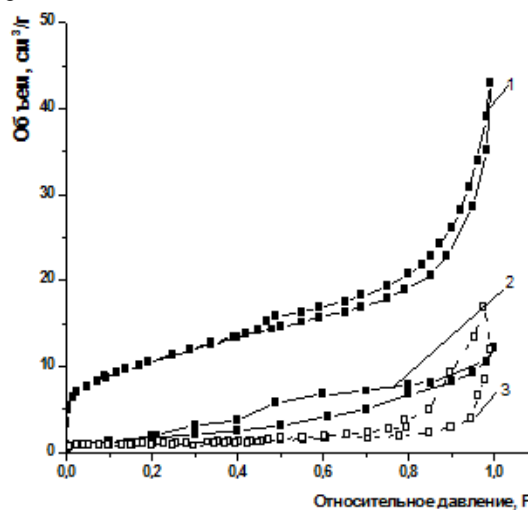


Рис. 1. Изотермы сорбции-десорбции азота, полученные при 20 °С для образцов: 1 – TiO₂, 2 – SrTiO₃, 3 – 4SrTiO₃/TiO₂

Основные результаты обработки изотерм приведены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристики образцов			
Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Средний объем пор, см ³ /г	Средний радиус, нм
TiO ₂	43,4	0,13	5,89
SrTiO ₃	5,1	0,02	19
1SrTiO ₃ /TiO ₂	4,8	0,038	16
2SrTiO ₃ /TiO ₂	4,31	0,037	16
3SrTiO ₃ /TiO ₂	3,9	0,031	18
4SrTiO ₃ /TiO ₂	3,39	0,026	19

По сравнению с исходным диоксидом титана и титанатом стронция комбинированные образцы

имеют более низкую удельную поверхность и средний объем пор, но более высокие значения среднего радиуса пор (табл. 1). В ряду модифицированных образцов от $1\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ до $4\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ их удельная поверхность уменьшается от 4,8 до 3,39 м²/г, средний объем пор - от 0,038 до 0,026 см³/г, а средний радиус пор, наоборот, увеличивается от 16 до 19 нм.

Сорбционное равновесие в системе фотокатализатор – СФ устанавливалось примерно за 1 час, а для систем фотокатализатор - РД (ФС, ИН) - за два часа.

Во всех исследованных случаях фотокаталитическая реакция удовлетворительно описывается кинетическим уравнением первого порядка.

Для определения оптимального количества фотокатализатора в исследованных реакциях его концентрацию увеличивали при неизменной концентрации субстрата. Было установлено, что с увеличением концентрации фотокатализатора до 2 г/л наблюдается рост констант скорости деструкции красителей. Дальнейшее повышение количества фотокатализатора не приводило к увеличению k_d , поэтому реакции проводили при концентрации фотокатализатора 2 г/л.

При облучении водных растворов красителей в присутствии исследованных фотокатализаторов наблюдается уменьшение концентрации красителя в растворе. Скорость процесса зависит от состава фотокатализатора. Появления новых полос поглощения в спектрах всех исследованных красителей в процессе разложения не было зафиксировано, что указывает на отсутствие фотоактивных продуктов разложения.

В реакциях деструкции СФ и ФС более активным оказался диоксид титана, а в случае РД и ИН – титанат стронция (табл. 2). Повышенную фотокаталитическую активность титаната стронция по сравнению с TiO_2 также зафиксировали авторы в работе [11] в реакции деструкции красителя метиленового оранжевого и в работе [17] - в деструкции монооксида азота.

Таблица 2

Константы скорости ($k_d \cdot 10^{-4}, \text{с}^{-1}$) деструкции и величина сорбции ($a, \%$) красителей в присутствии фотокатализаторов

Образец	СФ		ФС		РД		ИН	
	k_d	a	k_d	a	k_d	a	k_d	a
-	0,27	-	0,14	-	0,17	-	Не разруш.	-
TiO_2	1,2	31,8	0,82	1,4	2,1	1,4	0,06	1,1
SrTiO_3	0,63	13,4	0,49	3,3	2,74	3,27	0,14	5,0
$1\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$	1,04	29,6	0,99	2,1	3,6	2,1	0,13	4,8
$2\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$	1,94	32,2	1,12	1,1	4,34	1,07	0,15	5,2
$3\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$	1,8	31,0	0,97	1,9	4,77	1,92	0,16	5,2
$4\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$	1,28	39,4	0,92	2,3	3,25	2,28	0,12	5,1

В работе [18] авторы обнаружили повышение фотокаталитической активности диоксида титана, модифицированного титанатом стронция путем

нанесения, в реакции деструкции метиленового голубого. Наши комбинированные образцы также оказались более фотокаталитически активными во всех исследованных реакциях деструкции красителей (табл. 2).

Полученный синергетический эффект можно объяснить разделением зарядов между фазами при УФ-облучении [5, 6, 13].

Среди них наибольшую активность в реакциях деструкции СФ и ФС проявил образец $2\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$, содержащий 10% SrTiO_3 и 90% TiO_2 . В реакции фоторазложения РД и ИН более активным оказался образец $3\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$, содержащий 20% SrTiO_3 и 80% TiO_2 .

Константы скорости фотореакций деструкции красителей увеличиваются с повышением количества адсорбированного вещества (табл. 2). Такая корреляция свидетельствует о том, что в первую очередь фотокаталитической деструкции подвергаются адсорбированные на поверхности катализатора молекулы субстрата.

Таким образом, комбинированные материалы на основе двойных систем диоксид титана - титанат стронция являются перспективными фотокатализаторами, которые можно использовать для очистки промышленных стоков от различных органических загрязнителей, в частности, красителей, устойчивых в окружающей среде.

6. Выводы. Результаты проведенных исследований структуры и фотокаталитической активности порошков диоксида титана, титаната стронция и их комбинированных образцов позволяют сделать следующие выводы:

- Получены мезопористые образцы диоксида титана, модифицированного титанатом стронция (5, 10, 20 и 3 %). Установлено, что с увеличением доли титаната стронция в образцах удельная поверхность и средний объем пор уменьшаются, а средний радиус пор увеличивается.

При исследовании фотокаталитической активности в реакциях фоторазложения устойчивых органических красителей обнаружен синергетический эффект для комбинированных образцов, который можно объяснить появлением гетеропереходов между фазами, вызывающих разделение зарядов при УФ-облучении и увеличивающих время их жизни. В реакциях деструкции СФ и ФС наибольшую активность проявил образец, содержащий 10% SrTiO_3 и 90% TiO_2 , а при фоторазложении РД и ИН более активным оказался образец $3\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$, содержащий 20% SrTiO_3 и 80% TiO_2 .

- Комбинированные материалы на основе двойных систем диоксид титана - титанат стронция являются перспективными фотокатализаторами для очистки промышленных стоков от различных органических загрязнителей.

Л и т е р а т у р а

- Decomposition of perfluorooctanoic acid photocatalyzed by titanium dioxide: Chemical modification of the catalyst surface induced by fluoride ions / M. Sansotera, F. Persico, C. Pirola, W. Navarrini, A. D. Michele, C. L. Bianchi // *Applied Catal. B: Environ.* – 2014. – Vol. 148–149, № 27. – P. 29-35.
- Tailoring the properties of immobilized titanium dioxide/carbon nanotube composites for photocatalytic water treatment / M. J. Sampaio, R. R. N. Marques, P. B. Tavares, J. L. Faria, A. M. T. Silva, C. G. Silva // *J. Environ. Chem. Engin.* – 2013. – Vol. 1, № 4. – P. 945-953.
- Photocatalytic degradation of benzenesulfonate on colloidal titanium dioxide / E. Szabó-Bárdos, O. Markovics, O. Horváth, N. Törő, G. Kiss // *Water Research.* – 2011. – Vol. 45, № 4. – P. 1617-1628.
- Bard A. J. Photoelectrochemistry and heterogeneous photocatalysis at semiconductors / A. J. Bard // *J. Photochem.* – 1979. – Vol. 10. – P. 59-75.
- Kamat P. V. Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces / P. V. Kamat // *Chem. Rev.* – 1993. – Vol. 93. – P. 267-300.
- Environmental applications of semiconductor photocatalysis / M. Hoffmann, S. Martin, W. Choi, D. Bahnemann // *Chem. Rev.* – 1995. – Vol. 95. – P. 69-96.
- Gomathi D. L. TiO₂ - and BaTiO₃ - assisted photocatalytic degradation of selected chloroorganic compounds in aqueous medium: correlation of reactivity / orientation effects of substituent groups of the pollutant molecule on the degradation rate / D. L. Gomathi, G. Krishnamurthy // *J. Phys. Chem. A.* – 2011. – 115. – № 4. – P. 460-469.
- Photocatalytic degradation of methyl red by BaTiO₃ nanoparticles via a direct hole oxidation mechanism / W. P. Wang, H. Yang, T. Xian, et. al. // *Engineering and Medicine.* – 2012. – Vol. 4, № 6. – P. 479-483.
- Халявка Т. А. Исследование фотокаталитической активности образцов BaTi₄O₉ и Ba₂Ti₉O₂₀, полученных термическим методом / Т. А. Халявка, Н. Н. Цыба, Е. И. Капинус // *Украинский химический журнал.* – 2013. – Т. 79, № 10. – С. 3-7.
- Photocatalytic reaction of acetaldehyde over SrTiO₃ nanoparticles / C. A. Chang, B. Ray, D. K. Paul, D. Demydov, K. J. Klabunde // *J. Molec. Catal. A: Chem.* – 2008. – Vol. 281, № 1–2. – P. 99-106.
- He H. Y. Comparison study of photocatalytic properties of SrTiO₃ and TiO₂ powders in decomposition of methyl orange / H. Y. He // *Inter. J. Environ. Res.* – 2009. – Vol. 3, № 1. – P. 57-60.
- Шимановская В. В. Получение диоксида титана / В. В. Шимановская, В. В. Стрелко, Н. М. Торчун // *Украинский химический журнал* - 1990. – Т. 56, № 12. – С. 1255-1257.
- Photocatalytic oxidation of PCE and butyraldehyde over titania modified with perovskite optical crystal BaTiO₃ / K. J. Vajidar, D. H. Chen, J. L. Gossage, K. Li, X. Ye, G. Gadiyar, B. Ardoin // *Chem. Eng. Technol.* – 2007. – Vol. 30, № 4. – P. 1-8.
- Brunauer S. Adsorption of gases in multimolecular Layers / S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller // *J. Am. Chem. Soc.* – 1938. – Vol. 60, № 2. – P. 309-319.
- Barret E. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms / E. P. Barret, L. G. Joyner, P. P. Halenda // *J. Am. Chem. Soc.* – 1951. – Vol. 73, № 3. – P. 373-380.
- Lowell S. Powder surface area and porosity / S. Lowell, J. E. Shields. - Chapman & Hall, London, 1998.
- Mechanochemical synthesis of SrTiO_{3-x}F_x with high visible light photocatalytic activities for nitrogen monoxide destruction / J. Wang, S. Yin, Q. Zhang, F. Saito, T. Sato // *J. Mater. Chem.* – 2003. – Vol. 13. – P. 2348-2352.
- Tsumura T. Preparation of SrTiO₃-supported TiO₂ photocatalyst / T. Tsumura, K. Sogabe, M. Toyoda // *Mater. Scien. Engin.: B.* – 2009. – Vol. 157, № 1–3. – P. 113-115.

R e f e r e n c e s

- Decomposition of perfluorooctanoic acid photocatalyzed by titanium dioxide: Chemical modification of the catalyst surface induced by fluoride ions / M. Sansotera, F. Persico, C. Pirola, W. Navarrini, A. D. Michele, C. L. Bianchi // *Applied Catal. B: Environ.* – 2014. – Vol. 148–149, № 27. – P. 29-35.
- Tailoring the properties of immobilized titanium dioxide/carbon nanotube composites for photocatalytic water treatment / M. J. Sampaio, R. R. N. Marques, P. B. Tavares, J. L. Faria, A. M. T. Silva, C. G. Silva // *J. Environ. Chem. Engin.* – 2013. – Vol. 1, № 4. – P. 945-953.
- Photocatalytic degradation of benzenesulfonate on colloidal titanium dioxide / E. Szabó-Bárdos, O. Markovics, O. Horváth, N. Törő, G. Kiss // *Water Research.* – 2011. – Vol. 45, № 4. – P. 1617-1628.
- Bard A. J. Photoelectrochemistry and heterogeneous photocatalysis at semiconductors / A. J. Bard // *J. Photochem.* – 1979. – Vol. 10. – P. 59-75.
- Kamat P. V. Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces / P. V. Kamat // *Chem. Rev.* – 1993. – Vol. 93. – P. 267-300.
- Environmental applications of semiconductor photocatalysis / M. Hoffmann, S. Martin, W. Choi, D. Bahnemann // *Chem. Rev.* – 1995. – Vol. 95. – P. 69-96.
- Gomathi D. L. TiO₂ - and BaTiO₃ - assisted photocatalytic degradation of selected chloroorganic compounds in aqueous medium: correlation of reactivity / orientation effects of substituent groups of the pollutant molecule on the degradation rate / D. L. Gomathi, G. Krishnamurthy // *J. Phys. Chem. A.* – 2011. – 115. – № 4. – P. 460-469.
- Photocatalytic degradation of methyl red by BaTiO₃ nanoparticles via a direct hole oxidation mechanism / W. P. Wang, H. Yang, T. Xian, et. al. // *Engineering and Medicine.* – 2012. – Vol. 4, № 6. – P. 479-483.
- Haljavka T. A. Issledovanie fotokataliticheskoy aktivnosti obrazcov BaTi₄O₉ i Ba₂Ti₉O₂₀, poluchennyh termicheskim metodom / T. A. Haljavka, N. N. Cyba, E. I. Kapinus // *Ukrainskij himicheskij zhurnal.* – 2013. – Т. 79, № 10. – С. 3-7.
- Photocatalytic reaction of acetaldehyde over SrTiO₃ nanoparticles / C. A. Chang, B. Ray, D. K. Paul, D. Demydov, K. J. Klabunde // *J. Molec. Catal. A: Chem.* – 2008. – Vol. 281, № 1–2. – P. 99-106.
- He H. Y. Comparison study of photocatalytic properties of SrTiO₃ and TiO₂ powders in decomposition of methyl orange / H. Y. He // *Inter. J. Environ. Res.* – 2009. – Vol. 3, № 1. – P. 57-60.
- Shimanovskaja V. V. Poluchenie dioksida titana / V. V. Shimanovskaja, V. V. Strelko, N. M. Torchun // *Ukrainskij himicheskij zhurnal* - 1990. – Т. 56, № 12. – С. 1255-1257.
- Photocatalytic oxidation of PCE and butyraldehyde over titania modified with perovskite optical crystal BaTiO₃ / K. J. Vajidar, D. H. Chen, J. L. Gossage, K. Li, X. Ye, G. Gadiyar, B. Ardoin // *Chem. Eng. Technol.* – 2007. – Vol. 30, № 4. – P. 1-8.
- Brunauer S. Adsorption of gases in multimolecular Layers / S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller // *J. Am. Chem. Soc.* – 1938. – Vol. 60, № 2. – P. 309-319.
- Barret E. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms / E. P. Barret, L. G. Joyner, P. P. Halenda // *J. Am. Chem. Soc.* – 1951. – Vol. 73, № 3. – P. 373-380.
- Lowell S. Powder surface area and porosity / S. Lowell, J. E. Shields. - Chapman & Hall, London, 1998.
- Mechanochemical synthesis of SrTiO_{3-x}F_x with high visible light photocatalytic activities for nitrogen monoxide destruction / J. Wang, S. Yin, Q. Zhang, F. Saito, T. Sato // *J. Mater. Chem.* – 2003. – Vol. 13. – P. 2348-2352.
- Tsumura T. Preparation of SrTiO₃-supported TiO₂ photocatalyst / T. Tsumura, K. Sogabe, M. Toyoda // *Mater. Scien. Engin.: B.* – 2009. – Vol. 157, № 1–3. – P. 113-115.

- K. J. Vajidar, D. H. Chen, J. L. Gossage, K. Li, X. Ye, G. Gadiyar, B. Ardoin // Chem. Eng. Technol. – 2007. – Vol. 30, № 4. – P. 1-8.
14. Brunauer S. Adsorption of gases in multimolecular Layers / S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller // J. Am. Chem. Soc. – 1938. – Vol. 60, №2. – P. 309–319.
15. Barret E. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms / E. P. Barret, L. G. Joyner, P. P. Halenda // J. Am. Chem. Soc. – 1951. – Vol. 73, № 3. – P. 373-380.
16. Lowell S. Powder surface area and porosity / S. Lowell, J. E. Shields. - Chapman & Hall, London, 1998.
17. Mechanochemical synthesis of SrTiO₃-xFx with high visible light photocatalytic activities for nitrogen monoxide destruction / J. Wang, S. Yin, Q. Zhang, F. Saito, T. Sato // J. Mater. Chem. – 2003. – Vol. 13. – P. 2348-2352.
18. Tsumura T. Preparation of SrTiO₃-supported TiO₂ photocatalyst / T. Tsumura, K. Sogabe, M. Toyoda // Mater. Scien. Engin.: B. – 2009. – Vol. 157, № 1–3. – P. 113-115.

Халявка Т. О., Камішан С. В., Тарасов В. Ю. Фотокаталітична активність комбінованих зразків SrTiO₃/TiO₂ в реакціях деструкції барвників.

Отримано мезопоруваті комбіновані зразки SrTiO₃/TiO₂. Встановлено, що зі збільшенням частки титанату стронцію в зразках питома поверхня і середній об'єм пор зменшуються, а середній радіус пор збільшується. Комбіновані зразки виявилися більш фотокаталітично-активними в реакціях деструкції органічних барвників. Такий синергетичний ефект можна пояснити появою гетеропереходів між фазами, що викликають розподіл зарядів при УФ опроміненні і збільшують час їхнього життя. Встановлено, що

константи швидкості деструкції барвників зростають зі збільшенням їх сорбції.

Ключові слова: діоксид титану, титанат стронцію, фотокаталіз, барвники.

Khalyavka T. A., Kamushan S. V., Tarasov V. Yu. Photocatalytic activity of SrTiO₃/TiO₂ combined samples in dyes destruction.

Mesoporous combined samples of SrTiO₃/TiO₂ were obtained. Pore volume and specific surface area of the samples are decreasing and pore radius rising with increasing of strontium titanate content. Combined samples showed higher photocatalytic activity in the reactions of organic dyes degradation. Such synergistic effect can be explained by the appearance of heterojunctions between phases, causing charge separation under UV irradiation and increase of their lifetime. It was established that the rate of dye degradation increases with rise of their adsorption.

Key words: titanium dioxide, strontium titanate, photocatalysis, dyes.

Халявка Тетяна Олександрівна – к. х. н., науковий співробітник, Інститут сорбції і проблем ендоекології НАН України, м. Київ. takhalyavka@ukr.net

Камішан Сергій Володимирович – молодший науковий співробітник Інститут сорбції і проблем ендоекології НАН України, м. Київ. samyshyan@ya.ru

Тарасов Вадим Юрійович – к. т. н., доцент, доцент кафедри загальної та фізичної хімії, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Сєвєродонецьк). vatarasov@rambler.ru

Рецензент: Захаров І. І. - д. х. н., професор

Стаття подана 03.10.2014

ТЕХНІЧНІ НАУКИ

УДК 681.5.015

ALGORITHM OF OPTIMAL SOLUTION SEARCH FOR THE CONTROL WITH MODEL SYSTEM OF METHANOL SYNTHESIS COLUMN

Abdulhamid D., Loriya M. G., Barvina N. A., Tselishev A. B., Ivanov V. G.

АЛГОРИТМ ПОИСКА ОПТИМАЛЬНОГО РЕШЕНИЯ ДЛЯ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ С МОДЕЛЬЮ КОЛОННОЙ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

Абдалхамид Д., Лория М. Г., Барвина Н. А., Целищев А. Б., Елисеев П. И., Иванов В. Г.

The proposed control system is described and static and dynamic models of the column are obtained in the works. To realize the proposed system it is necessary to develop and implement a search algorithm of optimal synthesis - gas costs on main maintenance and "cold" by-passes of the methanol synthesis column. Unlike the control method of methanol synthesis column at the real production, where control is carried out manually with the use of maintenance schedule recommendations, the proposed control system with model and algorithm of its functioning will allow conducting technological process of methanol synthesis in the conditions close to the optimum.

Key words: Methanol production, control system, control system, methanol synthesis column, methanol concentration.

Introduction. Methanol production is one of the main organic synthesis productions. Methanol is the raw material for a number of productions, such as acetic acid, urea - formaldehyde resins, methyltertbutyl ether productions, etc. Besides, methanol itself is widely used as fuel and solvent. Considering all mentioned above, the methanol cost is certain to be determinant in the prime cost of a number of organic synthesis productions, therefore the decrease of methanol prime cost is an important and urgent problem. To solve this problem due to the introduction of control with model system of methanol synthesis column is offered in this work.

The proposed control system is described and static and dynamic models of the column are obtained in the works [1-4]. To realize the proposed system it is necessary to develop and implement a search algorithm of optimal synthesis - gas costs on main maintenance and "cold" by-passes of the methanol synthesis column.

The work purpose is the development of search algorithm of synthesis-gas optimum expenses on physical channels of the methanol synthesis column for obtaining the maximum possible methanol concentration in a wide range of loads and other disturbances affecting the column.

In the work [3] the methanol concentration at the synthesis methanol column outlet is shown to be a function from synthesis - gas expenses on physical channels of synthesis column ($F_{x\delta 1} - F_{x\delta 3}$ and F_o - are the synthesis - gas expenses on the "cold" by-passes and on the main passage), circulation gas flow rate $F_{u.r}$ (load on a column), its temperature $T_{u.r}$, temperature of the synthesis- gas, being supplied on the main passage channel at the inlet of a column T_0 , pressure in a column and methanol concentration in a gas at the column inlet:

$$Q_3 = f(F_{x\delta 1}, F_{x\delta 2}, F_{x\delta 3}, F_0, F_{u.r}, T_{u.r}, T_0, Q_0, P) \quad (1)$$

In view of complexity and bulkiness of this equation in this article we will use its general form. To find a maximum methanol concentration at the reactor outlet for the fixed value of the load $F_{u.r}$ it is expedient to apply multi parametric optimization. Up-to-date computer equipment being used for production management allows receiving the decision in reasonable time. Nevertheless, it is hardly possible to get the desirable problem solution in this statement. Mainly it is related to the existence of strong uncontrollable disturbances on the object. These include change of a catalyst activity, hydrodynamic modes in a column, etc. Therefore, multi parametric optimizing model problem solving can be considered no more than a quick step in a close neighborhood of the extreme. For this purpose it is necessary to construct the function (1) section for the

fixed values of expenses F_{x63} with a certain step. The graphic solution of this equation for randomly chosen section is given in fig. 1.

Optimum values of synthesis-gas expenses through the "cold" by-passes physical channels are the result of an optimizing task solution in the algorithm of work of a control with model system of methanol synthesis column in methanol production for predetermined load on the unit ($F_{ll.r.} = const$). The obtained values of expenses are realized through the operation of actuators and final-control valves installed in the lines of "cold" by-passes supply.

Thus, for the fixed values of the expense F_{x63} with a certain step we receive values of concentration functions maxima. Graphically, this function will have such view.

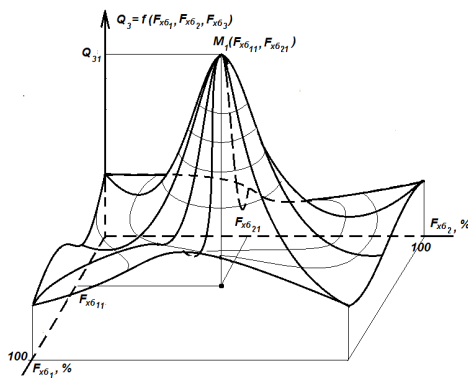


Fig. 1. Graphical solution of equation (1)

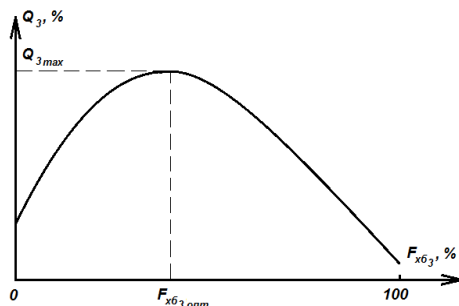


Fig. 2. The optimization problem solving

Thus, in the control system work the fast appearance of control object at a mode close to optimal is realized. As the model accuracy isn't identical in all points of the process, the coordinates of real extreme of concentration (experimental value) may differ from the theoretical value calculated on a model. For more exact transition of object to an optimum mode at the following stage of the system work it is offered to use Hooke-Jeeves search algorithm [5].

Information obtained while the transition of control object to the area close to optimal is used as a basic point of search algorithm. Besides, the data obtained on determined model are used when determining the search direction upon the pattern and step size. This allows reducing significantly the number of trial steps while algorithm realization, time of search

and to increase probability of finding the nearest vicinity of the actual optimum.

Practical realization of rather difficult algorithms has become possible thanks to wide application of the computer equipment having high computing power. Due to the fact that nowadays the speed and volume of computing procedures is not critical restriction of system work, there is an opportunity to optimize system structure, to increase the interface friendliness, as well as quality and reliability of system in general.

Unlike the control method of methanol synthesis column at the real production, where control is carried out manually with the use of maintenance schedule recommendations, the proposed control system with model and algorithm of its functioning will allow conducting technological process of methanol synthesis in the conditions close to the optimum. Considering a large tonnage and continuity of methanol production (annual output of methanol at PJSC "Severodonetsk Association "AZOT" is 100 thousand tons), economic feasibility of the proposed system is beyond any doubt.

Conclusion

The algorithm of work of methanol synthesis column control with model system is offered in this article. The algorithm consists of two stages: the first is the approximate decision search and control object transfer to the area close to optimum; the second is the fine-tuning of optimum values with use of search algorithm.

Literature

1. D. Abdalhamid. System of the extreme control of multi shelves with model reactor. / D. Abdalhamid, M.G Loriya, A.B. Tselishev, P.Y. Yeliseyev// Visnyk EUNU. - №15 (186). - P. 2. - 2012. - P. 152-156
2. D. Abdalhamid. Adaptation of the mathematical model of methanol synthesis reactor/ D. Abdalhamid, M.G Loriya, A.B. Tselishev, P.Y. Yeliseyev, Zaharov I.I.// East European journal of advanced technologies. - № 6/3 (66). - 2013. - P. 4-7.
3. D. Abdalhamid. The dynamic model of gas reactor. / D. Abdalhamid, M.G Loriya, A.B. Tselishev, P.Y. Yeliseyev// MCETP. - №4. - 2013. - P.31-35.
4. D. Abdalhamid. The development of combined model for optimization problems. / D. Abdalhamid, M.G Loriya, A.B. Tselishev, P.Y. Yeliseyev// Science and Technology. - №3. - 2014. - C. 23-28.
5. Bandy B. Optimization techniques. Introductory course / B. Bandy. Transl. from English. - M.: Radio and communications, 1988. - 128 p.

References

1. Abdalhamid D. Sistema ekstremalnogo upraleniya mnogopolochnym reaktorom s modely. / D. Abdalhamid, M. G Loriya, A. B.Tselishev, P. I. Eliseev, // Visnik SNU, № 15 (186), Part 2. - (2012). - 152-156 s.
2. Abdalhamid D. Adaptatsiya matematichnoi modeli reaktora sintezu metanolu. Eastern-European Journal of enterprise technologies / D. Abdalhamid, M. G. Loriya, A. B. Tselishev, P. I.Eliseev, I.I. Zaharov // Vostochno-Evropeiskii gurnal peredovih tehnologii. - T. 6, № 3 (66). - 2013. - S. 4-7.
3. Abdalhamid D. Razrabotka kombinirovannoi modeli dlya zadach optimizacii / D.Abdalhamid, M.G Loriya,

- A.V.Tselishev, P.I. Eliseev // nauka I tehnika. – №3. – 2014. – S. 23 – 28.
4. Tselishchev O. B. (2011), Matematychnye modelyuvannya tekhnologichnykh obektiv [Mathematical modeling of technological objects], Luhansk. Vyd-vo Skhidnoukr. nats. uh-tu im. V. Dalia, 421 p.
 5. Bandi B, (1988). Metody optimizatsion. Propaedeutics: Trudged. with angl. of M.: of Radio and connection, 128p.

Абдалхамид Д., Лорія М. Г., Барвіна Н. А., Целищев А. Б., Елисеєв П. Й., Иванов В. Г. Алгоритм оптимального рішення для системи управління з моделлю колонної синтезу метанолу.

В даній статті обговорюється алгоритм роботи системи управління з моделлю колонної синтезу метанолу в виробництві метанолу. Алгоритм складається з двох етапів: перший – пошук приблизеного рішення і перевод об'єкта управління в область близьку до оптимальної; другий – тонке підстроювання оптимальних значень з використанням пошукового алгоритму.

Основною метою роботи є використання виробничого резерву колонної синтезу метанолу шляхом розробки алгоритму пошуку оптимальних витрат синтезу – газу по фізичних каналах колонної синтезу метанолу для одержання максимально можливої концентрації метанолу в широкому діапазоні навантажень і інших збурювань, що діють на колону. На відміну від способу керування колоною синтезу метанолу на реальному виробництві, де керування проводиться вручну з використанням рекомендацій технологічного регламенту, запропонована система керування з моделлю й алгоритм її функціонування дозволять вести технологічний процес синтезу метанолу в умовах, близьких до оптимальних.

Ключевые слова: математическая модель, колона синтезу метанолу, оптимальные параметры процесса.

Абдалхамид Д., Лорія М. Г., Барвіна Н. О., Целищев О. Б., Єлісеєв П. Й., Иванов В. Г. Алгоритм пошуку оптимального рішення для системи управління з моделлю колоною синтезу метанолу.

У даній статті обговорюється алгоритм роботи системи керування з моделлю колонної синтезу метанолу у виробництві метанолу. Алгоритм складається з двох

етапів: перший – пошук приблизеного розв'язку й переклад об'єкта керування в область близьку до оптимальної; другий – тонке підстроювання оптимальних значень із використанням пошукового алгоритму.

Основною метою роботи є використання виробничого резерву колонної синтезу метанолу шляхом розробки алгоритму пошуку оптимальних витрат синтезу – газу по фізичних каналах колонної синтезу метанолу для одержання максимально можливої концентрації метанолу в широкому діапазоні навантажень і інших збурювань, що діють на колону. На відміну від способу керування колоною синтезу метанолу на реальному виробництві, де керування проводиться вручну з використанням рекомендацій технологічного регламенту, запропонована система керування з моделлю й алгоритм її функціонування дозволять вести технологічний процес синтезу метанолу в умовах, близьких до оптимальних.

Ключові слова: математична модель, колона синтезу метанолу, оптимальні параметри процесу.

Абдалхамід Джабран - аспірант, кафедра електронних апаратів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк). atp01@ukr.net

Лорія Марина Геннадіївна - к. т. н., доцент, доцент кафедри електронних апаратів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк). atp02@ukr.net

Целищев Олексій Борисович, к.т.н., доцент, доцент кафедри комп'ютерно - інтегрованих системи управління, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк). atp00@ukr.net

Єлісеєв Петро Йосипович – к.т.н., доцент, доцент кафедри обладнання хімічних виробництв Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк). petr.eliseev@list.ru

Івнов Віталій Геннадійович – к.т.н., доцент кафедри вищої математики та комп'ютерних технологій, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне)

Рецензент: Суворін О. В. - д.т.н., доцент

Стаття подана 08.10.2014

УДК 66.091.3

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА И ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ ПО ДВОЙНЫМ СВЯЗЯМ

Ал-Хаддад А. Дж., Киселёва-Логинава Е. В.

THE DOUBLE BONDS REACTION OF MALEIC ANHYDRIDE AND OLEIC ACID

Al-Haddad A. J., Kiseliyova-Loginova Ye. V.

Рассмотрена возможность взаимодействия малеинового ангидрида с олеиновой кислотой по двойным связям в различных условиях: в плаве, в среде органических растворителей и при использовании катализаторов нуклеофильного присоединения. Получено новое поверхностно-активное вещество взаимодействием малеинового ангидрида с олеиновой кислотой при кипении в органических растворителях. Показано влияние растворителя на ход реакции. Отмечено, что при использовании органического растворителя с кислой рН среды происходит разрыв олеиновой кислоты по двойной связи с последующим присоединением ее остатка к малеиновому ангидриду по двойной связи.

Ключевые слова: малеиновый ангидрид, олеиновая кислота, нуклеофильное присоединение, еновое взаимодействие.

1. Введение. Одной из актуальных проблем химической промышленности есть разработка экономически и экологически выгодных технологий. Именно такая проблематика лежит в основе научных исследований кафедры экологии Института химических технологий (г. Рубежное) Восточноукраинского национального университета им. В. Даля. В числе таких работ кафедры есть и проблемы синтеза поверхностно-активных веществ из доступного и экологически чистого сырья. Например, такого как, малеиновый ангидрид и олеиновая кислота.

В литературе широко изучена реакция присоединения малеинового ангидрида к олеиновой кислоте по двойной связи. При этом указано, что реакция осуществляется по двум механизмам (рис. 1), а в результате получаются 4 изомера [1].

Как видно из рисунка, в результате аллильного присоединения (рис.1, А) происходит сохранение положения двойной связи олеиновой кислоты при девятом атоме углерода, а малеиновый ангидрид занимает положения 8 или 11. В результате же енового взаимодействия происходит смещение двойной связи к положениям 8 и 10, а малеиновый ангидрид соответственно присоединяется к 9 или 10 атому углерода углеводородной цепи олеиновой кислоты. В источнике [1] указано, что реакцию маллеинизации олеиновой кислоты проводили в плаве в течении 3-5 часов при 200-220 °С. Продукты подтверждали с помощью Bruker DP JAMP X400 спектрометра на частоте 400 МГц.

Реакция присоединения малеинового ангидрида к ненасыщенным жирным кислотам в плаве хорошо изучена еще в середине двадцатого века и с тех пор считается качественной реакцией на непредельные жирные кислоты. Утверждают, что к ненасыщенной жирной кислоте по двойной связи могут присоединиться ровно столько молекул

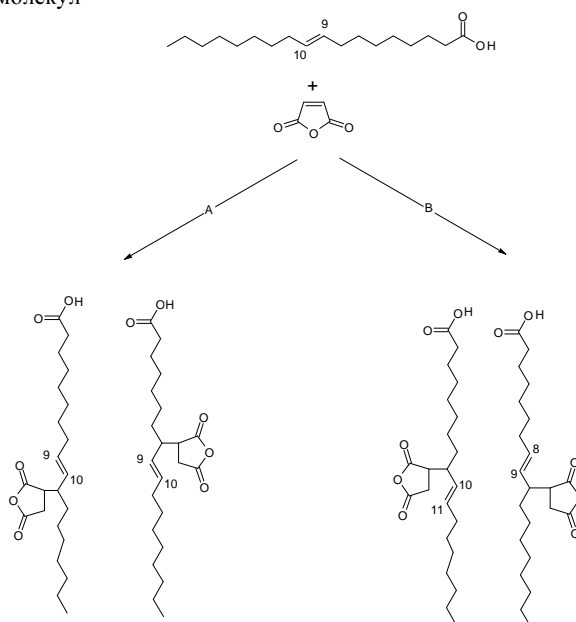


Рис. 1. Пути образования аддуктов МА и ОК [1]: А – аллильное присоединение, В – еновое взаимодействие

малеинового ангидрида, сколько в кислоте несопряженных кратных связей [2]. В последнее же время подробно изучают маллеинизацию не самих длинноцепочечных ненасыщенных карбоновых кислот, а их эфиров [3-5]. Причем, способностью присоединять малеиновый ангидрид обладают именно цис-изомеры таких эфиров [5].

Также известны факты использования катализаторов в реакциях малеинового ангидрида с олеиновой кислотой по двойным связям. В [4] с этой целью применяли соединения бора: соли, ангидрид и кислоту. Авторами также исследована кинетика взаимодействия в температурном диапазоне 150-300 °С. А контроль реакции вели по степени конверсии малеинового ангидрида.

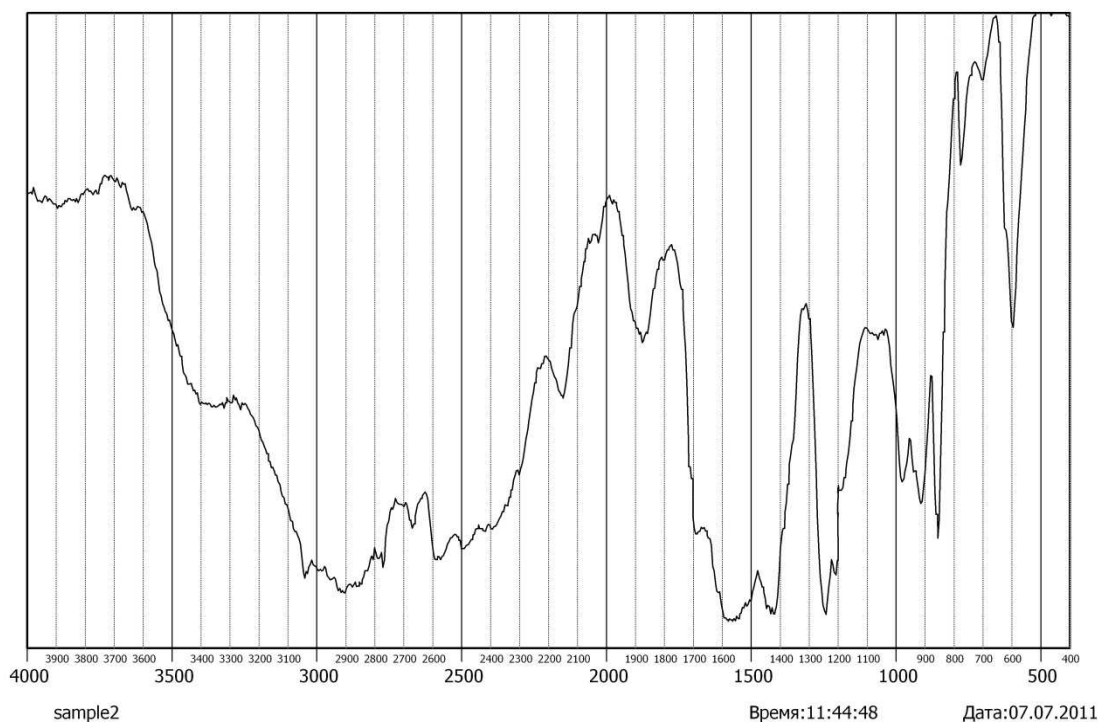


Рис. 2. ИК-спектр продукта реакции – тонких бесцветных пластин

Так как взаимодействие малеинового ангидрида с олеиновой кислотой происходит по двум независимым механизмам, то подбором параметров реакций можно добиться изменения выхода того или иного продукта. Именно это и стало задачей данной исследовательской работы.

2. Лабораторные исследования.

Как уже было сказано выше, изменяя параметры синтеза, можно регулировать выход основных и побочных продуктов. К таким параметрам относятся: соотношения реагентов, температура, время выдержки, pH среды, наличие или отсутствие растворителя, катализаторы. Изучение литературы по теме исследований показало, что маллеинизация олеиновой кислоты хорошо изучена в плаве и с применением катализаторов в данном случае соединений бора. Соотношение реагентов и температурный режимы исследованы при изучении кинетики процесса. Однако совершенно не рассмотрены влияние растворителей и pH среды. Так же интересно влияние других катализаторов.

В лаборатории проводили синтезы в различных условиях: в расплаве при 180-210 °С, при кипении в органических растворителях (в трихлорэтилене, перхлорэтилене, в о-ксилоле), с и без использования катализатора (TiCl₄). Малеиновый ангидрид при этом брали в 20 % избытке от теоретического.

Так, для определения взаимодействия в плаве использовали следующую методику. В установленную на масляную баню трехгорлую колбу объемом 50 см³, снабженную термометром, мешалкой и обратным холодильником, загружали расчетное количество олеиновой кислоты (18,2 г), включали нагрев и перемешивание. При достижении массой температуры 50 °С начинали загрузку предварительно размолотого малеинового ангидрида (7,5 г) в течении 20 минут. Далее

при перемешивании реакционную массу нагревали до 180-210 °С и при этих температурах выдерживали в течении 3-4 часов. Реакционная масса при температурах свыше 150 °С представляет собой темно-коричневую непрозрачную жидкость с большим количеством черного зернистого осадка. Чем выше температура выдержки, тем больше осадка (20 до 40% по массе). Выделить чистый целевой продукт не удалось.

Влияние растворителей на синтез исследовали по следующей методике. В трехгорлую колбу, объемом 50 см³, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружали 20 мл растворителя (трихлорэтилена или перхлорэтилена), а также расчетные количества олеиновой кислоты и малеинового ангидрида. Включали перемешивание реакционной массы и её нагрев до температуры кипения растворителя (87 и 121 °С соответственно), реакционную массу выдерживали при кипении 3-4 часа. Через каждые 30 минут выдержки отбирали пробу реакционной массы на определение ее кислотного числа.

Реакционная масса в этом случае представляла собой прозрачный слабо-желтый раствор, при охлаждении которого до комнатной температуры в растворе выпадает осадок в виде прозрачных игольчатых кристаллов, кислотное число которых составило 348-369 мг КОН/г, а их температура плавления - 140-142 °С. Осадок отфильтровывали под вакуумом на воронке Шота (ПОР 160). Выход такого кристаллического продукта составлял около 50 % по массе.

Выпариванием растворителя из фильтрата определены еще 2 продукта синтеза: белые зернистые кристаллы с кислотным числом 162 мг КОН/г и температурой плавления 43 °С, выход которых составлял 10-15 %. А также светло-коричневая густая жидкость,

кислотное число которой 264 мг КОН/г, с выходом до 40 % по массе.

В случае применения катализатора синтеза проводили по следующей методике. В трехгорлую колбу, объемом 50 см³, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником загружали 30 мл органического растворителя (перхлорэтилена, о-ксилола, гексана) и расчетное количество олеиновой кислоты. Далее в колбу осторожно загружали катализатор TiCl₄, массой 0,3% от расчетного количества малеинового ангидрида. При перемешивании порционно в течении нескольких часов загружали расчетное количество малеинового ангидрида. При этом следили за температурой, избегая её резких скачков. После полной загрузки реагентов реакционную массу выдерживали в течении двух часов при температуре 50 °С и постоянном перемешивании. Загрузив все расчетное количество малеинового ангидрида, через каждые 30 минут отбирали реакционную массу для определения ее кислотного числа по вышеуказанной методике. Также были получены 3 вида продукта: бесцветные игольчатые и белые зернистые кристаллы, светло-коричневая густая жидкость.

Наличие двойной связи в соединениях определяли бромид-броматным способом.

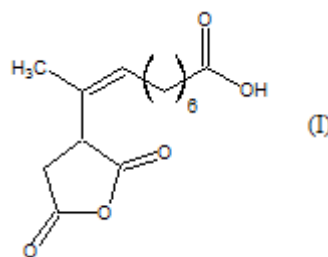
3. Результаты и их обсуждение. Подтверждение наличия тех или иных функциональных структур в молекулах, а также длину углеводородных радикалов проводили ИК-спектроскопией в растворе бромида калия, а также с помощью ЯМР в CDCl₃.

Полосы поглощения с максимумами в 840 и 800 см⁻¹ (рис. 2) указывают, что в молекуле прозрачных бесцветных пластин есть двойная связь в углеводородной цепи [6]. Максимумы же в 1700 см⁻¹, 2690 см⁻¹, 1700 см⁻¹,

2780 см⁻¹ свидетельствуют о наличии сопряженных карбоксильных групп.

ЯМР анализ продукта (рис. 3) дал следующие результаты. В молекуле вещества, представленного тонкими бесцветными пластинами, есть 6 метиленовых групп, одна метильная группа при третичном атоме углерода, одна метиленовая группа, отстоящая от углеводородного радикала, а так же двойная связь в углеводородном радикале [7].

На основании всех экспериментальных данных можно сделать вывод, что основное вещество, получаемое при взаимодействии малеинового ангидрида с олеиновой кислотой при кипячении в органических растворителях, имеет следующую структурную формулу (I).



Как видно из результатов проведенных экспериментов, произошло присоединение остатка олеиновой кислоты к малеиновому ангидриду с разрывом ее по двойной связи, с сохранением двойной связи в углеводородном радикале, со смещением ее в сторону к карбоксильной группе.

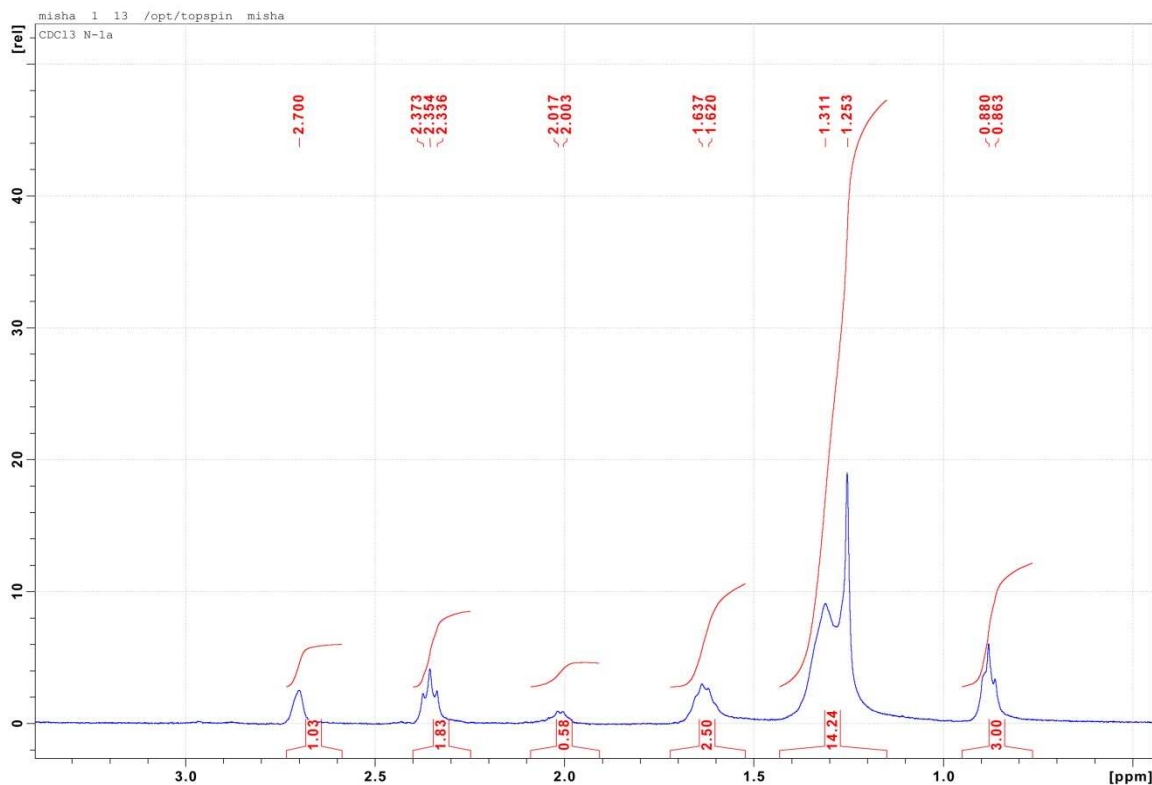


Рис. 3. ЯМР-спектр продукта реакции – тонких бесцветных пластин

Вещество, полученное в ходе реакции обладает поверхностно-активными свойствами, что доказано в ходе исследования стабильности обратных эмульсий, а также в результате приготовления ассоциата метанола с этаноламинами, где полученный ПАВ выступает в роли стабилизатора и диспергатора в сочетании с неионогенными ПАВ.

Очевидно, что разрыву углеводородной цепи олеиновой кислоты способствовало влияние органического растворителя. Возможно, перхлорэтилен, который имеет рН среды около 4, образует с олеиновой кислотой промежуточный комплекс, активный в нуклеофильных процессах. Избыток π -электронов при этом наблюдается при девятом атоме углерода углеводородной цепи олеиновой кислоты. Такое смещение электронной плотности к девятому атому провоцирует сильный индукционный эффект σ -связи между десятым и одиннадцатым атомами, с последующим разрывом этой связи. Активная частица остатка олеиновой кислоты с избытком электронной плотности при девятом атоме углерода в цепи атакует углероды при двойной связи в малеиновом ангидриде, несущие частично-положительные заряды. Эти заряды обусловлены частичным смещением π -связи малеинового ангидрида в сторону карбоксильных групп, где образуется единая π -система с неподеленными электронными парами кислорода. Между девятым атомом углерода олеиновой кислоты и одним из ненасыщенных атомов углерода малеинового ангидрида образуется прочная σ -связь, а π -система олеиновой кислоты смещается к наименее насыщенному атому углерода в положении 8. Подвижный водород девятого атома перемещается к 10, превращая его в устойчивую метильную группу.

Таким образом, изучена и показана роль перхлорэтилена как растворителя в нуклеофильном присоединении остатка олеиновой кислоты к малеиновому ангидриду по двойной связи.

4. Выводы. В результате проведенной работы было выявлено, что:

- взаимодействие малеинового ангидрида с олеиновой кислотой по двойным связям при высоких температурах (180-210 °С), в органических растворителях или в присутствии катализаторов типа кислоты Льюиса, может происходить по нескольким механизмам: аллильное присоединение, еновое взаимодействие и нуклеофильное присоединение с разрывом цепи;

- перхлорэтилен с рН среды около 4 влияет на процесс нуклеофильного взаимодействия олеиновой кислоты с малеиновым ангидридом по двойным связям, провоцируя образование нового продукта – аддукта малеинового ангидрида и остатка олеиновой кислоты;

- при проведении синтеза в органических растворителях (например в перхлорэтилене) основными продуктами взаимодействия являются бесцветные тонкие пластины с кислотным числом 348-369 мг КОН/г и температурой плавления 140-142 °С.

Л и т е р а т у р а

1. Peng E. Succinic Anhydrides Functionalized Alkenoic Ligands: A Facile Route to Synthesize Water Dispersible Nanocrystals / E. Peng, J. Ding, J. Min Xue / Electronic Supplementary Material (ESI) for Journal of Materials Chemistry This journal is The Royal Society of Chemistry // J. Mater. Chem. – 2012. – Vol. 22. – P. 13832-13840.
2. Тютюнников Б. Химия жиров / Б. Тютюнников, З. Бухштаб, Ф. Гладкий [и др.] – М.: Колос, 1992. – 448с.

3. Holmberg K. Addition of Maleic Anhydride to Esters of Mono-unsaturated Fatty Acids / K. Holmberg, J.-A. Yohansson // Acta Chemica Scandinavica. – 1982. – Vol. B 36. – P. 481-485.
4. Пат. 2569420 США МПК С 10 М 342, Method of Preparing adducts / Milton Kosmin; заявитель и патентообладатель - Monsanto Chemical Company, St; Louis, Mo., a corporation of Delaware. – № 144 385; заявл. 15.02.50; опубл. 25.09.51.
5. Rheineck A. E. Reaction of Maleic Anhydride with cis-Isolated Unsaturated Fatty Acid Esters / A. E. Rheineck, T. H. Khoe // European Journal of Lipid Science and Technology. – 1969. – Vol. 71, iss. 8. – P. 644-652.
6. Козлова Н. Спектрофотометрическое определение присадок в маслах / Н. Козлова, Л. Молчанова, Л. Демкина // Хим. промышленность. – 1971. - № 5. – С. 32-34.
7. Свердлов М.Н. Колебательные спектры многоатомных молекул / М.Н. Свердлов, М.А. Ковнер. – М.: Наука. – 1970. – 239 с.

R e f e r e n c e s

1. Peng E. Succinic Anhydrides Functionalized Alkenoic Ligands: A Facile Route to Synthesize Water Dispersible Nanocrystals / E. Peng, J. Ding, J. Min Xue // J. Mater. Chem. – 2012. – Vol. 22. – P. 13832-13840.
2. Тютюнников Б. Himija zhyrov / B. Tjutjunnikov, Z. Buhshstab, F. Gladkiy [i dr.] – М.: Колос, 1992. – 448 с.
3. Holmberg K. Addition of Maleic Anhydride to Esters of Mono-unsaturated Fatty Acids / K. Holmberg, J.-A. Yohansson // Acta Chemica Scandinavica. – 1982. – Vol. B 36. – P. 481-485.
4. Pat. 2569420 US, МПК С 10 М 342. Method of Preparing adducts / Milton Kosmin; zajavitel i patentoobladatel Monsanto Chemical Company, St; Louis, Mo., a corporation of Delaware. – № 144 385; zajavl. 15.02.50; opubl. 25.09.51.
5. Rheineck A. E. Reaction of Maleic Anhydride with cis-Isolated Unsaturated Fatty Acid Esters / A. E. Rheineck, T. H. Khoe // European Journal of Lipid Science and Technology. – 1969. – Vol. 71, iss. 8. – P. 644-652.
6. Kozlova N. Spectrofotometricheskoe opredelenie prisadok v maslah / N. Kozlova, L. Molchanova, L. Demkina // Him. promyshlennost. – 1971. - № 5. – S. 32-34.
7. Sverdlov M.N. Kolebatelnyje spektry mnogoatomnyg molekul / M.N. Sverdlov, M.A. Kovner. – М.: Nauka. – 1970. – 239 s.

Ал-Хаддад Дж. А., Кисельова-Логінова К. В. Взаємодія малеїнового ангідриду та олеїнової кислоти по подвійних зв'язках

Розглянута можливість взаємодії малеїнового ангідриду з олеїновою кислотою по подвійним зв'язкам в різних умовах: уплаві, в середовищі органічних розчинників і з використанням катализаторів нуклеофільного приєднання. Отримана нова поверхнево-активна речовина взаємодією малеїнового ангідриду з олеїновою кислотою при кипінні в органічних розчинниках. Показано вплив розчинника на перебіг реакції. Відзначено, що при використанні органічного розчинника з кислим рН середовища, - відбувається розрив олеїнової кислоти за подвійним зв'язком з подальшим приєднанням її залишку до малеїнового ангідриду.

Ключові слова: малеїновий ангідрид, олеїнова кислота, нуклеофільне приєднання, енова взаємодія.

Al-Haddad A. G., Kiseliova-Loginova Ye. V. The double bonds reaction of maleic anhydride and oleic acid

In the article the interaction maleic anhydride and oleic acid in different conditions: in the melt, in an organic solvent and with catalyst.

A brown viscous liquid was a product of reaction in the melt (150-300 °C). It is the double bond's adducts of maleic anhydride and oleic acid.

A transparent needle crystals was a product of reaction in an organic solvent. The temperature was 87 and 121 °C. It's the boiling point of the solvent. The product is adduct of maleic anhydride and oleic acid residue. The its acid number is 348-369 mg KOH/g.

The catalyst was $TiCl_4$. In the presence of a catalyst the products of reaction was black solid sediment. It's reaction byproducts.

Shows the effect of the organic solvent on the double bond's reaction maleic anhydride and oleic acids. In result oleic acid breaks.

Keywords: *maleic anhydride, oleic acid, nucleophilic accession, ene-interaction.*

Ал-Хаддад Джасим Амир – здобувач кафедри екології, Інститут хімічних технологій (м. Рубіжне) Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля.

Кисельова-Логінова Катерина Валеріївна – к.т.н., старший викладач кафедри екології, Інститут хімічних технологій (м. Рубіжне) Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля.

Рецензент: Суворін О. В. – д.т.н., доцент.

Стаття подана 14.10.2014

УДК 678.743.41.033.06462

СПОСОБ СУХОГО ПРИГОТОВЛЕНИЯ В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ КОМПОЗИЦИИ ФТОРОПЛАСТА 4 С КОКСОМ

Багринцев И. И., Ревенко С. А., Табунщиков В. Г., Карпюк Л. В.

METHOD OF DRY PREPARATION THE FLUORINE STRATUM 4 WITH COKE COMPOSITION IN CHEMICAL INDUSTRY

Bagrincev I. I., Revenko S. A., Tabunshnikov V. G., Karpjuk L. V.

Найден новый способ приготовления наполненных фторопластов, состоящих из порошкообразного фторопласта 4 и литейного кокса, заключающийся в замене мокрого смешения исходных компонентов на сухое их быстрое смешивание в центробежном смесителе с получением качественной композиции Ф4К20, удовлетворяющей требованиям ТУ6-05-1412-71.

Ключевые слова: фторопласт, кокс, способ, сухой, смеситель, композиции.

Введение. В настоящее время в производстве наполненных фторопластов используют способ мокрого смешения исходных компонентов в жидкой среде [1]. Впоследствии жидкая среда удаляется сушкой массы. Этот способ получения смеси представляет собой трудоемкий технологический процесс, имеющий сложное аппаратное оформление и большую продолжительность. Для упрощения технологической схемы и сокращения времени смешения предложен способ сухого смешения, заключающийся в том, что готовая смесь получается непосредственно в смесителе. В качестве смешиваемых компонентов использовали порошкообразный фторопласт 4 и литейный кокс в соотношении 1:0,235. в результате смешения получается композиция Ф4К20, которая должна удовлетворять требованиям ТУ6-05-1412-71.

Изложение основного материала. В Северодонецком НИИхиммаше проведены исследовательские работы по выбору рационального типа смесителя и определению оптимального размера частиц смешиваемых компонентов для получения качественной смеси. После предварительных экспериментов на различных типах смесителей, применяемых для получения

смесей сыпучих материалов (центробежном, плужном, ленточном), было установлено, что по степени равномерности распределения компонентов наиболее эффективным является центробежный смеситель [3]. Поэтому все эксперименты по изготовлению композиции Ф4К20 были проведены на нем (см. рисунок).

Лабораторный центробежный смеситель общей емкостью 12,5 л состоит из вертикального цилиндрического корпуса 1, в нижней части которого расположено перемешивающее устройство 3, приводимое во вращение электродвигателем 7 через ременную поликлиновую передачу 6. Загрузка смешиваемых компонентов и смеситель осуществляется через штуцера на крышке 2. Готовая смесь выгружается из смесительной камеры при вращающемся рабочем органе через выгрузочный патрубков 5. Смеситель установлен на станине 4. Перемешивающее устройство состоит из двух лопастей (верхней и нижней), которые установлены друг над другом на одном вертикальном валу. Лопасти, вращаясь с большой скоростью, отбрасывают под действием центробежных сил материал к периферии смесительной камеры, где он по стенкам поднимается вверх, а затем в центре опускается вниз. Таким образом осуществляется интенсивное трехмерное движение материала по всему объему смесительной камеры, что создает условия для быстрого получения качественной смеси. В момент удара материала о стенки корпуса, а также за счет трения о лопасти происходит диспергирование агломератов (комков) фторопласта 4, имеющихся в исходном продукте.

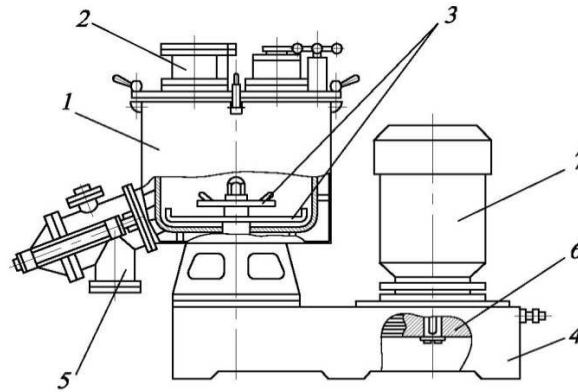


Рис. Центробежный смеситель:

1 – корпус; 2 – крышка; 3 – перемешивающее устройство; 4 – станина; 5 – выгрузочный патрубок;
6 – ременная поликлиновая передача; 7 – электродвигатель

Таблица

Физико-механические свойства композиции Ф4К20

Дисперсность, мкм		Плотность, г/см ³	Разрушающее напряжение, кг/см ²	Относительное удлинение, %	Показатель износа, г/ч
Фторопласта 4	кокса				
<40	<40	2,145	159	266	$0,89 \cdot 10^{-3}$
<40	40-70	2,136	157	123	$0,98 \cdot 10^{-3}$
<40	70-100	2,135	161	110	$0,73 \cdot 10^{-3}$
40-80	<40	2,109	162	133	$0,42 \cdot 10^{-3}$
40-80	40-70	2,097	155	95	$0,46 \cdot 10^{-3}$
40-80	70-100	2,097	149	140	$0,45 \cdot 10^{-3}$
60-100	<40	2,086	147	125	$0,61 \cdot 10^{-3}$
60-100	40-70	2,082	143	83	$1,03 \cdot 10^{-3}$
60-100	70-100	2,078	152	96	$0,62 \cdot 10^{-3}$
Способ мокрого смешения		2,146	145	133	$0,82 \cdot 10^{-3}$

Результаты исследований. В процессе выполнения экспериментальных работ на лабораторном смесителе установлено, что длительность приготовления композиции составляет 4 минуты при частоте вращения рабочих органов 900 об/мин и коэффициенте загрузки 0,6.

При проведении исследований сухого способа приготовления композиции оказалось, что на качество приготавливаемой смеси оказывает значительное влияние гранулометрический состав смешиваемых компонентов. Исходя из этого исследовалась возможность получения качественной композиции при смешении фторопласта 4 и кокса при различных сочетаниях их гранулометрического состава. После проведения предварительных замесов для изучения этого вопроса были выбраны следующие фракции фторопласта 4: менее 40; 40-80; 60-100 мкм; кокса менее 40; 40-70; 70-100 МКМ.

Для оценки качества композиций, приготовленной сухим способом, после каждого замеса отбирались пробы, из которых затем изготавливались образцы для проверки физико-механических свойств композиции. Образцы были светло-серого цвета в отличие от образцов черного цвета, полученных мокрым способом. Результаты испытаний и данные о свойствах образцов

композиции, приготовленной мокрым способом, приведены в таблице.

Композиция Ф4К20, приготовленная сухим способом с использованием материалов с различным исходным гранулометрическим составом, по многим показателям не уступает композиции, приготовленной мокрым способом. В случае получения композиции из фторопласта 4 и кокса, имеющих дисперсность частиц менее 40 мкм, относительное удлинение образцов в два раза превышает показатели композиции, приготовленной мокрым способом. Значительно выше показатели по разрывному напряжению и износостойкости.

Следовательно, установлена возможность приготовления качественной композиции Ф4К20 сухим способом в центробежном смесителе при условии использования для этих целей фторопласта 4 и кокса с дисперсностью частиц не более 40-70 мкм.

Выводы. Композиция Ф4К20, приготовленная сухим смешиванием фторопласта 4 с коксом по своим физико-механическим показателям удовлетворяет требованиям ТУ6-05-1412-71 (см.таблицу). На основании полученных данных разработан промышленный образец центробежного смесителя ЦП-40.

Техническая характеристика смесителя:	
Емкость, л	
рабочая	400
номинальная	630
Привод	
электродвигатель типа	ВАО -82-4
мощность, кВт	55
Частота вращения вала, об/мин	1470
Поликлиновая передача	
передаточное число	2,8
Частота вращения рабочих органов, об/мин (рад/с)	525(55)
Габаритные размеры, мм	
длина	3400
ширина	1650
высота	1745
Масса, кг	2059

Л и т е р а т у р а

1. Горяинова А. В. Фторопласты в машиностроении / Горяинова А. В., Божков Г. К., Тихонова М. С. - М.: Машиностроение, 1971. – 232 с.
2. Модестов В. Б. Смесители сыпучих и пастообразных материалов: Монография. – Луганск, СПД Резников В. С., 2011. – 352 с.
3. Макаров Ю. И. Аппараты для смешения сыпучих материалов / Макаров Ю. И. - М.: Машиностроение, 1973. – 216 с.

R e f e r e n c e s

1. Gorjainova A. V. Ftoroplasty v mashinostroenii / Gorjainova A. V., Bozhkov G. K., Tihonova M. S. - M.: Mashinostroenie, 1971. – 232 s.
2. Modestov V. B. Smesiteli sypuchih i pastoobraznyh materialov: Monografija. – Lugansk, SPD Reznikov V. S., 2011. – 352 s.
3. Makarov Ju. I. Apparaty dlja smeshenija sypuchih materialov / Makarov Ju. I. - M.: Mashinostroenie, 1973. – 216 s.

Багрінцев І. І., Ревенко С. А., Табуншіков В. Г., Карпюк Л. В. Спосіб сухого приготування в хімічній промисловості композиції фторопласту 4 з коксом.

Отримано новий спосіб приготування наповнених фторопластів, які складаються з порошкоподібного фторопласту 4 і ливарного коксу, що полягає у заміні мокрого змішування на сухе при змішуванні їх у відцентровому змішувачі з отриманням якісної композиції Ф4К20, що задовольняє вимогам ТУ6-05-1412-71.

Ключові слова: фторопласт, кокс, спосіб, сухий, змішувач, композиції.

Bagrincev I. I., Revenko S. A., Tabunshnikov V. G., Karpjuk L. V. Method of dry preparation the fluorine stratum 4 with coke composition in chemical industry.

New method of preparation filled fluorine strata consisting of the powder fluorine stratum 4 and foundry coke was obtained. It is concluded from change wet mixture of initial components to dry one when mixing them in centrifugal mixer with preparation quality composition Ф4К20, satisfying requirements ТУ6-05-1412-71.

Key words: photostratum, coke, method, dry, mixture, composition.

Багрінцев Іван Іванович – к.т.н., доцент, доцент кафедри обладнання хімічних підприємств, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк)

Ревенко Станіслав Антонович - к.т.н, с.н.с., доцент кафедри обладнання хімічних підприємств, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк)

Табуншіков Володимир Георгійович - старший викладач кафедри обладнання хімічних підприємств, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк)

Карпюк Людмила Вікторівна –старший викладач кафедри обладнання хімічних підприємств, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк)

Рецензент: **Суворін О. В.** - д.т.н., доцент.

Статья подана 09.10.2014

УДК 621.929.6

ОПТИМИЗАЦИЯ КОНСТРУКЦИИ СМЕСИТЕЛЯ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Багринцев И. И., Ревенко С. А., Табунщиков В. Г., Карпюк Л. В., Галабурда Н. И.

OPTIMIZATION OF THE DESIGN OF THE MIXER FOR THE PREPARATION OF POLYMER COMPOSITIONS

Bagrintsev I. I., Revenko S. A., Tabunschikov V. G., Karpyuk L. V., Galaburda N. I.

Изменение конструкции смесительной камеры центробежного смесителя и использование многолопастной мешалки позволили снизить частоту вращения рабочего органа смесителя при сохранении эффективности смешивания. Исследования, проведенные на модернизированном смесителе, позволили получать полимерные композиции при затратах энергии в 3-5 раз меньше по сравнению с аналогичными затратами в смесителях существующей конструкции.

Ключевые слова: центробежный смеситель, лопастная мешалка, смесительная камера, привод, мощность, однородность смеси, полимерная композиция.

Введение. Пластические массы, из которых изготавливают различные изделия, практически никогда не состоят из одного компонента. Для изготовления изделий в полимеры, как правило, вводят стабилизаторы, красители, вспенивающие вещества и другие компоненты. После определения состава полимерной композиции производят смешивание выбранных компонентов. Под смешиванием понимают принудительно осуществляемый процесс перехода системы из состояния, характеризующегося сосуществованием областей, состоящих из одного компонента, в состояние со статически случайным распределением ингредиентов.

Изложение основного материала. Для приготовления вышеуказанных композиций широко используют центробежные смесители. С их помощью можно за короткое время приготовить высококачественную смесь, эти смесители технологичны в изготовлении и удобны в эксплуатации [1, 2]. Однако, наряду с этим, центробежные смесители имеют и существенный недостаток – большие затраты энергии на перемешивание. Вследствие чего ёмкость смесительной камеры не превышает 400 литров.

В связи с этим возникла необходимость совершенствования конструктивных решений центробежного смесителя. Предпосылкой такого

совершенствования явился опыт промышленной эксплуатации таких смесителей, а также анализ зависимости мощности приводов от конструктивных параметров смесительной камеры машины. Анализ полученных данных показал, что мощность на перемешивание сыпучих компонентов может быть снижена за счет снижения частоты вращения рабочего органа смесителя, но при этом конструкция рабочего органа и форма смесительной камеры должны способствовать повышению эффективности перемешивания.

Для выполнения данной задачи была создана лабораторная модель центробежного смесителя (рис. 1), который состоит из вертикального цилиндрического корпуса с эллиптическим днищем.

Для организации движения сыпучего материала от периферии к оси смесительной камеры в нее поочередно вставляли конические вставки с различным углом конусности. У днища на валу был установлен рабочий орган, выполненный в виде многолопастной мешалки (рис. 2). Такая конструкция рабочего органа позволяет создать интенсивные восходящие потоки перемешиваемого материала.

Вращение рабочего органа осуществлялось от электродвигателя постоянного тока, что позволило изменять его частоту вращения в широких пределах.

Контролируемые входные параметры смесителя: мощность, потребляемая на перемешивание, и однородность приготавливаемой смеси. Мощность N_B , потребляемую смесителем на перемешивание, определяем по формуле:

$$N_B = N - N_{xx}, \quad (1)$$

где N - мощность, потребляемая двигателем при загруженном смесителе (измеренная ваттметром Д-522, класс точности 0,2), Вт;

N_{xx} - мощность, потребляемая смесителем при холостом ходе, Вт.

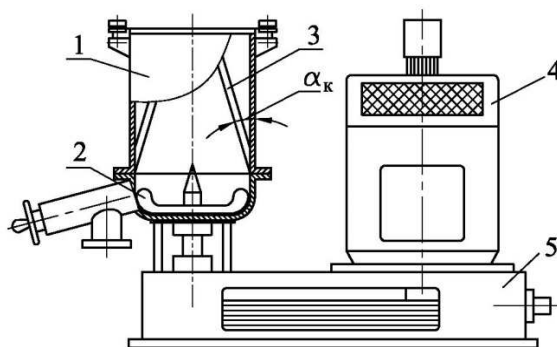


Рис. 1. Лабораторный центробежный смеситель:
1 – корпус; 2 – лопастная мешалка; 3 – коническая вставка; 4 – электродвигатель постоянного тока; 5 – станина

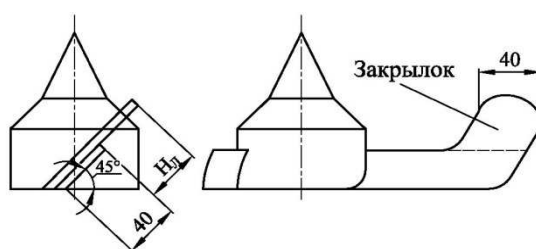


Рис. 2 Схема лопастной мешалки

В качестве варьируемых параметров были приняты:

n – частота вращения рабочего органа;

α_K – угол наклона образующей конической вставки к вертикали, град.;

H_n – изменяемый размер закрылок лопастной мешалки, мм.

Однородность приготовляемой смеси, оценивается коэффициентом неоднородности V_C [3].

Исследование влияния на эффективность работы смесителя параметров n , H_n , и α_K осуществляли на пяти уровнях (при $n = 250, 300, 350, 400$ и 450 об/мин; $\alpha_K = 30, 45$ и 60° ; $H_n = 0, 20, 40, 60$ и 80 мм). С целью сокращения числа экспериментов была использована методика рационального планирования [4], позволяющая получать достоверные результаты при сравнительно небольшом числе экспериментальных данных.

Результаты исследований. Обработка результатов исследований в соответствии с указанной выше методикой позволила получить экспериментальную зависимость мощности, потребляемой смесителем, от исследуемых факторов:

$$N_n = n^{1.5} (250 + 2,5H_n)^{1.5} (13 + 5tg\alpha_K) \cdot 10^{-5} \quad (2)$$

а также уравнение для определения качества смеси, оцениваемого коэффициентом неоднородности

$$V_C = \frac{10}{n \cdot \cos^2(\alpha_K - 32)} \left[\frac{23 + (0,1H_n)^2}{1 + (0,1H_n)^2} + 5 \right] \quad (3)$$

Анализ этих уравнений показал, что при $n = 300-350$ об/мин, $\alpha_K = 30-45^\circ$, $H_n = 20-40$ мм и ширине лопасти, равной 40 мм, обеспечивается получение качественной смеси при рациональной величине потребляемой мощности. Эти данные были положены в основу создания лабораторного лопастного смесителя-деагрегатора вместимостью 40 л (рис. 3).

Смеситель состоит из вертикального корпуса, выполненного в виде усеченного конуса. В нижней части корпуса расположен рабочий орган, представляющий собой трехлопастную мешалку. Окружная скорость мешалки составляет 5 м/с, что в 3-5 раз меньше по сравнению со скоростью мешалки серийных центробежных смесителей.

В центробежных смесителях готовят также полимерные композиции с добавлением жидких компонентов. Причем их содержание принимают таким, что в конечном итоге смесь остается сыпучей. Но в начальной стадии их введения в смеси образуются агломераты (комки). Для их разрушения и восстановления интенсивности силового воздействия со стороны рабочего органа на перемешиваемый материал внутри смесительной камеры установлена, в непосредственной близости от мешалки, горизонтальная деагрегирующая головка, которая приводится во вращение непосредственно от электродвигателя мощностью 0,8 кВт ($n = 1370$ об/мин).

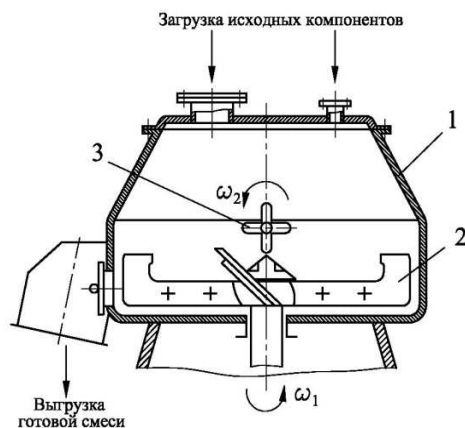


Рис. 3. Лопастной смеситель-дезагрегатор:
1 – корпус; 2 – лопастная мешалка; 3 – дезагрегирующая головка

Выводы. Испытания смесителя показали, что он за 15-30 секунд обеспечивает приготовление смеси с коэффициентом неоднородности 3-4% при однопроцентном содержании ключевого компонента. Установлено также, что в смесителе можно приготовить смеси с большей адгезионной способностью, чем в серийных центробежных смесителях. При этом мощность, необходимая для приготовления смесей в новом смесителе, в 3-5 раз меньше, чем в смесителях типа ЦЛ, а диапазон его применения соответствует области использования центробежных лопастных и плунжерных смесителей [1].

Внедрение смесителя-дезагрегатора в промышленность позволит в 3-5 раз уменьшить энергоёмкость центробежных смесителей, создать такие смесители вместимостью до 1000 л и более, а также сократить число типов серийно выпускаемых смесителей.

Литература

1. Смесители для сыпучих и пастообразных материалов: каталог / – М.: ЦИНТИХимнефтемаш, 1991.
2. Модестов В. Б. Смесители сыпучих и пастообразных материалов: монография. – Луганск: СПД Резников В. С., 2011. – 352 с.
3. Макаров Ю. И. Аппараты для смешения сыпучих материалов / Макаров Ю. И. – М.: Машиностроение, 1973. – 216 с.
4. Протодьяконов М. М., Методика рационального планирования экспериментов / М. М. Протодьяконов Р. И. Тедер. – М.: Наука, 1970. – 76 с.

References

1. Smesiteli dlja sybuchih i pastoobraznyh materialov: katalog / – М.: CINTIHimneftemash, 1991.
2. Modestov V. B. Smesiteli sybuchih i pastoobraznyh materialov: monografija. – Lugansk: SPD Reznikov V. S., 2011. – 352 s.
3. Makarov Ju. I. Apparaty dlja smeshenija sybuchih materialov / Makarov Ju. I. – М.: Mashinostroenie, 1973. – 216 s.
4. Protod'jakonov M. M., Metodika racional'nogo planirovaniya jeksperimentov / M. M. Protod'jakonov, R. I. Teder. – М.: Nauka, 1970. – 76 s.

Багрінцев І. І., Ревенко С. А., Табуншіков В. Г., Карпюк Л. В., Галабурда Н. І. Оптимізація конструкції змішувача для готування полімерних композицій.

Дослідження, що були проведені на модернізованому відцентровому змішувачі, дозволили отримувати якісну полімерну композицію при витратах енергії у 3-5 разів менших за витрати на аналогічних змішувачах старої конструкції.

Зміна конструкції камери відцентрового змішувача і використання трьохлопасної мішалки дозволили знизити частоту обертання робочого органу змішувача при збереженні ефективності змішування. Для руйнування агломератів, які утворюються в початковій стадії приготування композиції, в змішувальній камері встановлена поблизу від мішалки дезагрегуюча голівка з горизонтальною віссю обертання, яка приводиться в рух від індивідуального електродвигуна потужністю 0,8 кВт ($n=1370$ об/хв). Це дозволило отримувати якісні полімерні композиції при витратах енергії у 3-5 разів менших, ніж в аналогічних змішувачах старої конструкції.

Ключові слова: відцентровий змішувач, лопастева мішалка, змішувальна камера, привід, потужність, однорідність суміші, полімерна композиція.

Bagrintsev I. I., Revenko S. A., Tabunschikov V. G., Karpyuk L. V., Galaburda N. I. Optimization of the design of the mixer for the preparation of polymer compositions.

Research conducted at the modernized centrifugal mixers, allowed to receive high-quality polymer composition at a cost of energy is 3-5 times less than costs of similar mixers old design.

Changing the constructions the camera and use a centrifugal the mixer helped to reduce the frequency of rotation of the mixer organ while maintaining the efficiency of mixing. For disperse agglomerates which are formed in the chief stage of preparing of the composition, the mixing chamber is installed near the mixer head with a horizontal axis set in motion from individual 0.8 kW electric motor ($n=1370$ rpm / per Minute). This allowed the to receive quality polymer compositions with energy costs 3-5 times smaller than similar mixers of old design.

Key words: centrifugal mixer, impeller, mixing chamber, actuator, power, homogeneity of the mixture, polymeric composition.

Багрінцев Іван Іванович – к.т.н., доцент, доцент кафедри обладнання хімічних підприємств, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк)

Ревенко Станіслав Антонович Антонович - к.т.н, с.н.с., доцент кафедри обладнання хімічних підприємств, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк)

Табунціков Володимир Георгійович - старший викладач кафедри обладнання хімічних підприємств, Технологічний інститут Східноукраїнського

національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк)

Карпюк Людмила Вікторівна – старший викладач кафедри обладнання хімічних підприємств, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк)

Галабурда Наталя Іллівна - старший викладач кафедри обладнання хімічних підприємств, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк)

Рецензент: Суворін О. В. - д.т.н., доцент.

Стаття подана 07.10.2014

УДК 66.011+66.023.2

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА КРЕКИНГА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СРЕДАХ

Гликин М. А., Мамедов Б. Б., Черноусов Е. Ю.

TECHNOLOGICAL ASPECTS OF HYDROCARBON FEEDSTOCKS CRACKING IN MOLTEN MEDIA

Glikin M. A., Mamedov B. B., Chernousov E. Yu.

Рассмотрены основные преимущества и недостатки металлов, солей и оксидов металлов при использовании их в качестве рабочего расплава в процессе крекинга углеводородов. В ходе анализа физико-химических свойств и термодинамических расчетов для приготовления расплавов предложены LiCl , KCl , NaCl , MgCl_2 , CaCl_2 , CuCl , ZnCl_2 , FeCl_3 и их эвтектические бинарные смеси. На основании материального и теплового балансов предложена конструкция реактора, работающего в автотермическом режиме при коксообразовании $\geq 8\%$ по массе на сырую нефть.

Ключевые слова: хлориды металлов, термическая стабильность, эвтектика, автотермический режим, двухзонный реактор.

Введение. Основной тенденцией развития химической промышленности является создание новых эффективных процессов, к которым в определенной мере можно отнести процессы с применением расплавов [1]. В ряде работ [1-5] описаны преимущества ведения деструктивных процессов в различных расплавах. Однако современная химическая технология относится к отраслям промышленности с умеренной динамикой совершенствования существующих принципов работы и внедрения новейших разработок в технологическое оформление производств. Зачастую это связано с тем, что для практической реализации новых технологических процессов является недостаточным наличие надежных экспериментальных данных, полученных в лабораторных условиях. При проектировании установки необходимой мощности важно точно знать, как применить имеющиеся экспериментальные данные для эффективной организации технологического процесса. Как правило, для этого необходимо решить ряд возникающих задач. Для исследуемого процесса крекинга углеводородного сырья в расплавленных средах основными такими задачами являются подбор расплава, его регенерация, поддержание

необходимого теплового режима и определение конструктивных особенностей реакционной аппаратуры.

Цель. Целью работы является решение основных технологических задач, возникающих при практической реализации исследуемого процесса крекинга углеводородного сырья в расплавленных средах.

Изложение основного материала. При экспериментальных исследованиях изучаемого процесса первым стоит вопрос о выборе веществ для приготовления расплава. Для деструктивной переработки углеводородов возможно применение, в основном, металлов, их солей и оксидов [1]. Основными требованиями, которые предъявляются к готовому расплаву, являются подходящий температурный интервал существования жидкой фазы расплава, его термическая и химическая стабильности, соответствие физико-химических свойств (плотность, вязкость, поверхностное натяжение, теплоемкость, теплопроводность, способность к смачиванию кокса и др.) параметрам ведения процесса и возможная каталитическая активность. В зависимости от используемого сырья в исследуемом процессе температура крекинга может составлять от 400 до 600 °С [6]. Соответственно применяемый расплав должен иметь температуру плавления ≤ 400 °С и температуру кипения ≥ 600 °С. Применение расплава с высокими значениями плотности (более 3 г/мл) и вязкости (более $150 \cdot 10^{-3}$ Па·с) усложняет барботаж [7] через него исходного сырья и затрудняет перемещение расплава в реакционной аппаратуре. Для обеспечения изотермических условий протекания реакций и эффективного подвода тепла в зону крекинга целесообразно использовать расплавы с высокими значениями теплоемкости и теплопроводности. При распаде молекул углеводородов в расплаве накапливается кокс, который в зависимости от природы расплава может

находиться в виде мелкодисперсных частиц, равномерно распределенных по всему объему (расплавы оксидов и солей металлов [1]), либо в виде коксовой корки над слоем расплава (расплавы металлов [6]). Очевидно, это обуславливается соотношением плотностей кокса и расплава, а также способностью расплава смачивать поверхность образующегося кокса. Для эффективной работы реактора крекинга расплав должен быть физически стабильным при рабочих температурах, давление насыщенных паров (ДНП) не должно превышать 1-2 мм.рт.ст. Также расплав не должен химически либо другим образом взаимодействовать с перерабатываемым сырьем, продуктами и другими реагентами, поступающими в реактор, кроме случаев, когда расплав оказывает каталитическое действие в протекающих реакциях [5]. Соответствие расплава данным требованиям позволяет вести крекинг углеводородов в непрерывном режиме и по мере необходимости проводить его регенерацию (выжиг кокса) кислородсодержащими реагентами (воздух, CO₂, H₂O и др.) [1,3,4]. В табл. 1 указаны основные преимущества и недостатки использования в качестве рабочего расплава металлов, их солей и оксидов.

Анализируя таблицу 1, можно сделать вывод, что наиболее подходящими компонентами для приготовления рабочего расплава в условиях исследуемого процесса крекинга являются соли металлов. Индивидуальные соли металлов и их различные смеси (в т.ч. эвтектические смеси) могут иметь температуру плавления от практически комнатной до 1000 °С и более [1]. Смешение солей позволяет не только создавать расплавы с необходимой температурой плавления, ДНП, плотностью, вязкостью, но и каталитически активные системы [1]. Устойчивость солей к окислению дает возможность проводить регенерацию расплава путем барботажа кислородсодержащих реагентов (выжиг кокса) без остановки реактора крекинга. Наличие

коррозионностойких конструкционных материалов решает проблему коррозии реакционных аппаратов.

Для деструктивных процессов наиболее часто применяются галогениды щелочных и щелочноземельных металлов, а также галогениды металлов переменной валентности. Главным образом применяются хлориды, что объясняется их доступностью и дешевизной по отношению к другим галогенидам. Иногда требуется более равномерно распределять кокс по объему расплава или абсорбировать расплавом попутно образующийся H₂S. В таких случаях в расплав вносят добавки – стеклообразующие оксиды (B₂O₃, SiO₂, MoO₂, V₂O₅ и др.) или карбонаты и гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов в количестве до 20% по массе [1]. Ниже (табл. 2) приведены некоторые физико-химические свойства расплавов различных хлоридов

Решающим фактором использования того или иного расплава является его термическая стабильность. Необратимые химические превращения большинства приведенных хлоридов при температурах 400...600 °С маловероятны, поэтому основной характеристикой стабильности является ДНП. При указанных температурах в жидком состоянии находятся только CuCl и ZnCl₂. Их ДНП при 500 °С составляет <1 и 1264 Па соответственно [8]. Для приведенных эвтектических смесей хлоридов, которые применяются в качестве рабочих расплавов, в литературе нет надежных данных об их ДНП в заданном диапазоне температур. В действительности же важно знать не значение ДНП для расплава, а кинетику его испарения и потери из реакционной аппаратуры. Для этого проведена серия экспериментов, в ходе которых фиксировалась потеря массы образца расплава во времени. Навеска расплава (100 г) выдерживалась при температуре 600 °С в течение 3 часов. Потеря массы расплава фиксировалась как разница между массой расплава до и после нагревания (табл. 3).

Таблица 1

Основные преимущества и недостатки применения расплавов металлов, их оксидов и солей

Используемый расплав	Преимущества	Недостатки
Металлы	- широкий температурный интервал существования расплава; - низкое ДНП при рабочих температурах; - высокие значения теплоемкости и теплопроводности.	- высокая плотность и вязкость расплава; - кокс находится на поверхности расплава; - высокая способность к окислению.
Соли металлов	- доступность; - возможность применения каталитически активных компонентов; - кокс распределяется по всему объему расплава; - возможность подбора смесей с необходимыми свойствами.	- многие соли термически нестабильны при рабочих температурах; - высокая коррозионная активность некоторых солей.
Оксиды металлов	- широкий интервал рабочих температур; - стеклообразующие оксиды способствуют равномерному распределению кокса.	- не применяются в восстановительных средах (наиболее эффективны в реакциях окисления).

Таблиця 2

Свойства расплавов хлоридов металлов и их эвтектических смесей [8,9]

Состав расплава, мол. доли	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	M, г/моль	Свойство расплава при 500 °С			
				ρ , г/мл	μ , мПа·с	C_p , Дж/моль·К	ДНП, Па
LiCl	614	1360	42,5	2,06	–	60,71	–
NaCl	801	1465	58,5	2,14	–	66,99	–
KCl	770	1407	74,5	1,97	–	66,99	–
MgCl ₂	708	1412	95,0	1,69	–	92,53	–
CaCl ₂	772	1627	111,0	2,05	–	81,35	–
AlCl ₃	192**	183	133,5	1,31	–	130,63	–
CuCl	430	1367	99,5	3,53	2,67	66,19	<1
ZnCl ₂	318	732	136,0	2,43	98	92,46	1264
FeCl ₃	304	315	162,5	2,90	–	82,20	–
LiCl (0,57); KCl (0,43)	352	*	56,3	2,01	*	63,41	*
NaCl (0,5); KCl (0,5)	660	*	66,5	2,05	*	66,99	*
NaCl (0,23); CuCl (0,77)	325	*	90,1	3,32	*	66,37	*
CuCl (0,12); ZnCl ₂ (0,88)	283	*	131,6	2,53	*	89,31	*
NaCl (0,62); ZnCl ₂ (0,38)	400	*	88,0	2,31	*	76,67	*
KCl (0,69); ZnCl ₂ (0,31)	433	*	93,6	2,18	*	74,89	*
MgCl ₂ (0,44); NaCl (0,56)	451	*	74,6	1,89	*	78,23	*
CuCl (0,87); CaCl ₂ (0,13)	385	*	101,0	3,32	*	68,16	*
NaCl (0,51); AlCl ₃ (0,49)	150	*	95,3	1,57	*	98,17	*
NaCl (0,48); FeCl ₃ (0,52)	156	*	112,6	2,71	*	74,90	*
KCl (0,45); FeCl ₃ (0,55)	206	*	122,9	2,65	*	75,36	*

* нет надежных литературных данных.

** температура плавления AlCl₃ в закрытой колбе при давлении 1715 мм.рт.ст.

Таблиця 3

Экспериментальные данные по термической стабильности расплавов

Состав расплава	Потеря массы, %	Состав расплава	Потеря массы, %
CuCl	0,23	KCl (0,69); ZnCl ₂ (0,31)	0,59
ZnCl ₂	2,46	MgCl ₂ (0,44); NaCl (0,56)	0,17
LiCl (0,57); KCl (0,43)	0,11	CuCl (0,87); CaCl ₂ (0,13)	1,98
NaCl (0,23); CuCl (0,77)	0,16	NaCl (0,51); AlCl ₃ (0,49)	34,63
CuCl (0,12); ZnCl ₂ (0,88)	1,37	NaCl (0,48); FeCl ₃ (0,52)	32,77
NaCl (0,62); ZnCl ₂ (0,38)	0,56	KCl (0,45); FeCl ₃ (0,55)	27,94

Следует отметить, что на практике рабочая температура составляет ~500 °С и для нормальной работы технологической установки потери расплава не должны превышать 1...2 % в сутки, поэтому можно применять достаточно большое количество расплавов.

Вязкость расплавов хлоридов большинства металлов при 400...600 °С не превышает $100 \cdot 10^{-3}$ Па·с, что является вполне приемлемым показателем в условиях исследуемого процесса. Отсутствие данных по вязкости эвтектических смесей хлоридов не является критичным, т.к. гидродинамические режимы работы реактора позволяют вести технологические расчеты без значения коэффициента вязкости [7].

Для оценки возможного взаимодействия расплава с исходным сырьем, продуктами и реагентами проведен соответствующий

термодинамический анализ (табл. 4). Дана оценка возможных реакций хлоридов с H₂, С, Н₂О и образующимся в ходе крекинга Н₂С. С кислородом воздуха, который применяется для регенерации расплава, хлориды металлов в исследуемых условиях не реагируют.

Из таблицы 4 видно, что большинство хлоридов термодинамически устойчивы при температурах 400...600 °С, что дает возможность широкого их применения в любых сочетаниях. Исключение составляют AlCl₃ и FeCl₃, которые не только реакционноспособные в данных условиях, но и также термически нестабильны, что ограничивает их применение. Возможность реакций CuCl и ZnCl₂ с Н₂С можно рассматривать с положительной стороны – расплав удерживает нежелательный компонент продуктов крекинга.

Таблица 4

Термодинамическая оценка

Реакция	-lgK _p при t, °C			Реакция	-lgK _p при t, °C		
	400	500	600		400	500	600
2LiCl + H ₂ → 2Li + 2HCl	39,50	33,18	28,33	CaCl ₂ + 2H ₂ O → Ca(OH) ₂ + 2HCl	9,80	8,65	7,76
2LiCl + 2C → Li ₂ C ₂ + Cl ₂	50,89	43,33	37,50	CaCl ₂ + H ₂ S → CaS + 2HCl	6,11	4,57	3,38
LiCl + H ₂ O → LiOH + HCl	6,40	5,63	4,90	2AlCl ₃ + 3H ₂ → 2Al + 6HCl	40,25	32,72	26,99
2LiCl + H ₂ S → Li ₂ S + 2HCl	10,51	8,59	7,13	4AlCl ₃ + 3C → Al ₄ Cl ₃ + 6Cl ₂	158,42	134,17	115,62
2NaCl + H ₂ → 2Na + 2HCl	38,82	32,44	27,55	AlCl ₃ + 3H ₂ O → Al(OH) ₃ + 3HCl	-5,89	-4,33	-3,17
2NaCl + 2C → Na ₂ C ₂ + Cl ₂	55,88	47,36	40,79	2AlCl ₃ + 3H ₂ S → Al ₂ S ₃ + 6HCl	2,69	0,86	-0,52
NaCl + H ₂ O → NaOH + HCl	10,40	8,80	7,55	2CuCl + H ₂ → 2Cu + 2HCl	0,35	-0,17	-0,51
2NaCl + H ₂ S → Na ₂ S + 2HCl	16,35	13,42	11,17	2CuCl + C → Cu ₂ C + Cl ₂	112,47	97,16	81,67
2KCl + H ₂ → 2K + 2HCl	42,47	35,59	30,30	CuCl ₂ * + 2H ₂ O → Cu(OH) ₂ + 2HCl	7,21	6,48	5,92
2KCl + 2C → K ₂ C ₂ + Cl ₂	52,37	45,62	39,28	2CuCl + H ₂ S → Cu ₂ S + 2HCl	-3,82	-3,93	-3,96
KCl + H ₂ O → KOH + HCl	12,38	10,55	9,13	ZnCl ₂ + H ₂ → Zn + 2HCl	9,27	7,10	5,44
2KCl + H ₂ S → K ₂ S + 2HCl	19,76	16,45	13,92	ZnCl ₂ + 2C → ZnC ₂ + Cl ₂	89,16	71,93	47,11
MgCl ₂ + H ₂ → Mg + 2HCl	26,22	21,69	18,22	ZnCl ₂ + 2H ₂ O → Zn(OH) ₂ + 2HCl	7,72	7,17	6,79
MgCl ₂ + 2C → MgC ₂ + Cl ₂	47,61	40,27	34,63	ZnCl ₂ + H ₂ S → ZnS + 2HCl	-2,07	-2,40	-2,64
MgCl ₂ + 2H ₂ O → Mg(OH) ₂ + 2HCl	2,97	2,75	2,57	2FeCl ₃ + 3H ₂ → 2Fe + 6HCl	-5,07	-6,30	-7,17
MgCl ₂ + H ₂ S → MgS + 2HCl	3,60	2,31	1,32	6FeCl ₃ + 2C → 2Fe ₃ C + 9Cl ₂	124,02	102,82	86,67
CaCl ₂ + H ₂ → Ca + 2HCl	38,44	32,38	27,72	FeCl ₃ + 3H ₂ O → Fe(OH) ₃ + 3HCl	3,50	3,76	3,96
CaCl ₂ + 2C → CaC ₂ + Cl ₂	48,00	40,58	34,85	2FeCl ₃ + 3H ₂ S → Fe ₂ S ₃ + 6HCl	-14,99	-13,87	-12,88

* для Cu(I) характерно диспропорционирование 2Cu⁺ → Cu²⁺ + Cu

Кроме подбора необходимого расплава важным этапом на пути реализации исследуемого процесса является его эффективная организация. Проведение процессов с применением жидких теплоносителей и наличием в них некондиционных углеводородов (кокса) дает возможность организации автотермического технологического режима с одновременной регенерацией расплава [1, 3, 4]. Интенсивность выжигания кокса определяется расходом окислительного реагента и условиями соблюдения необходимого теплового режима в реакторе, который определяется исходя из материально и теплового балансов потоков. Пример материального и теплового балансов крекинга 1000 кг/ч сырой западносибирской нефти в расплаве NaCl+ZnCl₂ при 500 °C представлен в таблицах 5 и 6 (данные экспериментальных исследований).

Таблица 5

Материальный баланс

Приход	кг/ч	Расход	кг/ч
Сырая нефть	1000	Газы	42
		Бензиновая фракция	233
		Дизельная фракция	457
		Тяжелый газойль	186
		Кокс	82
Итого:	1000	Итого:	1000

Из теплового баланса следует, что для работы реактора в автотермическом режиме необходимо выжигать 95,3% образующегося кокса или 7,8% кокса на исходное сырье. Теплота от сжигания оставшихся 4,7% (или 1,4% на исходное сырье) кокса может покрыть возможные тепловые потери или же быть утилизирована другим способом, например временным повышением расхода окислителя или добавлением в него водяного пара.

Следует отметить, что для обеспечения работы реактора в автотермическом режиме при переработке нефтяного сырья коксообразование должно быть на уровне не ниже 8% масс. на сырую нефть.

Таблица 6

Тепловой баланс

Приход	кДж/ч	Расход	кДж/ч
Сырая нефть	17600	Газы	42000
Тепло от выжигания кокса	2731420	Бензиновая фракция	243485
		Дизельная фракция	477565
		Тяжелый газойль	194370
		Кокс	34440
		Подогрев нефти и испарение углеводородов при 500°C	578569
		Тепловой эффект крекинга	350000
		Тепло на нагрев воздуха до 500 °C	474164
		Тепло, уносимое с газами окисления	225500
		Избыток тепла	128927
Итого:	2749020	Итого:	2749020

Для аппаратного оформления деструктивных процессов в расплавах различными авторами было разработано несколько конструкций реакторов [3, 4, 10]. Учитывая все особенности процесса крекинга углеводородного сырья в расплавах хлоридов металлов, наиболее подходящей является конструкция работающего по принципу восходящего прямотока реактора с отдельными зонами крекинга и окисления и циркулирующим между ними расплавом (рис.).

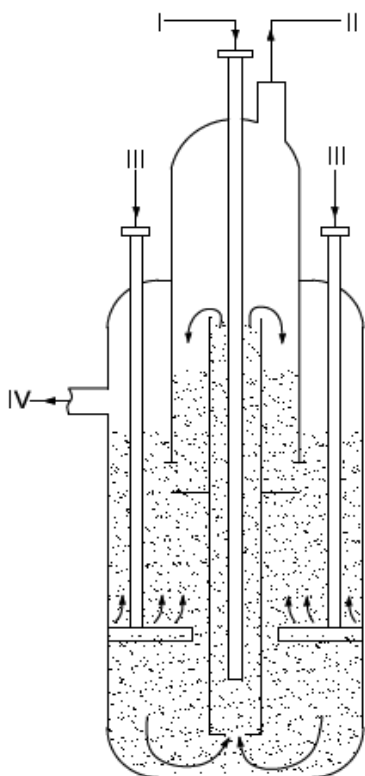


Рис. Схема реактора крекинга углеводородов в расплаве.
 I – исходное сырье; II – продукты крекинга;
 III – кислородсодержащий реагент; IV – газы окисления

Данная конструкция реактора позволяет крекировать практически любое углеводородное сырье с максимально эффективными энергетическими показателями.

Результаты исследований. Анализируя свойства различных металлов, солей и оксидов металлов, становится очевидным, что далеко немногие индивидуальные вещества могут быть использованы в качестве рабочего расплава. Подходящими веществами для приготовления расплава при крекинге углеводородов являются хлориды щелочных (LiCl , KCl , NaCl) и щелочноземельных (MgCl_2 , CaCl_2) металлов, а также металлов переменной валентности (CuCl , ZnCl_2 , FeCl_3). Но наиболее эффективным является применение эвтектических смесей хлоридов (различные комбинации вышеуказанных солей), что улучшает эксплуатационные свойства расплава: снижается температура плавления, вязкость, плотность, повышается стабильность расплава.

Коксообразование при крекинге углеводородов позволяет работать реактору в автотермическом режиме, что снимает вопрос подведения тепла в зону реакции. Предложенная конструкция реактора позволяет проводить целевые превращения и регенерацию соли-катализатора в одном аппарате при непрерывном режиме его работы.

Выводы

1. На основании физико-химических свойств проведен анализ возможности применения различных веществ в качестве расплава для

крекинга углеводородов. Наиболее подходящими являются бинарные эвтектические смеси LiCl , KCl , NaCl , MgCl_2 , CaCl_2 , CuCl , ZnCl_2 , FeCl_3 .

2. Проведен термодинамический анализ возможных превращений хлоридов металлов с исходным сырьем, продуктами и реагентами, в результате чего подтверждается возможность их использования.

3. На основании материального и теплового балансов доказана возможность работы реактора в автотермическом режиме при коксообразовании не менее 8 % по массе на сырую нефть.

4. Предложена энергоэффективная конструкция реактора, работающего по принципу восходящего прямотока с отдельными зонами крекинга и окисления и циркулирующим между ними расплавом.

Литература

1. Неорганические расплавы-катализаторы превращения органических веществ / [Ю. С. Чекрышкин, Е. В. Пантелеев, И. В. Шакиров, А. П. Хайменов.]. – М.: Наука, 1989. – 134 с.
2. Печуро Н. С. Технология органических веществ / Н. С. Печуро, О. Ю. Песин, В. Н. Конохов // Итоги науки и техники. – М., 1984. – Т. 9. – С. 3-59.
3. Зубцов Е. И. Технология синтез-газа из угля в расплаве: дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / Зубцов Евгений Иванович. – Харьков, 2011. – 155 с.
4. Тарасов В. Ю. Основы пиролиза природного газа в жидком высокотемпературном теплоносителе: дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / Тарасов Вадим Юрьевич. – Львов, 2007. – 149 с.
5. Исследование кинетики крекинга индивидуальных углеводородов в расплаве хлоридов натрия и цинка / М. А. Гликин, Б. Б. Мамедов, Е. Ю. Черноусов, Е. Ю. Нечистяк Е. Ю. // Хімічна промисловість України. – 2014. – № 3 (122). – С. 42-47.
6. Черноусов Е. Ю. Крекинг сырой нефти в расплаве металлов / Е.Ю. Черноусов // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. – 2013. – № 14 (203). – С. 64-68.
7. Гликин М. А. Моделирование гидродинамических условий для процесса крекинга углеводородного сырья в расплавах / М. А. Гликин, Е. Ю. Черноусов, Е.И. Зубцов // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013. – Т. 6, № 6 (66). – С. 27-32.
8. Фурман А. А. Неорганические хлориды (химия и технология) / А. А. Фурман. М.: Химия, 1980. – 416 с.
9. Справочник по расплавленным солям / Пер. с англ. под ред. и с доп. А. Г. Морачевского. – Т. 1. – Л.: Химия, 1971. – 168 с.
10. Тменов Д. Н. Интенсификация процессов пиролиза / Д. Н. Тменов, С. П. Гориславец – Киев: Техника, 1978. – 192 с.

References

1. Neorganicheskie rasplavy-katalizatory prevrashheniya organicheskikh veshhestv / [Yu. S. Chekryshkin, E. V. Panteleev, I. V. Shakirov, A. P. Hajmenov.]. – M.: Nauka, 1989. – 134 s.
2. Pechuro N. S. Tehnologija organicheskikh veshhestv / N. S. Pechuro, O. Ju. Pesin, V. N. Konohov // Itogi nauki i tehniki. – M., 1984. – T. 9. – S. 3-59.

3. Zubcov, E. I. Tehnologija sintez-gaza iz uglja v rasplave: diss. ... kand. tehn. nauk: 05.17.01 / Zubcov Evgenij Ivanovich. – Har'kov, 2011. – 155 s.
4. Tarasov, V. Ju. Osnovy piroliza prirodnogo gaza v zhidkom vysokotemperaturnom teplonositele: diss. ... kand. tehn. nauk: 05.17.01 / Tarasov Vadim Jur'evich. – L'vov, 2007. – 149 s.
5. Issledovanie kinetiki krekinga individual'nyh uglevodorodov v rasplave hloridov natrija i cinka / M. A. Glikin, B. B. Mamedov, E. Ju. Chernousov, E. Ju. Nechistjak // Himichna promislovist' Ukraini. – 2014. – № 3 (122). – S. 42-47.
6. Chernousov E.Ju. Kreking syroj nefti v rasplave metallov / E.Ju. Chernousov // Visnik Shidnoukraïns'kogo nacional'nogo universitetu im. V. Dalja. – 2013. – № 14 (203). – S. 64-68.
7. Glikin M.A. Modelirovanie gidrodinamicheskikh uslovij dlja processa krekinga uglevodorodnogo syr'ja v rasplavah / M.A. Glikin, E.Ju. Chernousov, E.I. Zubcov // Vostochno-Evropejskij zhurnal peredovyh tehnologij. – 2013. – T. 6, № 6 (66). – S. 27-32.
8. Furman A. A. Neorganicheskie hloridy (himija i tehnologija) / A. A. Furman. M.: Himija, 1980. – 416 s.
9. Spravochnik po rasplavlennym solyam / Per. s angl. pod red. i s dop. A. G. Morachevskogo. – T. 1. – L.: Himiya, 1971. – 168 s.
10. Tmenov D. N. Intensifikacija processov piroliza / D. N. Tmenov, S. P. Gorislavec – Kiev: Tehnika, 1978. – 192 s.

Глікін М. А., Мамедов Б. Б., Черноусов С. Ю.
Технологічні аспекти ведення процесу крекінгу вуглеводневої сировини в розплавлених середовищах

Розглянуто основні переваги та недоліки металів, солей і оксидів металів при використанні їх як робочого розплаву в процесі крекінгу вуглеводнів. В ході аналізу фізико-хімічних властивостей і термодинамічних розрахунків для приготування розплавів запропоновані $LiCl$, KCl , $NaCl$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $CuCl$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$ та їх евтектичні бінарні суміші. На підставі матеріального і теплового балансів запропонована конструкція реактора, що працює в автотермічний режимі при коксоутворенні $\geq 8\%$ за масою на сиру нафту.

Ключові слова: хлориди металів, термічна стабільність, евтектика, автотермічний режим, двозонний реактор.

Glikin M. A., Mamedov B. B., Chernousov E. Yu.
Technological aspects of hydrocarbon feedstocks cracking in molten media

The article describes the main technological aspects of the hydrocarbon feedstocks cracking in molten media. Justification of the selection to use as a working melt the eutectic mixtures of salts $LiCl$, KCl , $NaCl$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $CuCl$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$ is particularly described. The thermodynamical evaluation of the melt interaction with the raw materials, reagents and products is conducted. Material and heat balances, calculated from the experimental data, are presented. An energy-efficient design of the reactor is proposed, which works according to the principle of cocurrent upflow with separate zones of cracking and oxidation and circulating melt between them. The possibility of reactor operation under an autothermal regime at coke formation $\geq 8\%$ by weight of the crude oil is demonstrated.

Key words: metal chlorides, thermal stability, eutectic, autothermal mode, dual-zone reactor.

Глікін Марат Аронович – д.т.н., професор, завідувач кафедри технології органічних речовин, палива і полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк). maratglik@rambler.ru

Мамедов Борис Бахлулович – к.х.н., доцент, доцент кафедри технології органічних речовин, палива і полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк). boris.mamedov@mail.ru

Черноусов Євген Юрійович – аспірант кафедри технології органічних речовин, палива і полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк). eychernousov@gmail.com

Рецензент: **Суворін О. В.** – д.т.н., доцент.

Стаття подана 06.10.2014

УДК 66.084.2:661.715

СИНТЕЗ УГЛЕВОДОРОДОВ C_{5+} НА ДВУХКОМПОНЕНТНОМ ЖЕЛЕЗО-КАЛИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ПО ТЕХНОЛОГИИ ANCVB. ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Домнин А. О., Гликина И. М., Гликин М. А., Шершнеv С. А.

SYNTHESIS OF C_{5+} HYDROCARBONS ON TWO-COMPONENTIAL IRON-POTASSIUM CATALYST BY AnCVB TECHNOLOGY. INFLUENCE OF PRE-RECOVERY

Domnin O. O., Glikina I. M., Glikin M. A., Shershnev S. A.

Рассмотрен синтез углеводородов по технологии аэрозольного нанокатализа в вибрирующем слое (AnCVB) под давлением, базирующийся на способе Фишера-Тропша. Он является перспективной альтернативой существующему производству на традиционной каталитической системе с носителем. В статье представлены результаты синтеза углеводородов в аэрозоле железосодержащего катализатора промотированного K_2CO_3 . Рассмотрен синтез на каталитической системе, подвергнутой восстановлению в стационарных условиях и в вибрирующем слое. Табл. 1, рис. 5, лит. 4.

Ключевые слова: синтез углеводородов, аэрозольный нанокатализ, вибрирующий слой, промотор.

1. Введение. При постоянном дефиците углеводородного сырья (для Украины) и увеличении спроса на качественное топливо более актуальным становится поиск новых технологий получения углеводородов. Одной из таких технологий является синтез Фишера-Тропша (СФТ) [1]. В настоящее время он не потерял свою актуальность и используется в некоторых странах. Пуск нескольких крупнейших заводов по получению углеводородов ФТ синтезом ожидается в этом десятилетии. В качестве сырья для получения СГ, чаще всего, используют природный газ и ископаемые угли [1].

С появлением технологий получения бензиновых и дизельных фракций из нефти в середине XX века синтез ФТ по экономическим причинам становится нерентабельным. Однако рост цен на нефть может изменить данную ситуацию и через ~20 лет производство углеводородов по методу ФТ станет экономически выгодным для стран с собственными запасами угля.

2. Анализ последних исследований и публикаций. Современные технологии получения углеводородов методом ФТ имеют свои недостатки. Основные из них: закоксовывание пор катализатора,

снижение его активности и большие капитальные затраты на строительство установок [1].

В работе для осуществления СФТ применена перспективная и современная технология аэрозольного нанокатализа в виброожиженном слое (AnCVB - Aerosol nanocatalysis with Vibrating Bed) [2] под давлением.

Интерес представляла возможность синтеза углеводородов на железо-калиевом катализаторе под давлением и исследования влияния условий предварительного восстановления на синтез углеводородов.

Цель работы: определение оптимальных условий активации катализатора для процесса синтеза Фишера-Тропша осуществляемого по технологии аэрозольного нанокатализа AnCVB под избыточным давлением.

Задачи исследования:

- определение влияния режима активации катализатора на состав продуктов синтеза Фишера-Тропша;

- определение влияния режима активации на степень превращения синтез-газа за проход.

3. Материалы и результаты исследования.

В основе методологии эксперимента лежит реактор аэрозольного нанокатализа с виброожиженным слоем.

Экспериментальная установка (рис. 1) представляет собой комплекс сосудов и аппаратов, соединенных трубопроводами с запорной арматурой, устройствами КИПиА и механическим приводом.

В данной серии экспериментов в качестве источника сырья использовали синтез-газ (соотношение компонентов $CO:H_2=1:5,5$) из баллонов. Контроль температуры и частоты вибрации осуществляли с помощью блока управления (В). Амплитуда в данной серии экспериментов составляла 10мм.

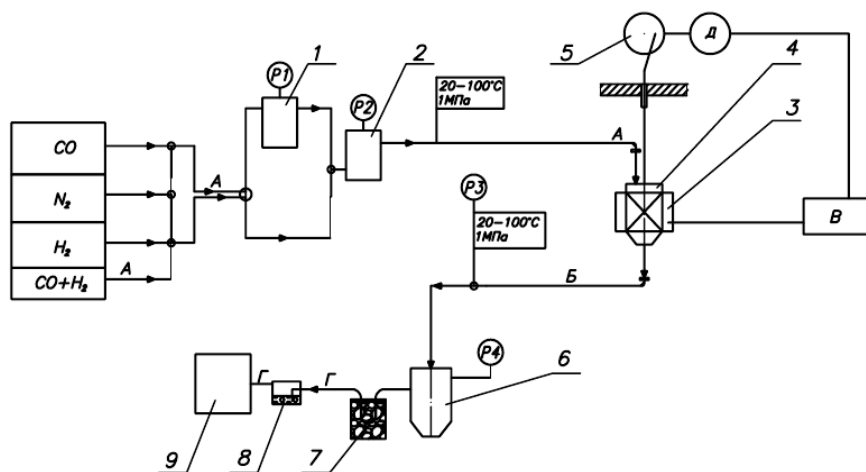


Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной установки получения углеводородов из синтез-газа в виброосное катализатора: 1, 2 – смесители газа; 3 – электрическая печь; 4 – реактор; 5 – виброустройство; 6 – сборник газа 1; 7 – холодильник; 8 – барботёр; 9 – сборник газа 2; А – сырьё; Б – продукты реакции; В – блок управления; Г – газ; P₁₋₄ – манометры

Для исследования процесса СФТ в условиях AnCVB применена механическая смесь Fe₂O₃ и K₂CO₃ с содержанием K₂CO₃ 0,08% масс. Перед пуском в работу катализатор восстанавливали в стационарном слое в реакторе при 450°C в течение 2 ч. Восстановление вели водородом (расход водорода – 28 л/ч).

Эксперименты проведены с восстановлением каталитической системы как в неподвижном слое каталитической системы (группа А, Б), так и в вибрирующем (группа С).

Каталитическая система, использованная в данных исследованиях, состояла из диспергирующего материала (стеклянные шарики диаметром 0,9–1мм) и порошкообразного катализатора. Методика подготовки каталитической системы к исследованию описана в [3, 4].

Для эксперимента с восстановлением в виброоживленном слое каталитическую систему подвергли восстановлению при тех же условиях что и в стационарном режиме, но с включенной вибрацией. Для режимов синтеза углеводородов и восстановления каталитической системы частота вибрации составляла f=9,5 Гц.

После определенного времени проведения процесса (группа А) каталитическую систему охладили в токе азота до температуры 100°C и оставили на сутки. По истечении 24 ч снова вывели установку на рабочий режим 225°C и повторили предыдущий эксперимент (группа В). Это позволило оценить устойчивость активности катализатора. Данные эксперименты проводились 5 раз с полной воспроизводимостью действий. Каталитическая система перед каждым экспериментом групп А и С загружалась свежая. Анализ данных каждой группы осуществлялся по среднему значению всех экспериментов.

Жидкие и газообразные продукты анализировали хроматографически с использованием хроматографов ЛХМ-8, Кристалл-5000 М.

Условия проведения эксперимента: расход СГ 32 л/ч, CO:H₂=1:5,6, T=225°C, P=5 атм, C_{кат}=10 г/м³, частота МХА 9,5 Гц, τ=2,3 с.

Диаграммы распределение продуктов реакции по фракциям (количеству атомов углерода) для групп А, Б и С представлены на рисунка 2, 3, 4. Групповой углеводородный состав для серии экспериментов групп А, Б и С представлен в таблице 1.

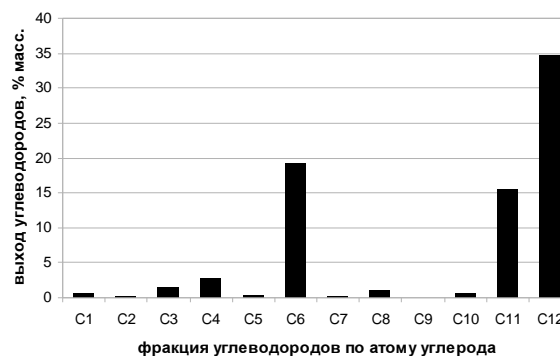


Рис. 2. Распределение продуктов реакции по фракциям, группа А (проба 1 ч)

В данном эксперименте наблюдается высокая селективность химических реакций по углеводородам группы C₁₂ и низкий выход газообразных углеводородов C₁-C₄. Подобный режим синтеза Фишера-Тропша является актуальным, когда целевые продукты – тяжелые бензиновые фракции. Продукты данного процесса можно применить для разбавления бензинов нефтепереработки с высоким содержанием легких

углеводородов C_5 - C_6 . Высокий (35%) выход одной фракции свидетельствует о равномерности загорания реакции ФТ-синтеза по всему объему реактора аэрозольного нанокатализа. Это подтверждает гипотезу об отсутствии градиента концентраций и температур в реакторе AnC. Скорее всего, значительное количество ароматических углеводородов C_{12} свидетельствует о чрезмерной активности катализатора, которую необходимо стабилизировать для получения целевых продуктов.

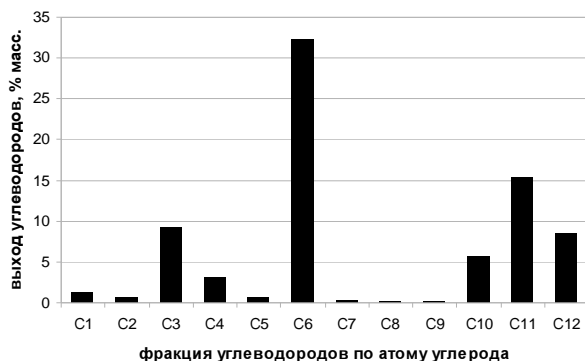


Рис. 3. Распределение продуктов реакции по фракциям, группа В (проба 1 ч)

При дальнейшем проведении процесса синтеза на данной каталитической системе селективность процесса изменилась. Содержание фракции C_{12} в продуктах синтеза снизилось с одновременным увеличением фракции C_6 . Возможно, это свидетельствует, что с течением времени активность катализатора стабилизируется и реакция димеризации C_6 до C_{12} не успевает происходить при данном времени контакта. Стабилизировать активность катализатора и выход фракции C_{12} возможно будет или путем изменения частоты механохимической активации, или увеличением времени контакта синтез-газа и катализатора.

Таблица 1

Групповой углеводородный состав газовой фазы (% масс.)

Условия эксперимента	Группа		
	А	В	С
парафины	23,13	44,86	12,93
изопарафины	13,46	4,45	1,89
ароматика	38,88	25,88	7,04
нафтены	0,16	1,72	70,91
олефины	1,16	1,51	5,87

Анализ содержания углеводородов различных классов для экспериментов групп А и В показывает, что со временем происходит увеличение содержания парафиновых углеводородов и одновременное снижение содержания изопарафинов

и аренов. Так как реакции ароматизации и изомеризации являются вторичными, протекающими после реакции формирования углеводородного скелета молекулы, то данные таблицы 1 подтверждают гипотезу об изменении активности катализатора со временем. Увеличенное содержание ароматических соединений в продуктах реакции экспериментов групп А и В является нежелательным, так как согласно топливным стандартам Евро-4 и выше содержание бензола должно быть менее 1%, а других аренов – не более 5%. Поэтому бензиновая фракция подобного состава найдет ограниченное применение в производстве моторных топлив. В тоже время, вибровосстановление каталитической системы позволило сместить состав продуктов в сторону преимущественного образования нафтенов, что позволит применить данный бензин в условиях самых высоких требований к качеству. Низкое содержание олефинов обуславливает высокую стабильность данных бензинов, что является важной характеристикой качества.

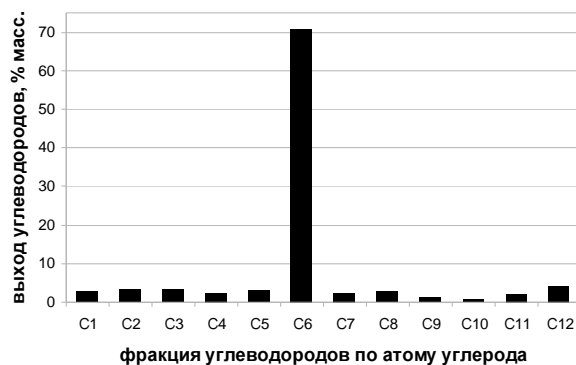


Рис. 4. Распределение продуктов реакции по фракциям, группа С (проба 1ч)

Можно отметить идентичность состава углеводородных продуктов для групп В и С с преобладающим выходом C_6 . Подобная высокая селективность по одному углеводороду делает процесс ФТ-синтеза аэрозольным нанокатализом перспективной технологией не только для получения моторных топлив, но и для получения индивидуальных углеводородов – сырья для нефтехимического синтеза. Фракция C_6 в дальнейшем может быть или подвергнута процессу изомеризации с получением высокооктанового бензина, или процессу каталитического риформинга с получением бензола.

Высокая селективность по индивидуальному компоненту может быть объяснена одновременным заживанием химической реакции на всех активных центрах катализа в условиях технологии AnC. Вероятно, варьированием времени контакта и условий механохимической активации катализатора можно достичь подобной высокой селективности и для других индивидуальных углеводородов.

На рисунке 5 представлена зависимость изменения степени конверсии СГ по углероду, % масс. для синтезов групп А, В и С.

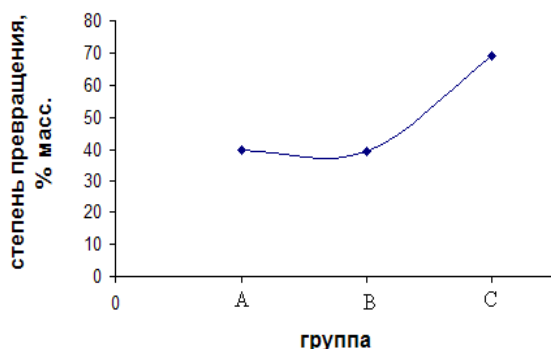


Рис. 5. Изменение степени конверсии СГ (по углероду) от серии эксперимента

Степень конверсии СГ (по углероду) оставалась постоянной и находилась на уровне 39,7 % масс. для группы А, снижение для группы В не значительно – до 39,1 % масс. Применение восстановления каталитической системы в вибрирующем слое повысило степень конверсии до 69,3% масс. Таким образом, в технологии аэрозольного нанокатализа восстановление катализатора ФТ-синтеза в виброожиженном слое каталитической системы способствует увеличению общей скорости реакции в 1,75 раза и одновременно с этим изменяется селективность химических превращений в сторону уменьшения количества углеродных атомов в молекулах продукта. Скорость химической реакции на восстановленном в стационарных условиях катализаторе не изменилась, но несколько изменилась его селективность, также в сторону снижения числа углеродных атомов в молекулах продукта.

Результаты исследований. Зафиксирована высокая селективность по фракции C_6 (~ 71%) для синтеза на вибровосстановленной каталитической системе (группа С).

Установлено, что восстановление каталитической системы с вибрацией позволяет повысить степень конверсии СГ (по углероду) на 75 % по сравнению со стационарным режимом её восстановления - с 39,1% до 69,3%, при времени контакта $\tau=2,3$ с.

Выявлено высокое содержание нафтенов для группы С и низкое содержание ароматики по сравнению с группами А и В.

Анализ экспериментальных данных позволяет заключить, что вибровосстановление каталитической системы способствует стабилизации её активности при последующем синтезе в условиях АnC.

Выводы. Восстановление катализатора в условиях механохимической активации представляется более перспективным, так как сразу достигается необходимая активность и селективность каталитических превращений. В условиях промышленного производства это

позволит существенно сократить пусковые затраты и время вывода установки на стационарный режим.

Литература

1. Сторч Г. Синтез углеводородов из оксида углерода и водорода / Сторч Г., Голамбик Н., Андерсон Р. – М.: Изд-во ин. лит., 1954. – 516 с.
2. Гликин М. А. Аэрозольный катализ / Гликин М. А. // Теоретические основы химической технологии. – 1996. – Т. 30. № 4. – С. 430-435.
3. Кудрявцев С.А. Основы технологии получения бензиновой фракции и этилена аэрозольным нанокатализом: дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.07. / Кудрявцев Сергей Александрович – Л., 2006. – 160 с.
4. Глікіна І. М. Основи технології аерозольної нанокаталітичної переробки органічних сполук у віброзрідженому шарі: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.17.04 «Технологія продуктів органічного синтезу» / І. М. Глікіна. – Львів, 2005. – 24 с.

References

1. Storch G. Sintez uglevodorodov iz oksida ugleroda i vodoroda / Storch G., Golambik N., Anderson R. – M.: Izd-vo in. lit., 1954. – 516 s.
2. Glikin M. A. Aerozolnyiy kataliz / Glikin M. A. // Teoreticheskie osnovy himicheskoy tehnologii. – 1996. – T. 30, № 4. – S. 430-435.
3. Kudryavcev S. A. Osnovy tehnologii poluchenija benzinovoj frakcii i jetilena ajerozol'nyum nanokatalizom: diss. ... kand. tehn. Nauk: 05.17.07. / Kudryavcev Sergej Aleksandrovich. – L., 2006. – 160 s.
4. Glikina I. M. Osnovi tehnologii ajerozol'noj nanokatalitichnoj pererobki organichnih spulok u vibrozridzhenomu shari: avtoref. dis. na zdobuttja nauk. stupenja kand. tehn. nauk: spec. 05.17.04 «Tehnologija produktiv organichnogo sintezu» / I. M. Glikina. – L'viv, 2005. – 24 s.

Домнін О. О., Глікіна І. М., Глікін М. А., Шершньов С. А. Синтез вуглеводнів C_{5+} на двокомпонентному залізо-калієвому каталізаторі за технології АnCVB. Вплив режиму попереднього відновлення.

Розглянуто синтез вуглеводнів за технологією аерозольного нанокаталізу у віброуючому шарі (АnCVB - Aerosol nanopocatalysis with Vibrating Bed) під тиском, що базується на способі Фішера-Тропша. Він є перспективною альтернативою існуючому виробництву на традиційній каталітичній системі з носієм. У статті представлені результати синтезу вуглеводнів в аерозолі залізовмісного каталізатора промотованого K_2CO_3 . Розглянуто синтез на каталітичній системі, підданій відновленню в стаціонарних умовах і в віброуючому шарі. Табл. 1, Рис. 5, Дж. 4.

Ключові слова: синтез вуглеводнів, аерозольний нанокатализ, віброуючий шар, промотор.

Domnin O. O., Glikina I. M., Glikin M. A., Shershnev S. A. Synthesis of C_{5+} hydrocarbons on two-componental iron-potassium catalyst by АnCVB technology. Influence of pre-recovery.

Synthesis of hydrocarbons on technology of an aerosol nanopocatalysis in a vibrating layer (АnCVB) under pressure, based on Fischer-Tropsh synthesis is considered. It is perspective alternative to existing production on traditional

catalytic system with the carrier. Results of synthesis of hydrocarbons in an aerosol of the ferriferous catalyst promoted by K_2CO_3 in article are presented. Synthesis on the catalytic system subjected to restoration in stationary conditions and in a vibrating layer is considered. Influences of a mode of activation of the catalyst on structure of synthesis products is considered. Tab. 1, Fig. 5, Lit. 4.

Key words: aerosol nanocatalysis; catalytic system; pressure, hydrocarbons, vibrating layer.

Глікіна Ірина Маратівна – к.т.н., доцент, доцент кафедри технології органічних речовин, палива та полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк). irene555@mail.ru

Домнін Олексій Олегович – аспірант кафедри технології органічних речовин, палива і полімерів, Технологічний

інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк). DomninAleksy@yandex.ua

Шершньов Сергій Анатолійович – к.т.н., старший викладач кафедри технології органічних речовин, палива і полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк). asp-sti@yandex.ru

Глікін Марат Аронович – д.т.н., професор, завідувач кафедри технології органічних речовин, палива і полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк). maratglik@rambler.ru

Рецензент: **Суворин А.В.** – д.т.н., доцент.

Стаття подана 02.10.2014

УДК 665.7.032.56:662.763

**ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА ИЗ УГЛЯ В РАСПЛАВЕ.
ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ****Зубцов Е. И.****SYNGAS TECHNOLOGY FROM COAL IN MELT.
INFLUENCE HIGH-TEMPERATURE HEAT CARRIER****Zubcov E. I.**

В статье приведены результаты исследований взаимодействия газифицирующего агента – воды с расплавом теплоносителя – хлоридом натрия. Представлен термодинамический анализ возможных реакций, которые могут проходить при взаимодействии паров воды с расплавом хлорида натрия. Экспериментально показано, что в результате химического взаимодействия в конденсате газовой фазы присутствует хлороводород ($pH \approx 1-2$), а в расплаве – ионы OH ($pH \approx 13$); молекулярный хлор в продуктах реакции отсутствует. Выход водорода составляет 0,23–0,39 л/ч, а кислород, отсутствующий в газовой фазе; обеспечивает синтез гидроксида натрия в расплаве. Установлено, что при конверсии угля водой в расплаве хлорида натрия повышенное соотношение H_2/CO , превышающее стехиометрическое в 3 и более раз, вызвано побочным взаимодействием окислителя с теплоносителем.

Ключевые слова: синтез-газ, расплав, вода, хлорид натрия, хлороводород, ионы.

1. Введение. В современных химических технологиях, таких как: конверсия и пиролиз углеводородов и твердых горючих ископаемых, большое значение приобретает интенсификация тепло- и массообменных процессов. Применение одного из наиболее распространенных теплоносителей – воды – ограничено пределом в 520 – 570 К вследствие ее низкой критической температуры и высокого критического давления. Органические теплоносители (глицерин, нафталин, смесь дифенила и дифенилового эфира и др.) вследствие невысокой термической стойкости могут применяться при температурах не выше 670 К. Газообразные теплоносители и перегретый водяной пар позволяют работать в области температур 1270 – 1770 К, однако при этом коэффициенты теплопередачи очень низки, что приводит к существенному осложнению аппаратурного оформления процессов [1].

Поэтому процессы конверсии и пиролиза твердых горючих ископаемых, жидких и газообразных углеводородов целесообразно проводить в расплавах неорганических солей, металлов, их оксидов и шлаков. Преимущества технологии использования расплавов для организации высоко эндо- и экзотермических реакций заключаются в их высокой теплоемкости, теплопроводности, широком интервале рабочих температур и интенсификации процессов тепло- и массообмена. Благодаря возможности обеспечения во всей реакционной зоне оптимальных температурных условий химические реакции в расплавах проходят с высокими скоростями. Для реакций со значительным экзо- или эндотермическим эффектом использование расплавов позволяет организовать отвод избыточного тепла или его передачу в зону реакции с помощью циркуляции, а высокое поверхностное натяжение и низкая вязкость дают возможность легко отделять газообразные продукты [1-4].

Анализ химического взаимодействия паров воды с расплавами имеет большое значение для создания эффективного процесса конверсии угля в синтез-газ. Для Украины актуальной является проблема переработки «соленых углей», к которым относится около 30% разведанных запасов. Они не находят промышленного применения из-за коррозии металла, зашлаковывания поверхностей котлоагрегатов и выбросов в атмосферу кислых газов, требующих очистки. Одним из вариантов переработки таких углей является организация процессов в расплавах. К «соленным» относятся угли с высоким содержанием солей щелочных и щелочноземельных металлов (содержание в золе в пересчете на Na_2O более 5 % масс.) [5].

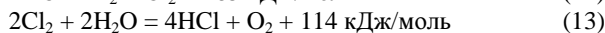
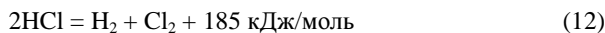
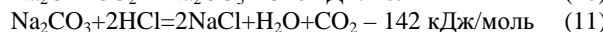
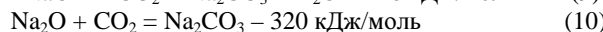
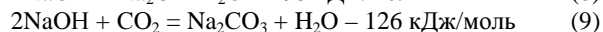
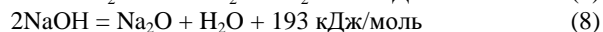
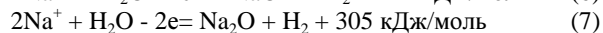
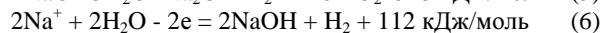
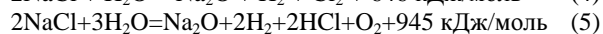
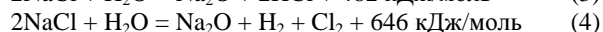
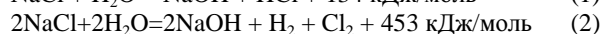
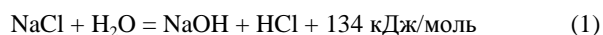
Целью работы является определение влияния солей щелочных металлов, содержащихся в золе «соленых» углей, на процесс его конверсии водой в расплаве.

2. Анализ последних исследований и публикаций. В результате анализа физико-химических свойств расплавленных сред для исследования кинетики конверсии угля водой в качестве модельного расплава был выбран хлорид натрия. NaCl имеет следующие характеристики: температура плавления $1073,8 \pm 0,5$ К; температура кипения 1686 К; плотность $\rho_{ж,1100K} = 1,56$ г/см³; плавится и кипит без разложения. Также отмечается [1,3] его химическая индифферентность к реагентам, которые используются и образуются в процессах конверсии (CO, H₂, CH₄, H₂O, CO₂); к газам пиролиза (H₂, CH₄, H₂S, ароматическим и непредельным органическим соединениям) ископаемого сырья. Однако при исследовании конверсии водой углей (газового, антрацита, каменного и соленого) различного состава (с зольностью от 7 до 28 %масс. и содержанием летучих компонентов от 4 до 40 %масс.) в расплаве хлорида натрия получен синтез-газ с отношением $H_2/(CO+CO_2) = 2 - 2,5$ при стехиометрическом отношении равном единице. Так как газосодержание, зольность угля и параметры управления не объясняют превышение содержания водорода над оксидами углерода в синтез-газе [6], сделано предположение о возможном прохождении побочных реакций паров воды и продуктов конверсии с расплавом теплоносителя – хлоридом натрия.

3. Материалы и результаты исследования.

В зависимости от условий проведения процессов может изменяться соотношение структурных единиц в расплаве. По данным [3] при температуре 1073–1223 К расплав хлорида натрия присутствует преимущественно в молекулярной форме и в виде фрагментов исходной каркасной структуры, при более высоких температурах – преимущественно в ионной форме. Также и газифицирующий агент – вода может присутствовать в виде ионов. Так, при 298 К концентрация ионов H⁺ и OH⁻ в воде составляет 1,004 г-ионов/л. Степень диссоциации повышается с температурой и при 0,1 МПа составляет: 0,034 (1288 К); 0,74 (1984 К); 8,6 (2488 К) [7].

Для соленых углей и в условиях экспериментов с расплавом хлорида натрия проведен поиск специфичных реакций, которые могут проходить при конверсии водой:



Практически все реакции эндотермические, кроме взаимодействия гидроксида и оксида натрия с диоксидом углерода (реакции 9 и 10 соответственно) и карбоната натрия с хлороводородом (реакция 11). Для реакций 1 – 13 рассчитаны значения констант равновесия в интервале температур проведения процесса конверсии 1073 – 1373 К (табл. 1). Принципиально

Таблица 1

Значение констант равновесия реакций 1–13 в интервале температур 1073 – 1373 К

Реакция	Константа равновесия (K _p)			
	1073	1173	1273	1373
1	$1,84 \cdot 10^{-5}$	0,00024	0,0029	0,034
2	$7,11 \cdot 10^{-20}$	$6,45 \cdot 10^{-17}$	$3,9 \cdot 10^{-14}$	$1,77 \cdot 10^{-11}$
3	$2,03 \cdot 10^{-17}$	$1,42 \cdot 10^{-15}$	$4,87 \cdot 10^{-14}$	$9,53 \cdot 10^{-13}$
4	$1,33 \cdot 10^{-26}$	$4,15 \cdot 10^{-24}$	$5,06 \cdot 10^{-22}$	$2,93 \cdot 10^{-20}$
5	$6,59 \cdot 10^{-35}$	$3,21 \cdot 10^{-31}$	$3,95 \cdot 10^{-28}$	$1,65 \cdot 10^{-25}$
6	$4,00 \cdot 10^{-11}$	$4,10 \cdot 10^{-9}$	$4,57 \cdot 10^{-7}$	$5,63 \cdot 10^{-5}$
7	$7,48 \cdot 10^{-18}$	$2,64 \cdot 10^{-16}$	$5,93 \cdot 10^{-15}$	$9,34 \cdot 10^{-14}$
8	$2,22 \cdot 10^{-7}$	$8,85 \cdot 10^{-8}$	$2,02 \cdot 10^{-8}$	$2,88 \cdot 10^{-9}$
9	525,86	37,05	2,73	0,21
10	$4,7 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^8$	$1,4 \cdot 10^8$
11	$1,05 \cdot 10^7$	$8,72 \cdot 10^5$	$7,95 \cdot 10^4$	7708,39
12	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$7,66 \cdot 10^{-10}$	$3,37 \cdot 10^{-9}$	$1,18 \cdot 10^{-8}$
13	17,64	53,15	134,56	297,27

реакции возможны, если будут созданы условия, исключающие достижение равновесия. Постоянный отвод одного из продуктов из реакционной зоны исключает установление равновесия. В рабочих условиях из реакционной зоны постоянно отводятся продукты в газовой фазе (HCl, H₂, O₂, H₂O, Cl₂), в расплаве остаются соединения натрия (NaOH, Na₂O, NaCl, Na₂CO₃). Оценка термодинамической вероятности реакций 1–13 представлена в таблице 1. Термодинамический анализ показывает, что в области температур 1073 – 1373 К наиболее вероятны реакции образования карбоната натрия (реакции 9 и 10), взаимодействие последнего с хлороводородом (реакция 11) и реакция 13 – образование HCl из молекулярного хлора и воды. Для этих реакций значение константы равновесия выше единицы (табл. 1). Взаимодействие хлорида натрия с водой наиболее вероятно происходит по реакции 1. Вероятность прохождения реакций 2 – 5 низка в виду очень низкого значения константы равновесия. При наличии ионов натрия более вероятно образование гидроксида и водорода по реакции 6.

После проведения термодинамического анализа поставлен лабораторный эксперимент взаимодействия хлорида натрия с водой. Исследования проводились на лабораторной установке, описанной в [8], по следующей методике. В предварительно разогретый до рабочей температуры (выше 1173 К) реактор загрузалась

Таблица 2

**Гидратация расплава хлорида натрия
(Температура 1233 К, высота расплава 80 мм, глубина точки ввода воды в расплав 50 мм)**

Расход воды	Состав газов				рН		NaOH в расплаве	Выход газа	Степень превращения воды
	H ₂	O ₂	Cl ₂	HCl*	конденсата*	расплава**			
г/мин	об. %							л/ч	%
0,10	90,0	1,0	0,0	+	1	13	+	0,23	2,80
0,10	80,0	0,1	0,0	+	2	12	+	0,26	3,10
0,11	54,7	6,3	0,0	+	1	13	+	0,28	1,85
0,14	75,0	0,5	0,0	+	1	13	+	0,39	4,00
0,14	78,0	0,0	0,0	+	1	13	+	0,37	3,80

* – присутствует в конденсате газовой фазы;

** – водный раствор охлажденного расплава NaCl.

навеска хлорида натрия (ГОСТ 13830–97). После достижения однородности расплава в него подавалась вода с заданным расходом на определенную глубину по кварцевой трубке. Газообразные продукты реакции непрерывно выводились из реакционной зоны, поступали в холодильник, где конденсировалась непревращенная вода, и направлялись в поглотители с раствором иодида калия для определения молекулярного хлора. Результаты и условия экспериментов представлены в таблице 2.

Результаты однозначно констатировали факт химического взаимодействия хлорида натрия с водой – окислительным агентом конверсии угля. Полученный конденсат газовой фазы имеет рН ≈ (1÷2) с содержанием ионов хлора в среднем 3,7 мг/мл.

Растворенная в воде навеска охлажденного расплава хлорида натрия имеет рН ≈ 13, содержание ионов OH⁻ ≈ 1,5 мг/г_{расплава}. Анализ раствора из поглотителей с иодидом калия показал отсутствие в газах молекулярного хлора. При взаимодействии расплава NaCl с H₂O (температура 1233 К) выход водорода (80–90 об. %) составил 0,23–0,39 л/ч. Также необходимо отметить, что постоянный отвод одного из продуктов (HCl) исключает возможность установления химического равновесия, о чем может свидетельствовать постоянное изменение активности ионов в расплаве (рисунок 1), измеренное с помощью иономера ЭВ-74.

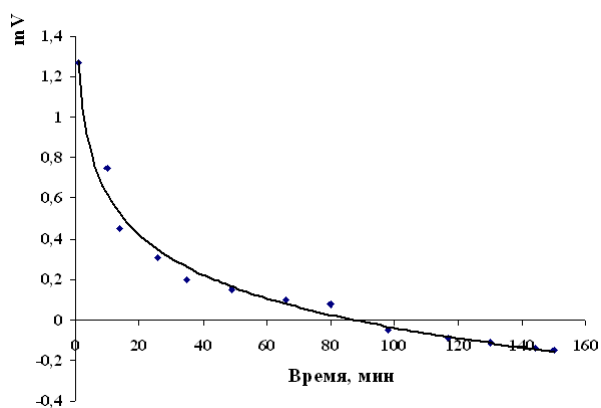


Рис 1. Изменение активности ионов в расплаве хлорида натрия

4. Выводы. Экспериментально установлен факт химического взаимодействия NaCl с H₂O при повышенной температуре, при этом водород выделяется в атмосферу, а кислород, отсутствующий в газовой фазе, обеспечивает синтез NaOH. В результате взаимодействия водный раствор охлажденного расплава имеет рН ≈ 13, а конденсат газовой фазы – рН ≈ 1–2.

Результаты исследования необходимо учитывать при разработке технологии синтез-газа из «соленого» угля. Наличие солей щелочных и щелочноземельных металлов в золе таких углей может приводить к повышенному содержанию водорода в продуктах реакции.

Л и т е р а т у р а

1. Печуро Н. С. Технология органических веществ. Т. 9. Пиролиз углеводородного сырья в расплавленных средах / Н. С. Печуро, О. Ю. Песин, В. Н. Конохов. – М.: Химия, 1984. – 145 с.
2. Саранчук В. И. Основы переработки горючих ископаемых. Ч. 1 / В. И. Саранчук, Е. И. Збыковский, Г. А. Власов. – Донецк: Схід. видав. дім, 2003. – 292 с.
3. Миреев В. А. Неорганические солевые расплавы в технологии синтеза органических веществ [Электрон. ресурс] / В. А. Миреев, В. В. Сафонов // Расплавы. – Режим доступа: <http://www.chemmarket.info> 2002.
4. Химические вещества из угля: [под ред. И. В. Калечица]. – М.: Химия, 1980. – 616 с.
5. Шендрик Т. Г. Соленые угли / Т. Г. Шендрик, В. И. Саранчук. – Донецк: Схід. видав. дім, 2003. – 296 с.
6. Зубцов Е. И. Технология синтез-газа из угля в расплаве. Влияние зольности и летучих компонентов угля / Е. И. Зубцов // Вісник СНУ ім. В. Даля. – 2013. – № 14. – С. 69–73.
7. Вода // Краткая химическая энциклопедия: [в 5 т.]. – М., 1961. - Т. 1. – С. 609.
8. Газификация соленых углей в расплаве. Кинетика и технология / Е. И. Зубцов, М. А. Гликин, И. М. Гликина, В. Ю. Тарасов // Хімічна промисловість України. – 2008. – № 3. – С. 24 – 32.

References

1. Pechuro N. S. Tehnologija organicheskikh veshhestv. T. 9. Piroлиз uglevodородного syr'ja v rasplavlennykh sredakh / N. S. Pechuro, O. Ju. Pesin, V. N. Konohov. – M.: Himija, 1984. – 145 s.
2. Saranchuk V. I. Osnovy pererabotki gorjuchih iskopaemyh. Ch. 1 / V. I. Saranchuk, E. I. Zbykovskij, G.

- A. Vlasov. – Doneck: Shid. vidav. dim, 2003. – 292 s. – ISBN 966-7804-61-5.
3. Mireev V. A. Neorganicheskie solevye rasplavy v tehnologii sinteza organicheskikh veshhestv [Elektron. resurs] / V. A. Mireev, V. V. Safonov // Rasplavy. – Rezhim dostupa: <http://www.chemmarket.info> 2002.
 4. Himicheskie veshhestva iz uglja: [pod red. I. V. Kalechica]. – M.: Himija, 1980. – 616 s.
 5. Shendrik T. G. Solenye ugli / T. G. Shendrik, V. I. Saranchuk. – Doneck: Shid. vidav. dim, 2003. – 296 s.
 6. Zubcov E. I. Tehnologija sintez-gaza iz uglja v rasplave. Vlijanie zol'nosti i letuchih komponentov uglja / E. I. Zubcov // Visnik SNU im. V. Dalja. – 2013. – № 14. – S. 69–73.
 7. Voda // Kratkaja himicheskaja jenciklopedija: [v 5 t.]. – M., 1961. – T. 1. – S. 609.
 8. Gazifikacija solenih uglej v rasplave. Kinetika i tehnologija / E. I. Zubcov, M. A. Glikin, I. M. Glikina, V. Ju. Tarasov // Himichna promislovist' Ukraїni. – 2008. – № 3. – S. 24 – 32.

Зубцов Є. І. Технологія синтез-газу з вугілля в розплаві. Вплив теплоносія

У статті приведені результати досліджень взаємодії газифікуючого агента - води з розплавом теплоносія - хлоридом натрію. Наведено термодинамічний аналіз можливих реакцій, які можуть проходити при взаємодії водяної пари з розплавом хлориду натрію. Експериментально показано, що в результаті хімічної взаємодії в конденсаті газової фази присутній хлороводень ($pH \approx 1-2$), а в розплаві – іони OH ($pH \approx 13$); молекулярний хлор в продуктах реакції відсутній. Вихід водню становить 0,23-0,39 л/год, а кисень, відсутній у газовій фазі; забезпечує синтез гідроксиду натрію в розплаві. Встановлено, що при конверсії вугілля водою в

розплаві хлориду натрію підвищене співвідношення H_2/CO , що перевищує стехіометричне в 3 і більше разів, викликано побічною взаємодією окисника з теплоносієм.

Ключові слова: синтез-газ, розплав, вода, хлорид натрію, хлороводень, іони.

Zubcov E. I. Syngas technology from coal in melt. Influence high-temperature heat carrier

In the article the results of researches of interaction gasifying agent - water with melt high-temperature heat carrier - sodium chloride are provided. Thermodynamic analysis of possible reactions which may take place in the interaction of water vapor with the melt of sodium chloride are presented. Experiments show that as a result of chemical interaction in the condensate the gas phase is present, hydrogen chloride ($pH \approx 1-2$) and in melt OH ions ($pH \approx 13$), molecular chlorine in the reaction products is absent. The yield of hydrogen is 0,23-0,39 l/h and the oxygen is absent in the gas phase, provides a synthesis of sodium hydroxide in the melt. It is established that during the conversion of coal by water in melt of sodium chloride increased H_2/CO ratio greater than stoichiometric 3 times or more, due to adverse interaction oxidant with melt high-temperature heat carrier.

Key words: syngas, melt, water, sodium chloride, hydrogen chloride, ions.

Зубцов Євген Іванович – к.т.н., доцент кафедри технології неорганічних речовин і екології, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Сєвєродонецьк) [mining_07@mail.ru](mailto: mining_07@mail.ru)

Рецензент: **Глікін М. А.** – д.т.н., професор

Стаття подана 10.10.2014

УДК 622.769.2:621.8.036

INNOVATIVE TECHNOLOGIES FOR MUNICIPAL HEAT POWER ENGINEERING AS A WAY TO ECONOMIC INDEPENDENCE

Kalinina A. V., Ganja S. N., Milotskiy V. V.

ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ КОМУНАЛЬНОЇ ТЕПЛОЕНЕРГЕТИКИ ЯК ШЛЯХ ДО ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЕНЕРГЕТИЧНОЇ НЕЗАЛЕЖНОСТІ

Калініна Г. В., Ганжа С. М., Мілоцький В. В.

Ways and means of problem resolving of mankind power safety are discussed. Up-to-date technology set the ending fund danger of natural traditional power sources is dismissed. The quality new technologies and equipment are given for organic molecules destruction in hydrogen and carbon as the two initial power sources. Simultaneously the soiling problems of environs medium are resolved.

Key words: *technology, coolant, destruction, hydrogen, hydrocarbon pyrolysis, thermionic emission.*

Introduction. Problems of environmental preservation in a planetary scale, energy supply problems (considering the limitedness of traditional power resources), power autonomousness providing for regions and separate complexes, as components of power and economic independence of the state - are the major problems of the present time. Muddiness of territories, water masses and springs by pesticides, chemical poisons, radionuclides and other toxic materials, which take place because of production activity and technogeneous catastrophes, has reached already limits which threaten to living nature being on the Earth. Limitedness of traditional power, agrarian and other natural resources lead not only to the rise in price of essential products and goods and but also to the intergovernmental conflicts. Global interference of man with natural processes is more perceptible, effect of which may be the loss of the significant land resources.

It is not necessary to forget about such extremely influences, as flooding, desert arising, reduction of drinking-water reserves, growing of population, which result in deterioration of ecological situation and shorten of food resources. Earth is our spaceship, mankind – is a crew of it, that’s why mankind is bound today to create the life-support system and system of matter circulation in nature taking into account the consequences of the production activity. It is necessary to change gradually existing technologies which are accompanied by harmful wastes, on economical, environmentally clean and wasteless technologies. In our opinion, it is necessary to begin exactly from energetics, production

complexes and transport. Just they use the traditional types of fuel - oil, gas, coal, wood. Combustion products of it give a maximal contribution to contamination of environment.

First of all introduction of newest energy reserving technologies determines the further fate of our civilization today. On the first stage, to energy reserving technologies it is possible to refer technologies which provide production of goods with less specific expenses of energy, than acting technologies. In future, such technologies will allow using alternative renewable types of energy - a Sun, wind, waves and geothermal energy. Firstly, authors offer a few utilization technologies (the “know-how”) of pesticides, organic household wastes, remains from agriculture and forestry.

Famous physicist of the 20th century, the Nobel laureate P. L. Kapitsa forecasted [3], that hydrogen energy can become a basic direction of energetic development in the 21th century. The determining factor in favour of use the hydrogen as fuel there is a fact that product of its combustion - a water vapour - a natural component of the circulation of water on a planet without any harmful wastes. Therefore, the academician P. L. Kapitsa called to study processes with hydrogen which take place on the Sun, learn to apply them on Earth and adapt created power and transport technologies on an organic fuel to the use hydrogen – the most ecologically clean type of fuel. This step in Ukraine is already done [6].

Complex protection of environment today is basis of the social balance and stable economic development tomorrow. In this way, liquidation of consequences of technogeneous and natural accidents and catastrophes, planting of greenery in deserted regions, effective use of land for getting ecologically clean foods it is necessary to examine as a model of realization nature use system in a planetary scale.

If not immediately to liquidate the noted problems, just today we have all possibilities to reduce their

fatality and inevitable destructiveness largely. The global problems of civilization can be considerably weakened by providing power independence of separate regions, areas and production complexes. It is possible to carry out it by processing of organic renewable energy and utilization of harmful productions wastes and pesticides. We offer realization of the completely self-paid project, based on the newest technologies which provide ecological purely management, in particular, in conditions of technogeneous contaminations of land and water resources. The complex and mass use of innovative technologies must result in fundamentally new decision of ecological life-support problem of the regions, areas, remote and isolated settlements and, as a result, the whole state.

Our technologies recreate and practically substitute the slow natural mineral creation mechanisms (coal, oil, gas). They are effective for production large amount of energy, wholly safe for an environment and can have planned and operated character. Separately it should be noted the fitness of our new technologies for activity system autonomusness providing system of settlements on the Moon, planets of the solar system and crews of distant cosmic expeditions.

This is a sort of «Noev's ark» in which autonomously must live thousands and thousands people with plant and animal world. People, animals, plants, microorganisms live here, work, give birth and die. Here all problems of coexistence and evolution of living organisms must be settled with all them, including genetic, particularity of the development. It is the space future of mankind. All life-support problems of these collectives must be solved in the conditions of *the limited oxygen use*, necessity of complete regeneration all products of activity without exception.

Actually, the question is in creation of single, and if you want cosmic, complex of systems and technologies of the reception and use energy absolutely without participation of oxygen. And just now, our technologies point to all possibilities of their introduction in practice of life-support autonomous settlements. It is reasonable to accumulate practical skills of providing autonomusness of separate extraterrestrial settlements just now by introduction the proper systems of life-support for separate settlements in earthly terms. Bases of space autonomusness should be learned only at home, on the Earth.

Hydrogen sulfide as a source of hydrogen.

Government program «Hydrogen Energy of Ukraine» supposes gas production from hydrogen sulfide (H_2S) from the Black sea. Hydrogen (H_2), as a gas for power necessities, approximately threefold more power-hungry than natural gas, where hydrogen is linked in a molecule with other more heavy elements (for example, methane CH_4). At the same time, prospects for solving a problem power providing of economy and power independence of the state, hope on the improvement of the ecological condition of Black Sea pool from this contamination, large supplies (about 1 milliard tons of hydrogen sulfide), close location and relative cheapness of the

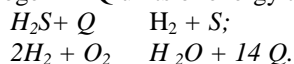
reception fuel technologies - are positive arguments for investment required financial means.

Two different technologies of hydrogen sulfide conversion are offered.

The first technology is high temperature ($\sim 2000^\circ C$) decomposition of hydrogen sulfide (H_2S) on constituents with oxygen and diesel fuel use. The proper technology and installation belongs to Institute of atomic energy named by I.V.Kurchatov (Moscow). However, this technology requires temperature reduction to an acceptable level on the final stage.

Furthermore, dyoksyny are actively synthesized at a temperature $\sim 600^\circ C$, that requires additional efforts for their decomposition and and the following ecological check to product.

Besides, this technology provides the reception not clean hydrogen H_2 , but mixtures of two constituents (synthesis-gas) - a 30-35% hydrogen H_2 and a 60-65% carbon monoxide CO . And however, this advantageously both from the point of view of hope on the improvement of ecology of the Black sea (cleaning from the hydrogen sulfide, and possibly revival of additional water mass horizons) and from the power point of view. If for destruction of molecule H_2S it is required Q units of energy, at combustion of the got hydrogen $14 Q$ units of energy are released:



Problems of synthesis-gas use is cleaning necessity from a toxic constituent (CO), saving of supplies, portages to the user and incineration hydrogen gas - require the analysis and checking in practice. Fuel elements production is one of successful receptions of this power resource consumption technique.

The second technology of breaking up molecules hydrogen sulfide is our Ukrainian technology. It was firstly tested on the example of pesticide utilization [3]. The principle difference to our technologies consists in the use nonthermal ionizing source of wave-lengths ultraviolet range in place of thermal source of the first technology. The working temperature of our «reactor» does not exceed $300^\circ C$ and, consequently, does not require the subsequent temperature decline of received product.

In addition, at the temperature smaller $600 C$, there is no problem with appearance of dyoksines. The closed type of «reactor» is used in our setting, that eliminates every possibility of decomposition product hitting in an environment. And the most important dignity of our technology there is absence of oxygen in the process of hydrogen sulfide molecule destruction. That is to say, we get two clean components on an output - sulphur (S) in the solid state and hydrogen (H_2) in the gaseous state and gain additionally in a power plan, as energy is not expended on creation of oxides - molecules of water (H_2O) or carbon monoxide (CO).

Utilization of useless and forbidden pesticides.

Utilization technology of useless and forbidden pesticides by decomposition of molecules on constituents and reception clean remains is created in

Ukraine by the group of specialists of the system of education and science [3]. Technology does not have analogues in the world jet. It is based on the same principle of nonthermal UF-decompositions of molecules and it is not connected absolutely with the methods of thermal treatment in atmospheric terms - ordinary incineration (Shostka, Ukraine) or plasma treatment (Germany).

On results of the analysis done by Main Center on test pesticides (№ PT-0146/04 from 27.05.2004) in the Institute of plants protection of Ukrainian academy of the agrarian sciences, just our first laboratory setting (рис.1a) provides complete utilization of operating matters practically (in a remain, them appeared notoriously less than 1%). Technology is tested on the example of preparations: a) Symazyn - 2-chlorine - bis (ethyl of atyno) - 1,3,5-tryazyn; b) 2M-4X - 2-metil-4 chlorphenoksiuksus acid; c) DDT-preparate (dust).

For verification and comparison of technologies, we conducted the opened thermal treatment of preparation DDT in our laboratory at a temperature 300 C, which is characteristic for the terms «reactor» work of our setting. In a remain it was exposed not only considerably plenty of initial preparation DDT but also appearance of such varieties of preparation as DDT, as DDE and DDD. And if to take into account that at the opened incineration of any fuel in an atmosphere gets to 25% not having time to burn out components of incineration, further comments are superfluous.

Organic material (basic constituent of domestic wastes) as the source of hydrogen. Today all countries of the world solve the problem of conduct with domestic wastes. In the first approaching, domestic wastes can be divided into two basic constituents. The first group is inorganic wastes and contaminations are stone, sand, glass, metal, ceramics, reinforced concretes wares. We shall examine the second group of wastes and contamination, that is domestic organic wastes (molecules of C_pH_m). To this group joins and is added

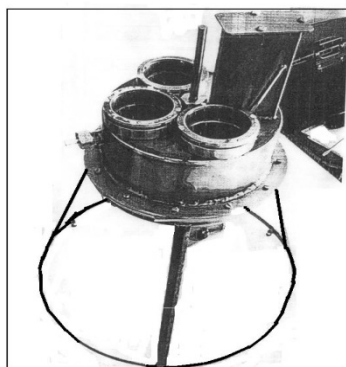


Fig. 1a. «Pilot» setting of decomposition of organic material on constituents is coal and hydrogen. The «reactor» of the closed type provides absence of oxygen and the appearance of synthesis-gas ($H_2 + CO$)

considerably more vast group of agricultural production wastes (straw, pot-herbs, sawdusts, etc.), various wastes of flora living nature (grass, leaves, branches, wood) polyethylene and plastics. Our setting (рис.1b) adapted on decomposition of **Organic material** completely solves the task of selection and saving of clean constituents of molecule of C_nH_m - gas-hydrogen (H_2) and carbon (C) or simply coal-coke in a solid remain. Conclusion № 1/864 from 25.12.2007 Main Center on the test of pesticides of Institute of plants protection of the Ukrainian academy of agrarian sciences, confirms the positive result corresponding to demonstration test officially.

Effective use of organic sources not only provides the ecological cleanness of environment but also frees such amount of hydrogen-gas, which it is scarcely possible to get from the hydrogen sulfide of the Black sea. The supplies of organic material are renewed, as they recommence, due to energy of a Sun, while there is life on a planet Earth.

Hydrogen as the source of new energy. Hydrogen is the most widespread element in Universe. The table of contents chemical elements in space is the following: 80% hydrogen, 18% helium, 2% all the other elements. Thus, hydrogen is a renewable energy source and it is enough on any planet and in any corner of Universe. Hydrogen is a gas. The basic accessible supplies of hydrogen on Earth are in the linked state. This the water (H_2O) and other structural molecules of land bowels of Earth and living nature are plants (C_nH_m), ammonia (NH_3), methane (CH_4), hydrogen sulfide (H_2S) and other. Energy is expended on creation structural molecules. The reverse liberation process of hydrogen is incineration, that association of molecules C_nH_m with the molecule oxygen O_2 in the reaction $C_nH_m + O_2 \rightarrow H_2O + CO_2 + CO + Q$ (calories) - takes place with calorification, which constantly accumulates on our planet by the molecule of chlorophyll in living nature due to energy of a Sun Q.

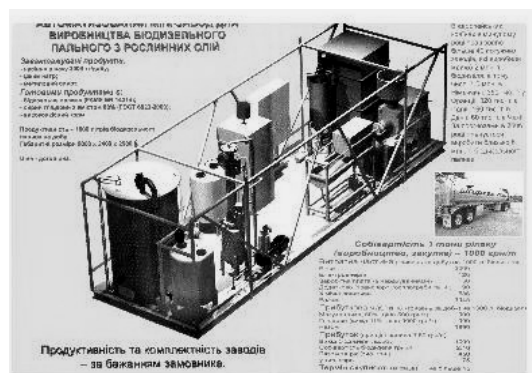


Fig. 1b. Mobile variant of the automated mini-factory of MDZT-1 on production 2 tons of diesel biofuel in days. Sizes of setting – 8m x 2.5m x 2.5m

The natural beds of coal were created without participation of oxygen by gradual liberation of hydrogen from the molecule of C_nH_m living fabrics of plants (flora) during millions of years. The similar process of gradual decomposition of fabrics fauna resulted in the accumulation of supplies of oil and gas. Today these supplies practically are not filled up as compared to the rates of their consumption. At the same time, a man a long ago recreated the process of natural hydrogen liberation. The question is about making of charcoal by heat treatment of wood (molecules of C_nH_m) in the conditions of the limited access of oxygen. However, and in the environmental conditions of creation minerals beds and at the receipt of charcoal, hydrogen-gas is lost fully, easily dispersing in surrounding space. Our technologies, recreating basic natural principles for molecule C_nH_m processing from living nature, save hydrogen fully, attaining new quality in copying of natural processes. We get two types of fuel - coal (C) and hydrogen (H_2). C_nH_m passes all process of molecule decomposition in the closed volume («reactor») at a relatively low temperature (~300°C). The supplies of raw material (molecules of C_nH_m living nature) are in fact inexhaustible. It is wastes and remains of agricultural production forestry, domestic wastes of activity, and all polymeric materials. The supplies of these types of raw material are renewable and, in fact, inexhaustible, while there is life on our Earth.

Autonomousness of back and isolated settlements. In our order there is the whole complex of technologies and options of utilization and processing of organic compounds [3]. Logically it is easy to draw on all this complex of technologies simultaneously. The question is also about technologies of drinkable and sewer water, technologies of communal life-support, production of diesel biofuel [6], wind energy plants and suns batteries, treatment on electric power production [1]. It provides transition possibility on a high-quality new level in possibilities of organization of the independent ecological and power providing of activity of compact and remote groups of population and productions complexes on Earth. For example, our mobile automated setting (mini-plant of MDZT-1) provides production two tons of diesel fuel in days. Quality of fuel of MDZT-1 responds to request standards of EN 14214 (THE USA) and ASTM D-6751 (Europe) on all basic parameters. The construction of equipment provides reliable implementation of all technological cycle of diesel biofuel production. All processes pass in autonomous behavior and sufficiently air-tight terms, that eliminates the hit of any contaminations in an environment. Construction of setting and technological process the basic positive (and negative) sides of the similar European and domestic options take into account. A number of our innovations are protected by patents. Setting of MDZT-1 is one of basic options in the list of components of complex technologies and equipment, which provide autonomousness and independence of remote and

isolated settlements and productions complexes on Earth. Setting is marked by a diploma III degrees on the exhibition of «Agro-2008».

There is sense to create the autonomous settlements in regions, where economic activity is, although population and not noncommunicative. Necessity and possibility to provide itself vitally by necessary products will stimulate real activity of people in such settlements. The question is about an ecological and production culture, production of enough body of food stuffs, water use, energy. The question is also about ecological soil science and renewal of fertility of soils, about technologies of functioning farms and hothouses. The question is about the ecological coexistence with the world of flora and fauna, by the world of microorganisms and insects in soil and environment. Generalization of experience of great number of separate autonomous settlements independent life-support touching all questions, will appear by invaluable property and for organization of life of extraterrestrial settlements. In natural way, an ecological situation on Earth also will be considerably improved.

Certainly, the all said higher takes place not on by a goal place and is not too by large revelation. For the millenniums of survival and intercourse with nature, humanity got large experience, and the question can be only about the correction of the conduct in reply to changing terms is global rise (drop in a temperature) in a temperature, technogeneous catastrophes, production activity of planetary scale, limitedness of traditional power resources.

Our achievements in development and creation of new materials and technologies of ecological orientation arranged a base for realization of the fully reserved and wasteness chart of autonomous activity even on muddy and sterile territories [6]. In particular, a chart is developed ecologically clean settlement for 1500 families, which, and in sterile regions, were able fully to provide self ecologically by the net foods (by vegetable, meat and milk products, mushrooms, phitopreparates), water and alternative power mediums, due to functioning of hothouses, regentless system of water preparation, pirolized system of the complex processing of wastes of activity.

The second part of this work is devoted to consideration of these technologies charts and other questions of autonomous ecological surface life-support and communal energy-supplying.

References

1. Derbasova N.T., Safonov V.A., Kiselev N.M., Gavrish M.V. Complex utilization of technogeneous wastes. Collection of scientific labours of SNUNE&I, Sevastopol, 2005, t.14, № 1, p.48-51.
2. Kapica P.L. Useful receipt of energy from thermonuclear reactors. Letters in GETF, 1975, t. 22, p. 20.
3. Milotskiy V.V., Il'ina C.E., Yavorckiy A.I., Grankin V.P., Ostapenko V.A. Method of rendering harmless of high-toxic matters. Patent №74760 about the invention of new technology. MOH Ukraine, 16.01.2006, Bulletin "Industrial ownness", 2006, № 1.

4. Ostapenko V.A. About nature of suns flashes. Announcer of CNAU, Symu, 2005, №13, p.135-146.
5. Sobolev V.A. Is there the alternative of death of civilization as a result global warming?! - "VIR". Izd-vo of UAN: 2007, № 4 (66), p. 35-37
6. Syhenko Y.G. («Aileron»). Equipment of automated mini - factory for production of diesel biofuel. Protocol № 01-44-07 (1390307) verifications and validation (ПВ) Ukr NII PVT named by L. Pogoreluy, Ministries of agrarian policy of Ukraine, on November, 2007, 27, 38 p.

Калініна Г. В., Ганжа С. М., Мілоцький В. В.
Інноваційні технології комунальної теплоенергетики як шлях до забезпечення енергетичної незалежності

Обговорюються шляхи і засоби вирішення проблем енергетичної безпеки людства. Сучасний комплекс технологій знімає загрозу обмеженості запасів викопних традиційних енергоносіїв. Представляються якісно нові технології і установки для виробництва водню-газу (H₂) та вуглецю-вугілля (C) шляхом розкладення поновлюваних органічних відходів живої природи. Одночасно вирішується проблема забрудненості оточуючого середовища побутовими відходами життєдіяльності і виробничої діяльності.

Ключеві слова: технологія, теплоносії, деструкція, водень, піроліз вуглеводню, термоелектронна емісія.

Калинина А. В., Ганжа С. Н., Милоцкий В. В.
Иновационные технологии коммунальной теплоэнергетики как путь к обеспечению энергетической независимости

Обсуждаются пути и средства решения проблем энергетической безопасности человечества. Современный комплекс технологий снимает угрозу ограниченности запасов ископаемых традиционных энергоносителей. Представляются качественно новые технологии и установки для производства водорода-газа (H₂) и углерода-угля (C) путем разложения возобновляемых органических отходов живой природы. Одновременно решается проблема загрязненности окружающей среды бытовыми отходами жизнедеятельности и производственной деятельности.

Ключевые слова: технология, теплоноситель, деструкция, водород, пиролиз углеводорода, термоэлектронная эмиссия

Мілоцький Вадим Вадимович – к.т.н., доцент, доцент кафедри технології органічних речовин, палива і полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк)

Ганжа Сергій Миколайович - доцент кафедри електронних апаратів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк)

Калініна Ганна Володимирівна – студентка 4 курсу напряму підготовки «Радіоелектронні апарати», Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк)

Рецензент: **Суворін О. В.** - д.т.н., доцент

Статья подана 13.10.2014

УДК 665.644.2.665.7:547.912

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И СМЕСЕВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПО ТЕХНОЛОГИИ АЭРОЗОЛЬНОГО НАНОКАТАЛИЗА

Козинский Р. В., Гликина И. М.

INDIVIDUAL AND MIXED HYDROCARBONS THERMOCATALYTIC DESTRUCTION PROCESS METHODOLOGY FOR AEROSOL NANOCATALYST TECHNOLOGY

Kozinskiy R. V., Glikina I. M.

В статье рассматривается методика проведения процесса термокаталитической деструкции индивидуальных и смесевых углеводородов по технологии аэрозольного нанокатализа с целью получения светлых нефтепродуктов. Исследован фракционный состав западносибирской нефти, а также проведены исследования по выходу светлых нефтепродуктов в диапазоне температур 350 – 550°С. Приведено описание схемы лабораторной установки. Представлены формулы для расчёта основных показателей процесса. Рис. 4, Табл. 1, Ист. 8.

Ключевые слова: сырая нефть, крекинг, аэрозольный нанокатализ, каталитическая система, диспергирующий материал, реактор, виброустройство.

Введение. Природные горючие ископаемые являются иссякаемыми энергетическими ресурсами. Одним из таких ресурсов является нефть. Уже второе столетие нефть играет решающую роль в снабжении человечества энергией. Кроме того она является ценнейшим сырьём для нефтехимического синтеза, а также для производства продуктов различного назначения – от растворителей до кокса и технического углерода. В наше время целью каждого нефтеперерабатывающего предприятия является снижение экономических затрат за счёт повышения глубины переработки нефти. Проблема рациональной глубокой переработки нефти, получения качественных продуктов с улучшенными экологическими свойствами весьма актуальна [1]. В нефтехимической промышленности существует ряд процессов, которые предназначены для увеличения глубины переработки нефти: термический и каталитический крекинг, висбрекинг, гидрокрекинг, пиролиз, процесс замедленного коксования и др. Процесс каталитического крекинга является одним из наиболее распространённых крупнотоннажных процессов углублённой переработки нефти и в значительной мере определяет технико-

экономические показатели современных и перспективных НПЗ топливного профиля [2].

В настоящее время проводится много исследований по изучению процессов, направленных на увеличение глубины переработки нефти. В работе

[6] рассматривается альтернативный процесс получения бензиновой фракции и этилена аэрозольным нанокатализом. Также имеются данные о прямом крекинге нефти, минуя стадии предварительной её подготовки [7,8].

Цель. Целью работы является отработка методики проведения процесса термокаталитической деструкции индивидуальных и смесевых углеводородов по технологии аэрозольного нанокатализа

дальнейшим получением лёгких фракций, выкипающих в пределах от н.к. до 350–360°С, а также изучение влияния различных параметров нахождение изучаемого процесса.

Изложение основных материалов. Предлагается новая технология, основанная на проведении процесса термокаталитической деструкции индивидуальных и смесевых углеводородов по технологии аэрозольного нанокатализа.

Отличительными чертами предлагаемой технологии являются:

- применение мелкодисперсных (менее 0,1 мкм) каталитически активных частиц (без носителя);
- наличие в зоне реакции постоянного пылевого облака (аэрозоля катализатора);
- создание необходимой «структуры» катализатора за счёт изменения размера частиц в аэрозоле и их концентрации в облаке;
- обеспечение равнодоступности каталитически активной поверхности.

При реализации аэрозольного катализа следует ожидать:

- увеличения активности катализатора;
- отсутствия внутридиффузионных стадий реакций;
- резкого уменьшения количества катализатора;
- упрощения каталитической системы;
- повышения прочности и термостойкости катализатора;
- снижения затрат на производство катализатора;
- использования всего объёма реактора;
- возможности регенерации катализатора путём механической обработки [3-5].

Начальные исследования процесса термокаталитической деструкции индивидуальных и смесевых углеводородов проводились на примере сырой обезвоженной западносибирской нефти. В качестве катализатора использовался синтетический цеолит NaX (рис. 1).



Рис. 1. Катализатор NaX (экструдат)

Диспергирующим материалом в данном процессе служат стеклянные шарики диаметром 1 – 1,2 мм (рис. 2).



Рис. 2. Диспергирующий материал (стеклянные шарики $d = 1 - 1,2\text{мм}$)

Проведение эксперимента начинается с подготовки материалов для каталитической системы. Суть подготовки заключается в следующем: для начала нужно подготовить катализатор, измельчив его до состояния мелкодисперсного порошка в ступке. Далее следует отмерить определённый объём диспергирующего материала (50% от общего объёма реактора). Следующий шаг заключается в приготовлении каталитической системы из подготовленных материалов. Диспергирующий материал помещается в виброреактор. Туда же добавляется измельчённый катализатор в количестве, превышающем сорбционную ёмкость диспергирующего материала. Далее реактор нагревается до температуры 450 – 500°C (для повышения адгезии) и производится встряхивание реактора с помощью виброустройства на протяжении 10 – 15 мин. Частота колебаний не должна быть ниже устанавливаемой при работе.

Экспериментальные исследования процесса термокаталитической деструкции индивидуальных и смесевых углеводородов проводились на лабораторной установке (рис. 3). Подогретая нефть шприцевым дозатором (1) подается в реактор (5), который находится в термическом шкафу (2), и обогревается печкой (4). В реакторе проходят реакции крекинга. Температура в зоне реакции измеряется с помощью термопары (8) и регулируется с помощью блока управления (3). Для того, чтобы предотвратить унос катализатора из зоны реакции, в реакторе предусмотрен металлический фильтр. После реактора продукты проходят водяной холодильник (9) и поступают в приемник жидкой фракции (10), несконденсировавшиеся газы крекинга проходят точку отбора проб (11) и поступают в промыватель газов (12), где барботируют через слой воды, а затем направляются в приемник газовой фазы (14), проходя запорную ёмкость с водой (13). Реактор совершает возвратно поступательные движения с помощью виброустройства (7), частота колебаний задается и контролируется с помощью блока управления (3).

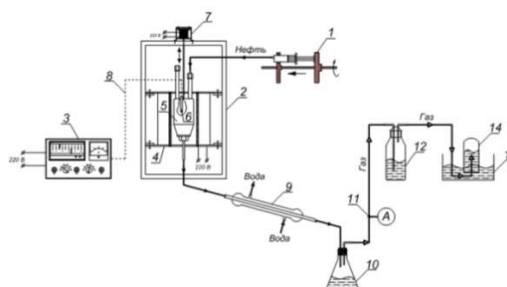


Рис. 3. Схема лабораторной установки

- 1 – шприцевый дозатор; 2 – термический шкаф;
- 3 – блок управления; 4 – печь; 5 – реактор; 6 – карман для термопары; 7 – виброустройство; 8 – термопара;
- 9 – водяной холодильник; 10 – приёмник жидкой фракции; 11 – точка отбора газа на анализ;
- 12 – промыватель газов крекинга; 13 – ёмкость с водой;
- 14 – приёмник газовой фазы

В качестве основного аппарата для проведения процесса в лабораторных условиях применяется проточный безградиентный реактор смешения. Постоянные импульсы вибрации, которые сообщаются реактору через виброустройство, исключают влияние пристеночного эффекта на прохождение реакций деструкции углеводородов. Объём реактора составляет 40 см³. После прохождения процесса термокаталитической деструкции углеводородов образуются газообразные и жидкие продукты реакции. Состав бензиновой фракции (н.к. – 180°C) и газообразных продуктов реакции анализируется газохроматографическим методом на хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000». Определение фракционного состава жидких продуктов реакции проводится методом атмосферной разгонки по Энглеру [7] на

лабораторной установке определения фракционного состава нефти и нефтепродуктов (рис. 4).

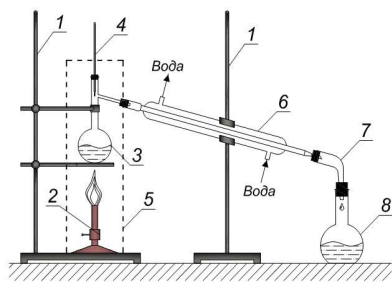


Рис. 4. Схема лабораторной установки определения фракционного состава нефти и нефтепродуктов
1 – штатив; 2 – газовая горелка; 3 – колба Энглера; 4 – термометр; 5 – защитный кожух; 6 – водяной холодильник; 7 – аллонж; 8 – приёмник жидкой фракции

Результаты исследований. Проведены исследования влияния температуры на выход и состав продуктов термокаталитической деструкции. Для проведения процесса был выбран диапазон температур 350 – 550 °С, частота вибрации 4 Гц, объёмная подача сырья 1,2 мл/мин, концентрация катализатора в реакторе 5 г/м³.

Результаты экспериментов по влиянию температуры на выход продуктов процесса термокаталитической деструкции углеводородного сырья представлены в таблице 1.

В диапазоне температур 350-450°С наблюдается незначительное повышение выхода фракций светлых углеводородов. При повышении температуры до 500-550 °С наблюдается газообразование до 1,15 % масс. Суммарный выход светлых нефтепродуктов составляет, в основном, дизельная фракция 71 – 86 % масс. Октановое число бензиновой фракции по исследовательскому методу (ОЧИ) составляет 82 – 85 пунктов.

Математическая обработка данных эксперимента производится следующим образом. Для определения массового выхода продуктов по имеющимся измеренным данным рассчитывают плотность продуктов по формуле (1):

$$\rho_{фр.} = \frac{m_{n+фр.} - m_n}{V_n} \quad (1)$$

где: $m_{n+фр.}$ – масса пикнометра с фракцией, г;

m_n – масса пикнометра, г;

V_n – объём пикнометра, мл.

После расчёта плотности фракции проводится расчёт её массы по формуле (2):

$$m_{фр.} = \rho_{фр.} \cdot V_{общ.}, \quad (2)$$

где: $\rho_{фр.}$ – плотность фракции, г/мл;

$V_{общ.}$ – общий объём фракции, мл.

Масса газовой фракции определяется следующим образом:

– хроматографическим методом определяется состав каждого компонента (H_2 ; CH_4 ; CO_2 ; O_2 ; C_2H_4 , C_2H_6) в общем объёме углеводородного газа (% об.);

– далее рассчитывается объём каждого вещества в газовой фазе по формуле (3):

$$V_{г-га} = x_{г-га} \cdot V_{общ.г.фр.}, \quad (3)$$

где: $x_{г-га}$ – процентное содержание вещества в газовой фазе, % об;

$V_{общ.г.фр.}$ – общий объём газовой фракции, л.

После того, как объём каждого вещества газовой фазы определён, рассчитывается масса для каждого из веществ по формуле (4):

$$m_{г-га} = \frac{V_{г-га}}{V_M} \cdot M_{г-га}, \quad (4)$$

где: $V_{г-га}$ – объём вещества, л;

$V_M = 22,4$ – молярный объём, л/моль;

$M_{г-га}$ – молярная масса вещества, г/моль.

Таблица 1

Влияние температуры на выход продуктов процесса термокаталитической деструкции углеводородного сырья

№ опыта	Т, °С	f, Гц	Выход, % масс.			Σвыход	X, % масс.
			Газ	БФ (35-180°С)	ДФ (180-350°С)		
1	350	4	0,00	23,8	47,34	71,14	78,03
2	400		0,00	24,4	48,81	73,21	79,31
3	450		0,00	25,2	53,86	79,06	77,8
4	500		0,95	26,5	55,47	81,97	80,48
5	550		1,15	28	58,64	86,64	80,9

Т – температура процесса, °С; f – частота вибрации, Гц; БФ – бензиновая фракция; ДФ – дизельная фракция; X – степень превращения, % масс.

После определения массы каждого вещества в газовой фазе рассчитывается общая масса газовой фракции по формуле (5):

$$m_{\text{г.фр.}} = m_1 + m_2 + m_3 + \dots m_n, \quad (5)$$

где: $m_1; m_2; m_3 \dots m_n$ – масса каждого вещества в газовой фазе, г.

В процессе каталитической деструкции углеводородного сырья (в данном случае нефти) образуется высокоуглеродистое вещество – кокс. С повышением температуры коксообразование повышается. В исследованных условиях количество кокса в сумме с потерями составляет 3–4 % масс.

Масса кокса определяется следующим образом:

– каталитическая система подготавливается по методике, которая описана выше;

– проводится взвешивание каталитической системы до и после проведения процесса;

– расчёт массы кокса производится по формуле (6):

$$m_{\text{кокса}} = m_2 - m_1, \quad (6)$$

где: m_2 – масса каталитической системы до проведения процесса, г;

m_1 – масса каталитической системы после проведения процесса, г.

Степень превращения сырья рассчитывается по формуле (7):

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\%, \quad (7)$$

где: m_1 – общая масса сырья взятого для процесса, г;

m_2 – масса остатка, г. [6]

Выводы. Проведённые первичные экспериментальные исследования процесса термокаталитической деструкции индивидуальных и смесевых углеводородов по технологии аэрозольного нанокатализа показали, что в диапазоне температур 350–550°C выход светлых углеводородов увеличивается от 71 до 86 % масс. Основную долю от суммарного выхода составляет дизельная фракция. Бензиновая фракция, которая получается в процессе, характеризуется довольно высоким октановым числом по исследовательскому методу и составляет 82–85 пунктов. Дальнейшее исследование процесса будет направлено на изучение прохождения процесса на других катализаторах, по свойствам отличным от NaX. После этого будет выбран катализатор с лучшими показателями по выходу и качеству получаемых продуктов и продолжены исследования по изучению влияния параметров на прохождение процесса, используя выбранный катализатор.

Литература

1. Технология переработки нефти.: в 2-х ч. Ч.1. Первичная переработка нефти / Под ред. О. Ф. Глаголевой и В. М. Капустина. – М.: Химия, КолосС, 2007. – 400 с.
2. Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
3. Гликин М. А. Аэрозольный катализ / М. А. Гликин // Теоретические основы химической технологии. – 1996. – Т. 30, № 4. – С. 430–434.
4. Аэрозольный нанокатализ. Исследование процессов крекинга высококипящих фракций нефти / Гликин М. А., Кудрявцев С. А., Гликina И. М., Мамедов Б. Б. // Хімічна промисловість України. – 2006. – № 1. – Р. 24–29.
5. Глікін М. А. Каталитический крекинг. Интенсификация процесса с применением технологии аэрозольного нанокатализа / Глікін М. А., Глікіна І. М., Кудрявцев С. О. // Хімічна промисловість України. – 2008. – № 1. – С. 26–30.
6. Кудрявцев С. А. Основы технологии получения бензиновой фракции и этилена аэрозольным нанокатализом: дисс. ... канд. техн. Наук: 05.17.07 / Кудрявцев Сергей Александрович. – Львов. – 2006. – 160 с.
7. Пат. 64688 Україна, МПК С 10 G 15/00. Спосіб переробки призабіної зони свердловини, спосіб крекінгу нафти та пристрій для їх реалізації / Войтович О. В., Дяченко В. С.; заявник і власник Войтович Олександр Васильович. – № 2002053982; заяв. 17.11.2003, Бюл. № 1.
8. Мамедов Б. Б. Процессы вторичной переработки нефти / Б. Б. Мамедов, С. А. Кудрявцев. – Луганск: Изд-во Восточноукр. нац. ун-та им. В. Даля, 2010. – 198 с.

References

1. Tehnologija pererabotki nefti.: v 2-h chastjah. Ch.1. Pervichnaja pererabotka nefti / Pod red. O. F. Glagolevoj i V. M. Kapustina. – M.: Himija, KolosS, 2007. – 400 s.
2. Ahmetov S. A. Tehnologija glubokoj pererabotki nefti i gaza: Uchebnoe posobie dlja vuzov. – Ufa: Gilem, 2002. – 672 s.
3. Glikin M. A. Ajerazol'nyj kataliz / M. A. Gli-kin // Teoreticheskie osnovy himicheskij tehnologii. – 1996. – T. 30, № 4. – S. 430–434.
4. Ajerazol'nyj nanokataliz. Issledovanie pro-cessov krekinga vysokokipjashhijh frakcij nefti / Glikin M. A., Kudrjavcev S. A., Glikina I. M., Mamedov B. B. // Himichna promislovist' Ukraini. – 2006. – № 1. – R. 24–29.
5. Glikin M. A. Kataliticheskij kreking. Intensi-fikacija processa s primeneniem tehnologii ajerazol'nogo nanokataliza / Glikin M. A., Glikina I. M., Kudrjavcev S. O. // Himichna promislovist' Ukraini. – 2008. – № 1. – S. 26–30.
6. Kudrjavcev S. A. Osnovy tehnologii poluchenija benzinovoj frakcii i jetilena ajerazol'nym na-nokatalizom: diss. ... kand. tehn. Nauk: 05.17.07 / Kudrjavcev Sergej Aleksandrovich. – L'vov. – 2006. – 160 s.
7. Pat. 64688 Ukraini, MPK S 10 G 15/00. Sposib pererobki prizabijnoj zoni sverdljovini, sposib krekingu nafti ta pristrij dlja ih realizacii / Vojtovich O. V., Djachenko V. S.; zajavnik i vlasnik Vojtovich Oлександр Vasil'ovich. – № 2002053982 ; zajav. 17.11.2003, Bjul. № 1

8. Mamedov B. B. Processy vtorichnoj pererabotki nefi / B. B. Mamedov, S. A. Kudrjavcev. – Lu-gansk: Izd-vo Vostochnoukr. nac. un-ta im. V. Dalja, 2010. – 198 s.

Козинський Р. В., Глікіна І. М. Методика проведення процесу термокаталітичної деструкції індивідуальних і сумішних вуглеводнів за технологією аерозольного нанокаталізу

У статті розглядається методика проведення процесу термокаталітичної деструкції індивідуальних і сумішних вуглеводнів за технологією аерозольного нанокаталізу з метою отримання світлих нафтопродуктів. Досліджено фракційний склад західносибірської нафти, а також проведені дослідження щодо виходу світлих нафтопродуктів в діапазоні температур 350 - 550°C. Наведено опис схеми лабораторної установки. Представлені формули для розрахунку основних показників процесу. Рис. 4, Табл. 1, Дж. 8.

Ключові слова: сира нафта, крекінг, аерозольний нанокаталіз, каталітична система, диспергуючий матеріал, реактор, вібропристрій.

Kozinskiy R. V., Glikina I. M. Individual and mixed hydrocarbons thermocatalytic destruction process methodology for aerosol nanocatalist technology

The technique of the process of catalytic thermal degradation of individual and mixed hydrocarbon aerosol nanocatalist technology to produce light oil products. The article analyzes the existing technologies that are used for deep processing of oil. A method is proposed for the preparation of the catalyst system. Investigated the fractional composition of West Siberian oil and conducted research on the output light oil products in the temperature range of 350 - 550°C. The paper describes a scheme of the laboratory setup. The formulas for the calculation of the main parameters of the process. Fig. 4, Tab. 1, Lit. 9.

Key words: crude oil, cracking, aerosol nanocatalist, catalyst system, dispersing material, reactor, vibration device.

Козинський Роман Вікторович – аспірант кафедри технології органічних речовин, палива та полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Сєверодонецьк) kozinskiy.roman@gmail.com

Глікіна Ірина Маратівна – к.т.н., доцент, доцент кафедри технології органічних речовин, палива та полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Сєверодонецьк) irene555@mail.ru

Рецензент: **Суворін О. В.** - д.т.н., доцент

Стаття подана 16.10.2014

УДК 661.938(075.8)

ПІДВИЩЕННЯ ЕКОНОМІЧНОЇ ТА ЕКОЛОГІЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИРОБНИЦТВА АДИПІНОВОЇ КИСЛОТИ ШЛЯХОМ ФОТООКИСНЕННЯ N₂O ДО NO

Кравченко І. В.

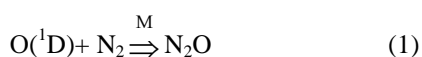
IMPROVING ECONOMIC AND ENVIRONMENTAL EFFICIENCY OF THE PRODUCTION OF ADIPIC ACID BY PHOTO-OXIDATION OF N₂O TO NO

Kravchenko I. V.

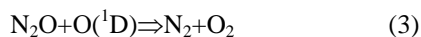
Проведено дослідження залежності перетворення NO₂ від довжини хвилі когерентного опромінення, що дозволяє оцінити ефективність фотоокиснення N₂O до NO ртутними лампами та скоротити витрату нітратної кислоти на 16,6 тис.т/рік у виробництві адипінової кислоти. Екологічна ефективність полягає у скороченні викидів парниковоутворюючого газу N₂O у кількості 10000 т/рік.

Ключові слова: некогерентне опромінення, синглетний атом кисню, вихід NO, ефективність виробництва.

1. Вступ. Відомо, що атоми кисню основного триплетного стану O(³P) і молекули N₂ при температурах 520-900°C не реагують [1]. N₂O, виявлений у міжзоряному газі, утворюється приєднанням атома кисню збудженого синглетного стану O(¹D) до молекулярного азоту [2, 3]:

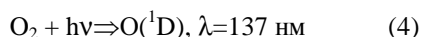


У стратосфері N₂O руйнується внаслідок взаємодії з реакційноздатним O(¹D) при УФ-опроміненні (λ≈340 нм) за реакціями:



N₂O - відход виробництва адипінової кислоти і можливість його знешкодження або промислового виробництва NO з атмосферного азоту за реакціями (1, 2) залежить від економічно ефективного отримання збуджених атомів O(¹D).

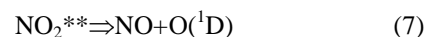
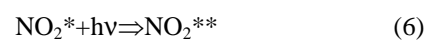
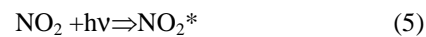
Атоми O(¹D) в атмосфері утворюються при фотолізі молекулярного кисню, наприклад, за реакцією:



Реакція (4) у промислових умовах важко здійсненна й вимагає великих витрат енергії (873 кДж/моль) [3]. Тому бажано атоми O(¹D) отримувати у більш м'яких умовах та, ймовірно, з

інших реагентів. Вигідним реагентом для синтезу O(¹D) може виявитися оксид нітрогену (IV) збудженого стану, що при фотолізі утворює O(¹D) і NO; останній окиснюється молекулярним киснем і може бути повернений в цикл, тобто NO₂ у процесі отримання O(¹D) не витрачається.

Автори роботи [4] виявили, що оксид нітрогену (IV) здатний до послідовного поглинання 2-х фотонів на довжинах хвиль 432 і 449 нм з утворенням O(¹D):



Можна припустити, що при додаванні у систему N₂ утворюватиметься N₂O за реакцією (1), і далі спливатимуть реакції (2, 3), тобто оксид нітрогену (II) можна отримати при збудженні NO₂ у присутності молекулярного азоту.

У великотоннажних виробництвах використання лазерного когерентного опромінення газових середовищ невідомо і, ймовірно, на даному етапі буде проблематичним, тому доцільно розглянути процес із некогерентним опроміненням, наприклад, ртутною лампою.

Метою роботи є визначення чинників, що дозволять отримати вихід NO з N₂O чи з N₂ при некогерентному опроміненні на рівні виходу, що досягається від когерентного опромінення.

Актуальність теми полягає в тому, що опромінення суміші NO₂ з молекулярним азотом чи з N₂O ртутною лампою відкриває можливість отримання нітратної кислоти, не використовуючи коштовний аміак.

2. Основний розділ. Завдання промислового одержання NO з N₂ або з N₂O в умовах низьких температур може бути вирішено шляхом установлення механізму перетворень окисника NO₂ при когерентному опроміненні в діапазоні всіх

Таблиця 1

Дані квантово-хімічного розрахунку електронної структури й термодинамічних параметрів молекули NO₂ у різних електронних станах (²A₁, ²B₂, ²B₁, ²A₂"') і молекул N₂ і O₂ основних станів

Позначення молекулярної системи в стані	Геометричні характеристики (Å, град)	Стан	Термодинамічні характеристики		
			$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль·К)	$C_{p,298}^\circ$, Дж/(моль·К)
NO ₂ (² A ₁)	r(N-O)=1,190 (1,193) <ONO=134,5 (134,1)	основний	34,2	240,17	36,7
NO ₂ (² B ₂)	r(N-O)= 1,254 <ONO=101,85	перший	130,7	244,0	40,16
NO ₂ (² B ₁)	r(N-O)= 1,195 <ONO=179,90	другий	188,6	192,12	39,4
NO ₂ (² A ₂ "')	r(N-O1)=1,5075 r(N-O2)=1,1562 <ONO=110,01	третій	229,9	254,1	42,7
N ₂ (¹ Σ _g)	r(N-N)=1,090 (1,097)	основний	0,0 0,0	191,35 191,50	29,10 29,12
O ₂ (³ Σ _g)	r(O-O)=1,203 (1,207)	основний	0,0 0,0	204,90 205,04	29,28 29,37

УФ-довжин хвиль, що надасть змогу спрогнозувати результати перетворень при некогерентному опроміненні ртутними лампами, діапазон довжин хвиль яких різний.

Молекула-радикал NO₂ при опроміненні електромагнітними хвилями різних енергій може переходити у три збуджені метастабільні стани, структура й термодинамічні дані яких визначені раніше в роботах [5, 6] і представлені в табл. 1.

Для N₂ і O₂ показані термодинамічні розрахункові й відомі експериментальні дані, які практично збігаються, що надає впевненості у точності даних для збуджених молекул NO₂*.

Як видно з табл. 1, переходи молекули NO₂ з основного стану в збуджені стани здійснюються з підвищенням ентальпії утворення, яке відображене у табл. 2.

Таблиця 2

Зміни ентальпії утворення в переходах NO₂ з основного у збуджені стани

Перехід	Величина підвищення ентальпії утворення, кДж
NO ₂ (² A ₁)⇒NO ₂ (² B ₂)	130,7-34,2=96,5
NO ₂ (² A ₁)⇒NO ₂ (² B ₁)	188,6-34,2=154,4
NO ₂ (² A ₁)⇒NO ₂ (² A ₂ "')	229,9-34,2=195,7

Практична енергія збудження (E_{практ}) через екранування зв'язку та інші причини повинна бути дещо більшою. Відомо, що третій збуджений стан молекули NO₂(²A₂"') утворюється з NO₂(²A₁) основного стану при лазерному опроміненні, ймовірно, з довжиною хвилі λ=430 нм [4] (хвильове число ω=23255,8 см⁻¹). Тобто

$$E_{\text{практ}}(\text{NO}_2(^2A_2'')) = 23255,8 \cdot 11,963 = 278,21 \text{ кДж/моль,}$$

де 11,963 Дж/моль = 1 см⁻¹ [7].

Практичні значення енергій збудження NO₂ основного стану для переходів у перший та другий збуджені стани в доступній нам літературі не

виявлені. Тому для наближеної оцінки цих значень можна застосувати співвідношення між E_{практ} і величиною підвищення ентальпії при переході у третій збуджений стан NO₂(²A₂"'), яке дорівнює 278,21/195,7=1,42. Застосувавши цей коефіцієнт для інших станів, знаходимо

$$E_{\text{практ}}(\text{NO}_2(^2B_2)) = 96,5 \cdot 1,42 = 137,2 \text{ кДж/моль,}$$

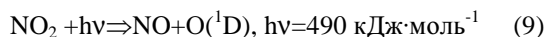
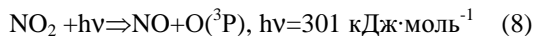
що відповідає довжині хвилі λ=872 нм, а

$$E_{\text{практ}}(\text{NO}_2(^2B_1)) = 154,4 \cdot 1,42 = 219,48 \text{ кДж/моль,}$$

що відповідає довжині хвилі λ=545,6 нм (перший збуджений стан виникає при ІЧ-опроміненні).

У роботі [4] зазначено, що послідовне поглинання 2-х фотонів NO₂ відбувається також при λ=435 нм, а при λ=532 нм атоми O(¹D) не утворюються. Таким чином, можна зрозуміти, що для утворення O(¹D) довжина хвилі першого фотону може бути в межах 432- 435 нм, а другого фотону – 435-449 нм.

При лазерному УФ-опроміненні NO₂ встановлено [3], що при граничній довжині хвилі λ=398 нм відбувається фотоліз з утворенням атома кисню основного стану O(³P), а при λ=244 нм – фотоліз з утворенням O(¹D):

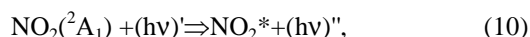


При термічній дисоціації збуджених молекул NO₂* утворення атомів O(¹D) не відбувається.

Застосування когерентного УФ-опромінення з більш короткими довжинами хвиль, ніж λ=244 нм, для подальшого переходу на некогерентне опромінення з метою утворення атомів O(¹D) технічно й економічно не доцільно, тому нами не розглядається.

У роботі [8] опромінення молекул NO₂(²A₁) основного стану проводили за допомогою лазерного джерела при варіюванні довжин хвиль із метою вивчення часу життя збуджених молекул. Було

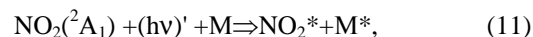
встановлено, що збуджені в інтервалі довжин хвиль 399-416 нм молекули NO₂* за тривалістю життя можна об'єднати у три групи: 35-82, 80-120 і близько 0,1 мкс. При лазерних опроміненнях у діапазоні 423-462 нм ці групи збуджених молекул мали час життя відповідно 39-48, 1-6 і близько 0,1 мкс. Порівнюючи розрахований час життя збуджених молекул NO₂* [9] та наведені вище експериментальні значення, знайдено, що зазначені групи можна віднести до метастабільних збуджених станів (відповідно перший – NO₂(²B₂) (гранична довжина хвилі λ=872 нм), другий – NO₂(²B₁) (гранична λ=545,6 нм), і третій – NO₂(²A₂) (гранична λ=435 нм), які утворюються з основного стану NO₂(²A₁). Наявність усіх можливих збуджених станів при опроміненні NO₂ в УФ-діапазонах довжин хвиль 399-416 нм і 423-462 нм свідчить про те, що при значеннях довжин хвиль нижче граничних у реакціях фотозбудження фотон з великою енергією сприяє утворенню збудженої молекули NO₂* та фотону з меншою енергією:



де (hv)' – енергія будь-якого фотона з довжиною хвилі 399-462 нм, кДж;

NO₂* – молекула одного з трьох збуджених станів; (hv)" – енергія фотона, що утворюється, кДж.

Напевно, фотони з малою енергією (hv)" можуть поєднуватися та утворювати фотон з більшою енергією або перетворитися з променевої енергії у теплову. При перетворенні (hv)" у теплову енергію необхідно реакцію (10), подібно реакції (1), зображувати за участю реагенту (M):



де реагент (M) не змінюється, але поглинає енергію, що виділяється (hv)".

Реакції фотолізу (8, 9) при значеннях довжин хвиль нижче граничних значень будуть спливати подібно перетворенням (10, 11). Можливі перетворення NO₂ при когерентному опроміненні в інтервалі довжин хвиль 872-230 нм представлені у табл. 3.

Перетворення NO₂ при некогерентному опроміненні теоретично також можуть бути отримані, тільки якщо некогерентне опромінення дає такий самий спектр випромінювання 872-230 нм з такою ж відносною енергією кожної довжини хвилі.

Таблиця 3

Перетворення NO₂ основного стану при когерентному опроміненні

Довжина хвилі, нм	Перетворення з основного стану	Час перетворення, с
<i>у перший збуджений стан</i>		
872	NO ₂ (² A ₁) + hν → NO ₂ (² B ₂)	
871-546	$\text{NO}_2(^2A_1) + (hv)' \begin{cases} \rightarrow \text{NO}_2(^2B_2) + (hv)'' \\ \xrightarrow{+M} \text{NO}_2(^2B_2) + M^* \end{cases}$	10 ⁻¹⁷ -10 ⁻¹⁵
<i>у другий збуджений стан</i>		
545,6	NO ₂ (² A ₁) + hν → NO ₂ (² B ₁)	
545-436	$\text{NO}_2(^2A_1) + (hv)' \begin{cases} \rightarrow \text{NO}_2(^2B_1) + (hv)'' \\ \xrightarrow{+M} \text{NO}_2(^2B_1) + M^* \end{cases}$	10 ⁻¹⁷ -10 ⁻¹⁵
<i>у третій збуджений стан</i>		
435	NO ₂ (² A ₁) + hν → NO ₂ (² A ₂)	
434-399	$\text{NO}_2(^2A_1) + (hv)' \begin{cases} \rightarrow \text{NO}_2(^2A_2) + (hv)'' \\ \xrightarrow{+M} \text{NO}_2(^2A_2) + M^* \end{cases}$	10 ⁻¹⁷ -10 ⁻¹⁵
<i>фотоліз з утворенням O(³P)</i>		
398	NO ₂ (² A ₁) + hν → NO + O(³ P)	
397-245	$\text{NO}_2(^2A_1) + (hv)' \begin{cases} \rightarrow \text{NO} + \text{O}(^3P) + (hv)'' \\ \xrightarrow{+M} \text{NO} + \text{O}(^3P) + M^* \end{cases}$	10 ⁻¹⁵ -10 ⁻¹³
<i>фотоліз з утворенням O(¹D)</i>		
244	NO ₂ (² A ₁) + hν → NO + O(¹ D)	
243-230	$\text{NO}_2(^2A_1) + (hv)' \begin{cases} \rightarrow \text{NO} + \text{O}(^1D) + (hv)'' \\ \xrightarrow{+M} \text{NO} + \text{O}(^1D) + M^* \end{cases}$	10 ⁻¹⁵ -10 ⁻¹³

З даних табл. 3 видно, що в початковий період часу при некогерентному опроміненні ртутними лампами фотохімічні реакції утворення атомів кисню з NO_2 основного стану в інтервалі довжин хвиль 398-230 нм не повинні протікати з причини їх тривалого часу перетворення. У процесі некогерентного опромінення при окисненні N_2 в інтервалі довжин хвиль 872-399 нм спочатку мають місце тільки дуже швидкі переходи молекул NO_2 з основного в збуджені стани. Таким чином, при некогерентному опроміненні NO_2 ртутними лампами атоми кисню $\text{O}({}^1\text{D})$ можуть утворитися тільки із збудженого стану NO_2^* (переважно із третього збудженого стану) за реакціями (6, 7), для чого NO_2^* має поглинути ще один фотон. Розрахунками встановлюється, що довжина хвилі другого фотона (який можна отримати від додаткового джерела некогерентного випромінювання) для поглинання при довжинах хвиль першого поглиненого фотона (399-462 нм) повинна відповідно становити 491-420,6 нм. Завжди процеси збудження молекул NO_2 у деякій мірі практично одночасно супроводжуються й процесами утворення $\text{O}({}^1\text{D})$.

Фотохімічні реакції селективні і фотон певної довжини хвилі може взаємодіяти тільки зі зв'язком відповідної енергії.

Зазвичай взаємодія фотона з молекулою при її збудженні здійснюється миттєво за 10^{-15} - 10^{-17} с [10].

При одночасній взаємодії фотонів всього спектру довжин хвиль і молекули NO_2 переважно проходять більш швидкі фотохімічні реакції, а лише потім повільніші тінюві реакції, які представлені в табл. 4.

Таблиця 4

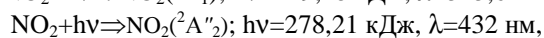
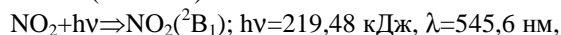
Тінюві екзотермічні реакції

Реакція	Час перетворення, с
$2\text{O}({}^3\text{P}) \Rightarrow \text{O}_2$	10^{-3} - 10^{-10}
$2\text{NO}_2^* \Rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	10^{-3} - 10^{-10}
$\text{O}({}^1\text{D}) + \text{N}_2 \Rightarrow \text{N}_2\text{O}$	10^{-3} - 10^{-10}
$2\text{NO}_2({}^2\text{B}_1) \Rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	10^{-3} - 10^{-10}
$2\text{NO} + \text{O}_2 \Rightarrow 2\text{NO}_2$	10^2 - 10^1

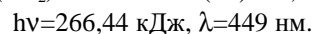
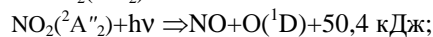
З даних табл. 3 зрозуміло, що реакція дисоціації NO_2 до NO та $\text{O}({}^3\text{P})$ в інтервалі довжин хвиль 365-429 нм спливає практично на три порядки повільніше, ніж реакції збудження NO_2 в інтервалах 430-435 та 450-579 нм відповідно до третього збудженого стану NO_2^* і другого збудженого стану $\text{NO}_2({}^2\text{B}_1)$, час перетворення яких становить у середньому 10^{-16} с. Тому реакцію фотолізу NO_2 до NO та $\text{O}({}^3\text{P})$ з розгляду можна виключити. Потрібна нам реакція дисоціації молекули NO_2^* третього збудженого стану при 435-449 нм, що залежить від перебігу реакції збудження й спливає за 10^{-16} - 10^{-13} с, є останнім можливим вторинним фотохімічним процесом серед фотохімічних реакцій. Таким чином, з урахуванням даних табл. 4 бажаний процес двофотонного поглинання оксидом нітрогену (IV)

супроводжуватиметься наступними проміжними реакціями:

- миттєві ($\tau=10^{-16}$ с) з селективністю по 50%:



- дуже швидка ($\tau=10^{-16}$ - 10^{-13} с), залежить від реакції утворення $\text{NO}_2({}^2\text{A}''_2)$:



3. Рішення задачі. В діючих виробництвах адипінової кислоти потужністю 30 тис.т/рік утворюється 1315 кг/годину парниковоутворюючого та озоноруйнуючого відходу N_2O . Існуючий промисловий спосіб знешкодження N_2O у полум'ї при спалюванні природного газу призводить до суттєвого підвищення собівартості цільового продукту та утворення інших шкідливих газів (CO_2 , CO , NO , CH_4 , H_2O). Результати даної роботи дозволяють запропонувати більш економічний та безпечний спосіб знешкодження N_2O шляхом його фотоокиснення до NO , тобто у нітратну кислоту.

Окисниками закису нітрогену можуть виступати не лише атоми кисню $\text{O}({}^1\text{D})$, як показано у реакціях (2, 3), а й молекули третього збудженого стану $\text{NO}_2({}^2\text{A}''_2)$ [11]. Очевидно, що пріоритетним джерелом випромінювання має бути обраний пристрій, у робочому спектрі випромінювання якого відсутні довжини хвиль, що утворюють перший та другий збуджені стани NO_2^* . Тобто кращою ртутною лампою серед ПРК-2 (579,1-365 нм), ПРК-4 (546,1-253,7 нм) та ДРТ-125 (454-230 нм) є лампа ДРТ-125.

Згідно з регламентом виробництва адипінової кислоти на регенерацію нітратної кислоти подається газ, який на вході до колони абсорбції має наступний кількісний склад (табл. 5):

Таблиця 5

Склад газів, що надходять на абсорбцію

Газ	кмоль/год	кг/год	% мас.
O_2	31,63	1012	13,89
CO_2	5,84	257	3,53
N_2O	29,89	1315	18,05
NO	2,67	80	1,10
NO_2	18,50	851	11,68
N_2	126,79	3550	48,73
H_2O	12,22	220	3,02
Разом	227,54	7285	100

З даних табл. 5 видно, що у суміші газів безперервного виробництва адипінової кислоти необхідне для процесу фотоокиснення мольне співвідношення $\text{NO}_2:\text{N}_2\text{O}:\text{O}_2=1:1:1$ не витримується. Тому суміш реагентів варто готувати окремо після стадії абсорбції діючої установки регенерації нітратної кислоти. Кількісний склад газів, що не поглинаються в абсорбері та направляються на спалювання, наведено у табл. 6.

З суміші газів, яка наведена в табл.6, можна видалити O_2 , N_2 та NO , оскільки при тиску близько 8 МПа і температурі 303 К N_2O зріджується [12].

Тобто в сепараторі така суміш газів розділиться на рідинний та газовий потоки, склад яких наведено в табл. 7.

Таблиця 6

Склад відкидних газів на спалювання

Газ	кмоль/год	кг/год	% мас.
CO ₂	5,84	257,0	4,2
NO	0,26	7,9	0,1
H ₂ O	9,39	169,1	2,8
O ₂	25,20	806,4	13,2
N ₂	126,79	3550,0	58,1
N ₂ O	29,89	1315,0	21,5
Разом	197,37	6105,4	100

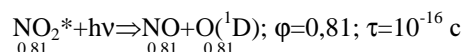
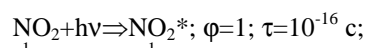
Оскільки рідкий потік в сепараторі знаходиться під тиском до 8 МПа, то цю рідину можна дроселювати в другу ємність-сепаратор до тиску 1-3 МПа, де в газову фазу перейде чистий N₂O, а з решти рідини (CO₂+H₂O) аналогічним дроселюванням можна отримати чистий CO₂.

Чистий N₂O можна використовувати в медицині, в харчовій промисловості, у двигунах внутрішнього згоряння.

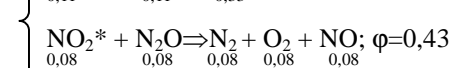
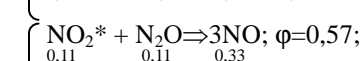
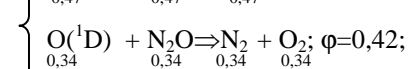
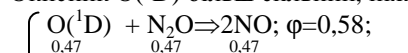
В початковий період організації процесу опромінення N₂O діоксид нітрогену можна відбирати з трубопроводу перед абсорбційною колоною.

Матеріальний баланс стадії опромінення суміші NO₂:N₂O:O₂=1:1:1 ртутною лампою

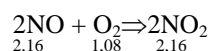
$\lambda=230\div 454$ нм розрахований за нижчевказаними реакціями та зведений у табл. 8 (ϕ - селективність):



Окисник O(¹D) більш сильний, ніж NO₂*



Матеріальний баланс стадії окиснення NO до NO₂ в доокиснювачі зведений у табл. 9:



Для перерахунку матеріального балансу (табл. 10, 11) на годинну потужність перерахунковий коефіцієнт дорівнює 1250/44=28,4. Кисень береться з повітря, склад якого, % об.: N₂ – 78,09, O₂ – 20,95, Ar – 0,932.

Таблиця 7

Продукти розділення в сепараторі (годинні витрати)

Рідина на переробку	кмоль	кг	% мас.	Гази на спалювання	кмоль	кг	% мас.
CO ₂	5,68	250	15,06	CO ₂	0,16	7	0,16
H ₂ O	8,89	160	9,64	NO	0,27	8	0,18
N ₂ O	28,41	1250	75,3	H ₂ O	0,50	9	0,20
Разом	42,98	1660	100	O ₂	25,19	806	18,13
				N ₂	126,79	3550	79,87
				N ₂ O	1,48	65	1,46
				Разом	154,39	4445	100

Таблиця 8

Матеріальний баланс фотоокиснення N₂O

Прихід	кмоль	м ³	кг	% об.	Витрата	кмоль	м ³	кг	% об.
1) NO ₂ *	1	22,4	46	33,3	1) O ₂	1,42	31,8	45,44	35,49
2) N ₂ O	1	22,4	44	33,3	2) NO	2,16	48,4	64,8	54,02
3) O ₂	1	22,4	32	33,3	3) N ₂	0,42	9,4	11,76	10,49
Разом	3	67,2	122	100	Разом	4	89,6	122	100

Таблиця 9

Матеріальний баланс окиснення NO до NO₂ в доокиснювачі

Прихід	кмоль	м ³	кг	% об.	Витрата	кмоль	м ³	кг	% об.
1) O ₂	1,42	31,8	45,44	35,49	1) O ₂	0,34	7,6	10,88	11,62
2) NO	2,16	48,4	64,8	54,02	2) NO ₂	2,16	48,4	99,36	74,01
3) N ₂	0,42	9,4	11,76	10,49	3) N ₂	0,42	9,4	11,76	14,37
Разом	4	89,6	122	100	Разом	2,92	65,4	122	100

Таблиця 10

Матеріальний баланс фотоокиснення N₂O ртутною лампою λ=230-454 нм

Прихід	кмоль	м ³	кг	%об.	Витрата	кмоль	м ³	кг	%об.
1) NO ₂	28,39	636	1306,03	14,77	1) O ₂	40,33	903,4	1290,56	19,28
2) N ₂ O	28,39	636	1249,25	14,77	2) NO	61,34	1374	1840,20	29,32
3) O ₂	28,39	636	908,54	14,77	3) N ₂	106,25	2380	2975,00	50,79
4) N ₂	105,83	2370,6	2963,24	55,03	4) Ar	1,26	28,3	50,46	0,60
5) Ar	1,26	28,3	50,46	0,66	Разом	209,18	4685,7	6156,22	100
Разом	192,27	4306,9	6477,53	100					

Таблиця 11

Матеріальний баланс окиснення NO до NO₂

Прихід	кмоль	м ³	кг	%об.	Витрата	кмоль	м ³	кг	%об.
1) O ₂	40,33	903,4	1290,56	19,28	1) O ₂	9,66	216,29	309,12	5,41
2) NO	61,34	1374	1840,20	29,32	2) NO ₂	61,34	1374,11	2821,64	34,36
3) N ₂	106,25	2380	2975,00	50,79	3) N ₂	106,25	2380	2975,00	59,52
4) Ar	1,26	28,3	50,46	0,60	4) Ar	1,26	28,3	50,46	0,71
Разом	209,18	4685,7	6156,22	100	Разом	178,51	3998,7	6156,22	100

Економічна ефективність. Додатково може бути отримано NO₂

$$2821,64 - 1306,03 = 1515,61 \text{ кг/годину}$$

$$\text{або } 1,5156 \cdot 8000 = 12124,9 \text{ т/рік,}$$

(де 8000 – річний фонд робочого часу, години), що у розрахунку на HNO₃ (100%-ву) становить

$$12124,9 \cdot 63/46 = 16605,8 \text{ т/рік}$$

Екологічна ефективність. За рік у існуючому виробництві адипінової кислоти утворюється парниковоутворюючого та озоноруйнуючого викиду N₂O (який шляхом опромінення буде знешкоджуватись):

$$1250 \times 8000 = 10000000 \text{ кг} = 10000 \text{ т N}_2\text{O/рік,}$$

що у перерахунку на квоту (еквівалент) за CO₂ становить:

$$10000 \times 310 = 3,1 \text{ млн. т CO}_2\text{/рік.}$$

Висновки. З'ясовані залежності перетворення NO₂ від довжини хвилі когерентного опромінення дозволяють оцінити ефективність фотоокиснення N₂O ртутними лампами. Показано, що економічна ефективність при опроміненні закису азоту, який видаляється з газу, що спалюють, складає 16605 т/рік 100%-ї нітратної кислоти. Екологічна ефективність полягає у скороченні викидів шкідливого газу N₂O у перерахунку на CO₂ в кількості 3,1 млн.т/рік.

Література

1. К вопросу о термостойкости оксида азота (I) / И. В. Кравченко, В. И. Дышловой, О. И. Захарова, И. И. Захаров // Вісті Автомобільно-дорожнього інституту: наук.-вироб. зб. – Горлівка, 2006. – № 2 (3). – С. 128-132.
2. Современная химия оксида азота (I) / А. В. Леонтьев, О. А. Фомичева, М. В. Проскурнина, Н. С. Зефирова // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 2. – С. 107-121.
3. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies. – NASA Panel for Data Evaluation, 2011. – № 17. – Р. 4А-4.
4. John N. Crowley. OH Formation in the Photoexcitation of NO₂ beyond the Dissociation Threshold in the Presence of

Water Vapor / John N. Crowley and Shaun A. Carl // J.Phys. Chem. – A 1997. – Vol. 101. – P. 4178-4184.

5. The density of reactive levels in NO₂ unimolecular decomposition / S. I. Ionov, H. F. Davis, K. Mikhaylichenko, L. Valachovic, R. A. Beaudet, C. Witting // J.Chem. Phys. – 1994. – Vol. 101. – № 6. – P. 4809-4818.
6. Исследование реакционной способности диоксида азота в окислительных процессах / И. В. Кравченко, В. И. Дышловой, О. И. Захарова, И. И. Захаров // Вісник національного технічного університету «ХП». – 2006. – № 11. – С. 75-82.
7. Полинг Л. Общая химия: [науч. ред. М. Х. Карапетьянц]. – М.: Мир, 1974. – 846 с.
8. Sivakumaran V. Lifetime measurement of NO₂ at 423-462 nm. Lifetime measurement of NO₂ in the predissociation region 399-416 nm / V. Sivakumaran, K. P. Subramanian, V. Kumar // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2001. – Vol. 69, № 4. – P. 513-524.
9. Оценка времени жизни возбужденных частиц / И. В. Кравченко, В. И. Дышловой, Н. А. Бережная, Н. Ф. Тюпало // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, 2010. – № 6 (148), Ч. 2. – С. 51-56.
10. Байрамов В. М. Основы химической кинетики и катализа / В. М. Байрамов. – М.: Изд. центр «Академия», 2003. – 256 с.
11. Кравченко И. В. Окисление N₂ и N₂O до NO оксидом азота (IV) в присутствии озона / И. В. Кравченко, В. И. Дышловой, Н. Ф. Тюпало // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2011. – № 15 (169), ч. 2. – С. 55-64.
12. Близнюк О. М. Каталітичні процеси в технології нітроген оксидів та нітратної кислоти: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня доктора техн. наук: спец. 05.17.01 „Технологія неорганічних речовин” / О. М. Близнюк – Харків, 2009. – 40 с.

References

1. К вопросу о термостойкости оксида азота (I) / I. V. Kravchenko, V. I. Dyshlovoy, O. I. Zakharova, I. I. Zakharov // Visti Avtomobilno-dorozhnogo institutu: Nauk.-virob. zb. – Gorlivka, 2006. – № 2 (3). – S. 128-132.

2. Sovremennaya khimiya oksida azota (I) / A. V. Leontyev, O. A. Fomicheva, M. V. Proskurnina, N. S. Zefirov // Uspekhi khimii. – 2001. – Т. 70, № 2. – S. 107-121.
3. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies. – NASA Panel for Data Evaluation, 2011. – № 17. – P. 4A-4.
4. John N. Crowley. OH Formation in the Photoexcitation of NO₂ beyond the Dissociation Threshold in the Presence of Water Vapor / John N. Crowley and Shaun A. Carl // J. Phys. Chem. - A 1997. – Vol. 101. – P. 4178-4184.
5. The density of reactive levels in NO₂ unimolecular decomposition / S. I. Ionov, H. F. Davis, K. Mikhaylichenko, L. Valachovic, R. A. Beaudet, C. Witting // J.Chem. Phys. - 1994. – Vol. 101. – № 6. – P. 4809-4818.
6. Issledovaniye reaktivnoy sposobnosti dioksida azota v oksidnykh protsessakh / I. V. Kravchenko, V. I. Dyshlovoy, O. I. Zakharova, I. I. Zakharov // Vistnik natsionalnogo tekhnichnogo universitetu «KHPI», 2006. – № 11. – S. 75-82.
7. Poling L. Obshchaya khimiya: [nauch. red. M. K. Karapetyants]. – М.: Mir, 1974. – 846 s.
8. Sivakumaran V. Lifetime measurement of NO₂ at 423-462 nm. Lifetime measurement of NO₂ in the predissociation region 399-416 nm. / V. Sivakumaran, K. P. Subramanian, V. Kumar // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. - 2001. – Vol. 69, № 4. – P. 513-524.
9. Otsenka vremeni zhizni vzbuzhdennykh chastits / I. V. Kravchenko, V. I. Dyshlovoy, N. A. Berezhnaya, N. F. Tyupalo // Visnik Skhidnoukrainskogo natsionalnogo universitetu imeni Volodimira Dalya, 2010. – № 6 (148), ch. 2. – S. 51-56.
10. Bayramov V. M. Osnovy khimicheskoy kinetiki i kataliza / V. M. Bayramov. – М.: Izd. tsentr «Akademiya», 2003. – 256 s.
11. Kravchenko I. V. Okisleniye N₂ i N₂O do NO oksidom azota (IV) v prisutstvii ozona / I. V. Kravchenko, V. I. Dyshlovoy, N. F. Tyupalo // Visnik SNU. – 2011. – № 15 (169), ch. 2. – S. 55-64.
12. Bliznyuk O. M. Katalitichni protsesi v tekhnologii nitrogen oksidiv ta nitratnoi kisloti: avto-ref. dis. na zdobuttya nauk. stupenya doktora tekhn. nauk: spec. 05.17.01 "Tekhnologiya neorganichnykh rechovyh" / O. M. Bliznyuk – Kharkiv, 2009. – 40 s.

Кравченко И. В. Повышение экономической и экологической эффективности производства адипиновой кислоты путем фотоокисления N₂O до NO

В статье рассматривается возможность получения NO фотохимическим окислением закиси азота в отходящих газах производства адипиновой кислоты с помощью некогерентного излучения.

Показано, что в качестве окислителя может использоваться диоксид азота, способный к двухфотонному поглощению с образованием синглетного атома кислорода O(¹D) и NO. Последний, окисляясь, компенсирует расход NO₂, и, таким образом, наблюдается прирост солеобразующего оксида азота.

Расчетом материального баланса установлена целесообразность применения фотоокисления закиси азота, что подтверждается дополнительным получением азотной кислоты и снижением выброса парникового оксида азота (I).

Ключові слова: некогерентне облучение, синглетный атом кислорода, выход NO, эффективность производства.

Kravchenko I. V. Improving economic and environmental efficiency of the production of adipic acid by photo-oxidation of N₂O to NO

The article discusses the possibility of obtaining NO photochemical oxidation of nitrous oxide from outgoing gas adipic acid production using incoherent radiation.

It is shown that as the oxidant can be use nitrogen dioxide, capable of two-photon absorption with the formation of singlet atom O(¹D) and NO. Nitrogen oxide are oxidized, compensates for the consumption of NO₂, and thus, there has been an increase of salt-forming nitrogen oxide.

The mass balance calculations established the feasibility of using photo-oxidation of nitrous oxide, which is confirmed by the additional formation of nitric acid and the reduction of greenhouse nitrogen oxide (I).

Key words: incoherent radiation, singlet oxygen atom, the NO output, the production efficiency.

Кравченко Інна Василівна – к.т.н., доцент, доцент кафедри технології неорганічних речовин та екології, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк). nitrouxide@ukr.net

Рецензент: Глікін М. А. - д.т.н., професор

Стаття подана 09.10.2014

УДК 665.64.097.3

КАТАЛІТИЧНИЙ КРЕКІНГ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЮ НА ZrO_2-SiO_2 КАТАЛІЗАТОРІ (ЛАБОРАТОРНИЙ ЗРАЗОК А-69-1) В УМОВАХ АЕРОЗОЛЬНОГО НАНОКАТАЛІЗУ**Кудрявцев С. О., Філіпс Т. Ч.****CATALYTIC CRACKING OF VACCUM GAS OIL USING ZrO_2-SiO_2 CATALYST (LABORATORY SAMPLE A-69-1) UNDER CONDITIONS OF AEROSOL NANOCATALYSIS****Kudryavtsev S. A., Philips T. C.**

В статті наведені результати експериментальних досліджень для процесу каталітичного крекінгу вакуумного газойлю в умовах технології аерозольного нанокаталізу з використанням нового зразку ZrO_2-SiO_2 каталізатору. Встановлені залежності швидкості реакції та виходу основних продуктів крекінгу від температури та інтенсивності механохімічної активації каталізатору. Показано, що найбільш ефективною механохімічна активація є за низьких температур (до $400^\circ C$), коли зміненням частоти коливань каталітичної системи можливо досягти збільшення швидкості реакції в 4,7 рази. Показано, що механохімічна активація також впливає і на селективність реакцій крекінгу та здатна підвищити її з 70-80% до 99% за світлими нафтопродуктами.

Ключові слова: аерозольний нанокаталіз, каталітичний крекінг, вакуумний газойль, дизельне паливо.

1. Вступ. Каталізатори на основі оксиду цирконію розроблені в Інституті сорбції та проблем ендоекології НАН України з метою підвищення виходу бензину на промислових установках каталітичного крекінгу вакуумного газойлю. Серія каталізаторів, що відрізняються питомою поверхнею, розміром пор, співвідношенням $ZrO_2:SiO_2$ та способом приготування, використовувалась, крім стандартних методик дослідження, також для досліджень процесу крекінгу за допомогою технології аерозольного нанокаталізу (AnC).

Безперервна механохімічна активація (МХА) каталізатору, що є унікальною особливістю технології AnC, призводить до генерації в реакційному просторі каталітично активних наночастинок розмірами від 8 до 100 нм [1], які здатні збільшити швидкість хімічної реакції до 10^6 разів в розрахунку на масу каталізатору. Лабораторні дослідження та розрахунки показали, що промисловий процес каталітичного крекінгу з використанням технології аерозольного нанокаталізу можна організувати в реакторі обсягом в 2-10 разів меншим за промислові реактори з гетерогенним каталізатором, а

обсяг регенератору можливо зменшити майже в 1,5 тисячі разів [2]. Також в технології AnC шляхом варіювання інтенсивності МХА можливо змінювати селективність реакцій і підвищувати вихід продуктів – світлих моторних палив. Тому пошук каталізатору, що здатен в умовах AnC забезпечити високі швидкість реакції і селективність за відносно низької температури, є актуальною науковою задачею з перспективою застосування в масштабі дослідно-промислової установки. Перспективними в цьому напрямі вважаються каталізатори на основі оксиду цирконію.

2. Аналіз публікацій за темою досліджень. Перші експериментальні дослідження крекінгу вакуумного газойлю за технологією AnC показали, що навіть Al_2O_3 , який в традиційному гетерогенному каталізі не є каталітично активним для крекінгу вуглеводнів, а лише входить до складу алюмосилікатної матриці і цеоліту, в умовах МХА показує зростання швидкості та порівняно високу селективність за бензином і дизельним паливом.

Подальші експерименти встановили, що прості цеоліти (CaA , NaX , тип Y) [3-5] в умовах безперервної МХА in situ здатні значно підвищити швидкість реакції крекінгу та зменшити температуру процесу, навіть в порівнянні із промисловим флюїд-процесом крекінгу на сучасному багатофункціональному каталізаторі Nexus-345 зр. Використання Nexus-345 зр (а також його індивідуальних компонентів) в умовах AnC дозволяє підвищити вихід світлих нафтопродуктів в 1,14 рази та збільшити швидкість реакції (в розрахунку на об'єм реактору) майже в 2,5 рази [6].

Першим дослідженим каталізатором на основі оксиду цирконію став лабораторний зразок Л-76 (наданий проф. Бресем В.В., Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України), що має наступні характеристики: питома поверхня $330 \text{ м}^2/\text{г}$; середній діаметр пор 5,3 нм. Подрібнення його до нанорозмірів та використання в вигляді аерозолі наночасток дозволило здійснити процес із промислово вигідним виходом при температурі на $200-230^\circ C$ менше за

показники сучасних промислових установок каталітичного крекінгу. Для цього зразку каталізатора вдалось встановити такий режим МХА каталітичної системи [7], коли максимальний вихід бензинової та дизельної фракцій склав 74%, а в продуктах реакції вміст вуглеводнів C_1 – C_4 становив менше 1% мас., що свідчить про селективність процесу за цільовим продуктами вище за 99%.

На наступному етапі досліджувались модифікації ZrO_2/SiO_2 – каталізатору (лабораторні зразки Л–186 та А–7), які відрізнялись способом приготування та кислотністю. Отримані результати підтвердили можливість проведення процесу крекінгу за температури $300^\circ C$ з промислово доцільною швидкістю реакції, з переважним виходом дизельної фракції та з мінімальною кількістю побічних газоподібних продуктів.

Особливістю каталітичного крекінгу вакуумного газойлю для оксид цирконієвих каталізаторів в умовах AnC є надзвичайно високий вихід дизельної фракції (ДФ) з інтервалом кипіння 180 – $350^\circ C$, в той час як випробовування в умовах гетерогенного каталізу на стандартній установці МАК-2М показує переважне утворення бензинової фракції (БФ) п.к.– $180^\circ C$ та вуглеводнів C_1 – C_4 .

Доцільним є вивчення кінетичних закономірностей ще для ряду зразків ZrO_2/SiO_2 – каталізатору в умовах аерозольного нанокаталізу з метою встановлення відмінностей в механізмі крекінгу в умовах традиційного гетерогенного каталізу і AnC , а також, для пошуку оптимального оксид цирконієвого каталізатору для технології AnC .

3. Мета та завдання дослідження. Метою дослідження є пошук оптимальних умов процесу каталітичного крекінгу для нової модифікації ZrO_2/SiO_2 – каталізатору (лабораторний зразок А–69–1) з використанням технології AnC .

Завдання дослідження:

- визначення температурного інтервалу, в якому буде найбільш ефективним вплив МХА на швидкість реакцій крекінгу нового лабораторного зразку (А–69–1) ZrO_2/SiO_2 – каталізатору;
- визначення впливу температури на ефективність механохімічної активації та на склад продуктів крекінгу;
- визначення впливу температури та частоти МХА на селективність утворення світлих нафтопродуктів – бензинової та дизельної фракцій;
- визначення впливу технологічних чинників на октанове число бензинової фракції та встановлення можливості змінення ОЧ шляхом змінення специфічних параметрів аерозольного нанокаталізу.

4. Методологія експериментальних досліджень та аналітичного контролю продуктів реакції.

Лабораторна установка для проведення процесу крекінгу вакуумного газойлю аерозольним нанокаталізом не відрізняється від модифікації, що наведена в роботах [1, 2], та складається з реакційного блоку, вузла для дозування сировини і

блоку для збирання продуктів реакції і відбирання проби на аналіз.

Особливістю експериментальної роботи є попереднє приготування каталітичної системи. Експериментально встановлено, що каталітично активний матеріал сорбується на поверхні диспергуючого матеріалу при роботі реактора [1, 2]. Тому перед початком експерименту проводиться «запилення» диспергуючого матеріалу до насичення його поверхні. Наважка каталітично активного компоненту додається до диспергуючого матеріалу. Запилення проводиться при робочій температурі і частоті МХА доти, поки наважка каталітично активного матеріалу не перестане змінюватись після вивантаження каталітичної системи з реактору і відділення диспергуючого матеріалу. Незмінність маси свідчить про те, що пройшло повне насичення поверхні і весь внесений каталітично активний компонент буде піддаватись МХА і буде знаходитись в виді аерозолю. Саме з цієї маси відбувається генерування наночастинок каталізатору *in situ*.

Аналіз рідких продуктів крекінгу здійснюється шляхом розгонки на апараті ULAB-1-42A (рис. 1).

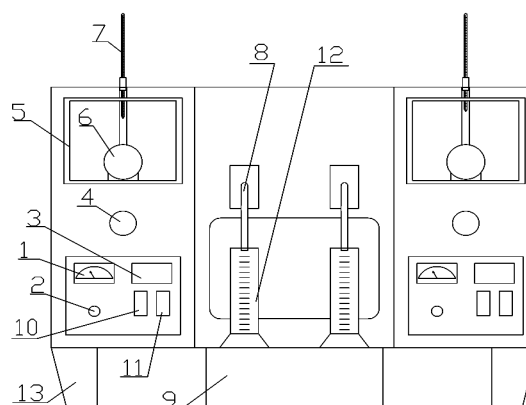


Рис. 1. Апарат для розгонки нафтопродуктів ULAB-1-42A:

1 – вольтметр; 2 – регулятор напруги; 3 – температурний контролер; 4 – регулятор вертикального положення; 5 – оглядове вікно; 6 – колба Енглера; 7 – термометр; 8 – трубка конденсатора; 9 – підставка; 10 – вмикач охолоджувача; 11 – вмикач контролера температури; 12 – вимірювальний циліндр; 13 – лапи

Рідкі продукти крекінгу поміщуються в колбу Енглера (6) та встановлюються в апарат для розгонки. Потім в роботу підключається охолоджувач (10) та вмикається контролер температури (3). Після того, як температура контролера та завдана температура співпадуть, починають подавати напругу на нагрівач за допомогою регулятора (2). При нагріванні продукти крекінгу починають кипіти та поступають в конденсатор, що знаходиться в корпусі апарата для розгонки. Рідкі продукти після конденсатора стікають по трубці (8) в вимірювальний циліндр (12). Розгонка нафтопродуктів проводилась згідно [8]. Визначався вихід бензинової фракції ($t_{\text{кип}} = 35$ – $180^\circ C$) і дизельної фракції ($t_{\text{кип}} = 180$ – $350^\circ C$), а також важкого залишку ($t_{\text{кип}} > 350^\circ C$).

Для аналітичного визначення складу газоподібних продуктів реакції використовували хроматографи ЛХМ-8, ЦВЕТ-500 (етилен і водень визначались із точністю 0,01% об.). Склад та октанове число бензинової фракції (дослідницький метод) визначались на хроматографі «КРИСТАЛЛ-5000».

Маса рідких нафтопродуктів визначається після вимірювання об'єму фракції та знаходження її щільності пікнометричним методом:

$$m_{фр} = \rho_{фр} \cdot V_{заг} \quad (1)$$

$\rho_{фр}$ – густина фракції, г/мл;

$V_{заг}$ – загальний об'єм фракції, мл.

Об'єм газоподібних продуктів визначався після визначення об'ємної частки кожного компоненту в газовій суміші хроматографічним методом:

$$V_{речовин} = x_{речовин} \cdot V_{заг.г.фр.} \quad (2)$$

$x_{речовин}$ – вміст речовини в газовій фазі, % об.;

$V_{заг.г.фр.}$ – загальний об'єм газової фракції, л;

Маса коксу визначалась шляхом зважування каталітичної системи після проведення експерименту за формулою:

$$m_{коксу} = m_2 - m_1 \quad (3)$$

m_2 – маса каталітичної системи після експерименту, г;

m_1 – маса каталітичної системи до експерименту, г;

Масовий вихід кожної вуглеводневої фракції визначався за формулою:

$$X = \frac{m_{фракції}}{m_{сировини}} \cdot 100\% \quad (4)$$

$m_{фракції}$ – маса фракції, що утворилась в результаті експерименту, г;

$m_{сировини}$ – маса вакуумного газойлю, який було витрачено на експеримент, г.

Селективність реакцій за світлими нафтопродуктами визначалась за формулою:

$$\Phi = \frac{m_{б.фр+д.фр}}{m_{перетв.сиров}} \cdot 100\% \quad (5)$$

$m_{б.фр+д.фр}$ – маси бензинової та дизельної фракцій відповідно, г;

$m_{перетв.сиров}$ – маса перетвореної сировини (маса всіх продуктів реакції за виключенням важкого залишку), г.

Для визначення кінетики крекінгу нафтових фракцій можна використовувати формулу для розрахунку швидкості реакції за компонентом (за бензином або за іншим важливим продуктом).

$$W_{комп} = k \cdot C_{сиров} = k_0 \cdot C_{сиров} \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \quad (6)$$

$C_{сиров}$ – умовна концентрація сировини в реакторі, кг;

k – константа швидкості для утворення даного компонента, c^{-1} ;

k_0 – передекспоненційний коефіцієнт.

За умови включення до кінетичного рівняння параметрів технології аерозольного нанокаталізу формула набуває вигляду:

$$W_{комп} = k \cdot C_{сиров} \cdot k_B = k_0 \cdot k_B \cdot C_{сиров} \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \quad (7)$$

k_B – параметр вібрації, що залежить від частоти (f), амплітуди (h) та ін. у вигляді $k_B = k \cdot f^n \cdot h^m$.

Визначивши експериментально швидкість утворення речовини або фракції та знаючи концентрацію сировини в реакторі можна визначити константу швидкості реакції. Це дозволить в майбутньому промисловою реакторі розрахувати час контакту для заданого ступеню конверсії сировини. Час контакту є параметром для оцінювання габаритів реактору аерозольного нанокаталізу та для порівняння з промисловими технологіями.

Продуктивність – кількість речовини, що утворюється за одиницю часу – можна віднести до маси каталізатору або до об'єму реактору.

$$П_1 = \frac{m_{речов}}{\tau \cdot V_{p-ra}} \quad (8)$$

$m_{речов}$ – маса речовини або фракції, кг ;

V_{p-ra} – об'єм реактора, m^3 ;

τ – тривалість експерименту, годин;

$$П_1 = \frac{m_{речов}}{\tau \cdot m_{КАТ}}$$

$m_{КАТ}$ – маса каталізатору в реакторі, кг.

Питома продуктивність дає можливість порівняти різні технології та апаратуру для виробництва ідентичних продуктів.

5. Експериментальна частина. Умови проведення експерименту, результати аналізу продуктів та розрахункові характеристики процесу каталітичного крекінгу вакуумного газойлю в умовах аерозольного нанокаталізу наведені в таблиці.

Експерименти, що проведені в дослідженому інтервалі частот МХА та температур, показали, що специфічні параметри технології аерозольного нанокаталізу впливають на кінетичні закономірності процесу не менше, чим основні технологічні чинники. Наприклад, застосування інтенсивності МХА в 4 c^{-1} дозволило досягти ступеню перетворення сировини в 76,4% мас. (рядок 6, стовбець 10 в таблиці) за температури всього 300°C , що в 1,7 рази більше, ніж в цих же умовах за температури 450°C (строчка 3, стовбець 10 в таблиці).

Таблиця

Результати експериментальних досліджень крекінгу вакуумного газойлю в умовах аерозольного нанокаталізу на ZrO_2-SiO_2 каталізаторі (лабораторний зразок А-69-1).

Об'єм реактору 40 мл, кількість диспергуючого матеріалу 20 мл, амплітуда МХА 14 мм, концентрація каталізатору 2,38 г/м³ реактору

№	t, (°C)	f, Гц	Вихід продуктів, % мас.				Ф _{св.нп.} , %	Х _{св.нп.} , %	X, %	Октанове число		П ₁ (кг/м ³ р-ра*ГОД)	П ₂ (кг/кг _{к-ра} *ГОД)	k, с ⁻¹	E, (кДж/моль)
			Газ	БФ (п.к.-180°C)	ДФ (180-350°C)	Кокс				ДМ	ММ				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	550	4	7,0	10,4	21,6	0,2	81,7	32,0	39,1	92	71	500	190114	0,056	98
2	500		2,8	16,8	23,4	0,2	93,0	40,2	43,2	90	90	628	239032	0,065	
3	450		1,5	9,3	34,4	0,1	96,6	43,7	45,2	86	86	683	259878	0,061	86
4	400		-	11,4	27,4	0,1	99,8	38,7	38,8	89	68	605	230346	0,028	
5	350		-	8,1	16,2	1,3	95,1	24,2	25,5	86	69	379	144253	0,006	
6	300		-	12,6	63,7	0,1	99,9	76,3	76,4	89	75	1193	453952	0,014	
7	550	4,5	11	9,5	17,7	0,1	70,4	27,1	38,5	90	67	424	161346	0,047	84
8	500		2,8	10,5	34,7	0,1	93,8	45,2	48,2	92	69	707	269050	0,080	
9	450		1,2	7,8	18,2	0,1	95,2	26,0	27,3	87	66	406	154467	0,027	
10	400		-	8,9	28,8	0,8	98,0	37,7	38,5	85	67	590	224440	0,028	106
11	350		-	6,5	14,7	0,1	99,7	21,1	21,2	85	68	330	125769	0,005	
12	300		-	4,4	11,8	0,1	99,4	16,2	16,3	90	75	253	96307	0,001	

Спостерігається аномальна залежність, за якої з підвищенням температури може спостерігатися зменшення ступеню перетворення сировини. Це можна пояснити структурою каталізатору, яка змінюється із підвищенням температури. В цьому випадку оптимальний режим, досягнутий механохімічною активацією за низької температури, порушується, каталітична активність зменшується і відповідно зменшується швидкість.

Змінення інтенсивності МХА всього на 0,5 с⁻¹ може значно змінити швидкість реакцій в умовах аерозольного нанокаталізу. Наприклад, за температури 300°C і частот МХА 4 і 4,5 с⁻¹ (порівняння рядків 6 і 12 в таблиці), ступінь перетворення сировини відрізняється в 4,68 рази. Із збільшенням температури відмінність зменшується і при 550°C становить всього 1,015 рази (порівняння рядків 1 і 7 в таблиці). Слід відмітити, що за температури 450°C і вище майже зникає відмінність між кінетичними показниками реакції за різних умов МХА. Цей факт також підтверджує факт зменшення каталітичної активності даного зразку каталізатору за високих температур внаслідок термічних деформацій його структури.

Вплив температури на селективність (Ф) утворення світлих нафтопродуктів (бензинової і дизельної фракцій) показаний на рисунку 2.

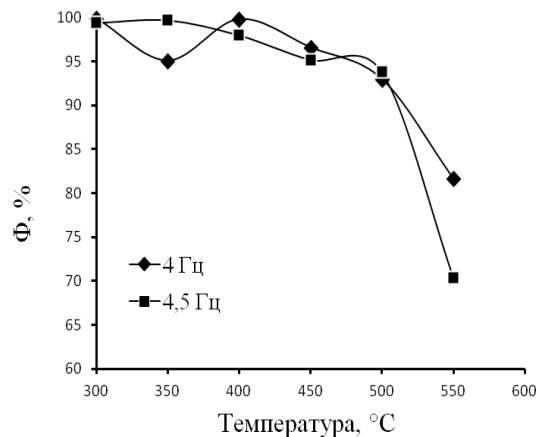


Рис. 2. Змінення селективності реакцій крекінгу за світлими нафтопродуктами від температури процесу за різних умов МХА

Для дослідженого інтервалу параметрів селективність зменшується від майже 99% до 70-80%. Характер кривих свідчить про те, що найбільш висока селективність досягається за температур 300-400°C. Подібні залежності характерні для всіх зразків оксид цирконієвих каталізаторів в умовах аерозольного нанокаталізу. Підвищення температури зменшує каталітичний ефект і уподібнює дані за різних умов МХА.

Відмінність для значень селективності на різних кривих за однакових температур вказує на те, що специфічні параметри аерозольного нанокаталізу (зокрема інтенсивність МХА) здатні впливати на механізм реакцій. Особливо добре це спостерігається за температури 550⁰С, де змінення інтенсивності МХА на 0,5 Гц змінило селективність в 1,16 рази.

Вплив інтенсивності МХА на октанове число бензинової фракції, визначеної за дослідницьким методом показаний на рис 3.

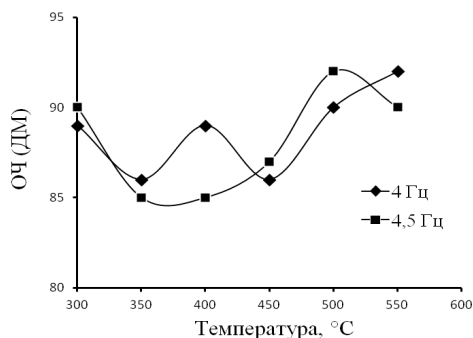


Рис. 3. Змінення октанового числа бензинової фракції від температури процесу крекінгу за різних умов МХА

Як видно з характеру кривих, із збільшенням температури дещо зростає ОЧ бензинової фракції, скоріш за все, внаслідок збільшення в її складі ароматичних вуглеводнів та олефінів. Але за різних частот ОЧ бензинів може відрізнятися на 3-4 пункти, що показує суттєвий вплив інтенсивності МХА на характеристики БФ.

Збільшення ОЧ є важливим показником, що свідчить про ефективність каталізатору. Тому керування якістю бензину шляхом змінення МХА може бути застосоване при реалізації процесу крекінгу аерозольним нанокаталізом в промислових умовах.

6. Висновки. Показана ефективність застосування нової модифікації оксид цирконієвого каталізатору (лабораторний зразок А-69-1) для процесу каталітичного крекінгу вакуумного газойлю в умовах технології аерозольного нанокаталізу:

1. Найбільша ефективність каталізу досягається за температур 300-400⁰С, коли зміненням МХА можна досягти збільшення ступеню перетворення сировини в 4,68 разів.

2. Збільшення температури процесу до 500-500⁰С призводить до зменшення впливу МХА на каталітичну активність, тому в умовах аерозольного нанокаталізу є доцільним проведення процесу за низьких температур.

3. Селективність утворення світлих нафтопродуктів збільшується з 70-80% до 98-99% при зменшенні температури процесу від 550 до 350⁰С та нижче. Застосування МХА та вибір оптимальної інтенсивності вібрації дозволяє змінювати селективність крекінгу, підвищуючи її до 1,16 разів, а можливо, і ще більше.

4. Октанове число бензинової фракції підвищується із підвищенням температури та може

бути зміненим на 3-4 пункти шляхом змінення інтенсивності МХА всього на 0,5 Гц.

Література

1. Гликин М. А. Аэрозольный катализ / М. А. Гликин // Теоретические основы химической технологии. – 1996. – Т. 30, № 4. – С. 430-435.
2. Гликин М. А. Аэрозольный нанокатализ. Изучение процесса крекинга высококипящих фракций нефти. / М. А. Гликин, И. М. Гликina, С. А. Кудрявцев // Хімічна промисловість України. – 2006. – № 1. – С. 24-29.
3. Змінення ефективності каталізаторів крекінгу вакуумного газойля в умовах технології аерозольного нанокаталізу / М. А. Гликин, І. М. Гликina, С. О. Кудрявцев [та ін.] // Катализ і нафтохімія. – 2010. – № 18. – С.10-16.
4. Кудрявцев С. А. Каталитический крекинг вакуумного газойля на цеолитсодержащем катализаторе (типа Y) по технологии аэрозольного нанокатализа / С. А. Кудрявцев, И. М. Гликina, С. В. Леоненко // Збірник тез доповідей IV Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології Київ, 4–6 квітня 2012 р. – К., 2012. – С. 96.
5. Glikin M. A. Specific control parameters in the technology of aerosol nanocatalysis / M. A.Glikin, I. M. Glikina, S. A. Kudryavtsev // ANNALES Universitatis Mariae Curie-Skłodowska, sectio AA CHEMIA. – 2009. – Vol. LXIV. – P. 218-226.
6. Кудрявцев С. О. Основи технології одержання бензинової фракції та етилену аерозольним нанокаталізом: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.17.07 «Технологія палива і паливно-мастильних матеріалів» / С. О. Кудрявцев. – Львів, 2007. – 24 с.
7. Процесс крекинга вакуумного газойля в условиях аэрозольного нанокатализа. Исследование поведения Si/Zr катализатора. / М. А. Гликин, И. М. Гликina, Б. Б. Мамедов, [и др.] // Хімічна промисловість України. – 2012. – № 1. – С. 16-22.
8. Одабащян Г. В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза. / Г. В. Одабащян, В. Ф., Швец. – М.: Химия, 1992. – 240 с.

References

1. Glikin M. A. Ajerazol'nyj kataliz / M. A. Glikin // Teoreticheskie osnovy himicheskoi tehnologii. – 1996. – T. 30, № 4. – S. 430-435.
2. Glikin M. A. Ajerazol'nyj nanokataliz. Izuchenie processa krekinga vysokokipjashhijh frakcij nefiti. / M. A. Glikin, I. M. Glikina, S. A. Kudryavcev // Himichna promislovist' Ukraїni. – 2006. – № 1. – S. 24-29.
3. Zminennja efektyvnosti katalizatoriv krekingu vakuumnogo gazojlja v umovah tehnologii aerezol'nogo nanokatalizu / M. A. Glikin, I. M. Glikina, S. O. Kudryavcev [ta in.] // Kataliz i naftohimija. – 2010. – № 18. – S.10-16.
4. Kudryavcev S. A. Kataliticheskij kreking vakuumnogo gazojlja na ceolitsoderzhashhem katalizatore (tipa Y) po tehnologii ajerozol'nogo nanokataliza / S. A. Kudryavcev, I. M. Glikina, S. V. Leonenko // Zbirknik tez dopovidej IV Mizhnarodnoi konferencii studentiv, aspirantiv ta molodih vchenih z himii ta himichnoi tehnologii Kiiv, 4–6 kvitnja 2012 r. – K., 2012. – S. 96.
5. Glikin M. A. Specific control parameters in the technology of aerosol nanocatalysis / M. A.Glikin, I. M. Glikina, S. A.

- Kudryavtsev // ANNALES Universitatis Mariae Curie-Sklodowska, sectio AA CHEMIA. – 2009. – Vol. LXIV. – P. 218-226.
6. Kudrjavcev S. O. Osnovi tehnologiji oderzhanja benzinovoi frakcii ta etilenu aerazol'nim nanokatalizom: avtoref. dis. na zdobuttja nauk. stupenja kand. tehn. nauk: spec. 05.17.07 «Tehnologija paliva i palivno-mastil'nih materialiv» / S. O. Kudrjavcev. – L'viv, 2007. – 24 s.
 7. Process krekinga vakuumnogo gazojlja v uslovijah aerazol'nogo nanokataliza. Issledovanie povedenija Si/Zr katalizatora. / M. A. Glikin, I. M. Glikina, B. B. Mamedov, [i dr.]. // Himichna promislovost' Ukraïni. – 2012. – № 1. – S. 16-22.
 8. Odabashjan G. V. Laboratornyj praktikum po himii i tehnologiji osnovnogo organicheskogo i neftehimicheskogo sinteza. / G. V. Odabashjan, V. F., Shvec. – M.: Himija, 1992. – 240 s.

Кудрявцев С. А., Филип Т. Ч. Каталитический крекинг вакуумного газойля на ZrO_2-SiO_2 катализаторе (лабораторный образец А-69-1) в условиях аэрозольного нанокатализа

В статье рассмотрены результаты экспериментальных исследований новой модификации оксид циркониевого катализатора для процесса каталитического крекинга в условиях технологии аэрозольного нанокатализа. Установлено влияние температуры и интенсивности механохимической активации на скорость реакций крекинга и на состав продуктов. Показано, что изменением частоты колебаний виброреактора можно повысить скорость химических превращений почти в 4,7 раза. Доказано влияние частоты механохимической активации на селективность реакций крекинга, и экспериментально подтверждено увеличение селективности образования

светлых нефтепродуктов с 70-80% до 99% только изменением частоты МХА.

Ключевые слова: аэрозольный нанокатализ, каталитический крекинг, вакуумный газойль, дизельное топливо.

Kudryavtsev S. A., Philips T. C. Catalytic cracking of vacuum gas oil on ZrO_2-SiO_2 catalysts (laboratory sample A-69-1) via the aerosol nanocatalysis

The article describes the results of experimental studies of a new modification of the zirconium oxide catalyst for catalytic cracking process in the conditions of the aerosol nanocatalysis technology. The influence of temperature and intensity of mechanical activation on the reaction rate and the composition products of cracking are described. It is shown that the change in the oscillation frequency in vibrareactor can increase the rate of chemical reactions nearly 4.7 times. Proven the influence of the frequency of mechanical activation on the selectivity of the cracking reactions and experimentally confirmed increase selectivity of light products from 70-80% to 99% only by changing the frequency of moss.

Keywords: aerosol nanocatalysis, catalytic cracking, vacuum gasoil, diesel fuel.

Кудрявцев Сергій Олександрович - к.т.н., доцент, доцент кафедри технології органічних речовин, палива та полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Сєверодонецьк) koodryavthev@mail.ru

Філіпс Тобенна Чімдіаді – магістрант кафедри технології органічних речовин, палива та полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Сєверодонецьк) koodryavthev@mail.ru

Рецензент: Суворін О. В. - д.т.н., доцент.

Стаття подана 03.10.2014

УДК 681.586.773

МАТЕМАТИЧНІ МОДЕЛІ ВИПРОМІНЮВАЧА УЛЬТРАЗВУКОВИХ РІВНЕМІРІВ**Літвінов К. А.****MATHEMATICAL MODELS OF ULTRASONIC LEVEL TRANSDUCER****Litvinov K. A.**

Показано, що фізичні процеси при перенесенні ультразвукового сигналу протікають за рахунок реологічних переходів і можуть бути описані нелінійними інтегро-диференціальними рівняннями енергоперенесення. Кожний перехід має відповідну зону реологічного перетворення, яка являє собою інтегральну імпульсну дельта-функцію Дірака. Описуються принципи перетворення ультразвукового сигналу в інші форми енергоперенесення за рахунок процесів перенесення електромагнітної енергії цього сигналу. Показано, що такі процеси супроводжуються тепло- та енергоперенесенням, а також перенесенням кількості руху в досліджуваній системі.

Ключові слова: процес, перетворення, модель, функція, ультразвук, сигнал, реологія.

Вступ. Рівень відноситься до одних з основних технологічних параметрів, який підлягає вимірному контролю з метою забезпечення загального матеріального балансу рідинних середовищ у різноманітних технологічних процесах хімічних, нафтопереробних, харчових та інших виробництв, а також складських резервуарах та ємкостях. Контроль рівня засновано на різних фізичних явищах [1, 2, 4]. Основною вимогою, яка висувається до того чи іншого методу вимірному контролю рівня рідинних середовищ (РС), є точність і вірогідність контролю. Засоби вимірному контролю повинні бути нечутливими до впливу зовнішніх факторів. Для вимірному контролю рівня РС широке розповсюдження отримали безконтактні засоби, з яких найбільш високонадійними й простими в експлуатації є ультразвукові. До сучасних ультразвукових засобів контролю рівня (УЗКР) висуваються високі вимоги до точності й діапазону вимірному контролю, вірогідності, а також лінійності статичних характеристик, оскільки вони все частіше використовуються в госпрозрахункових комп'ютерно-інтегрованих системах управління визначення кількості рідини на складах, сховищах тощо. У зв'язку з цим значна увага приділяється вдосконаленню УЗКР.

Аналіз досліджень і публікацій. Аналіз науково-технічної та патентної літератури, в якій описуються результати дослідження ультразвуку та ультразвукових методів контролю РС, показує, що широкий діапазон вимірному контролю (ДВК) в УЗКР можна досягти за рахунок використання елементів з порівняно низькою ультразвуковою частотою, наприклад, п'єзокерамічних [3, 7, 10]. З іншої сторони вказується, що використання таких елементів приводить до зменшення точності контролю. Але її підвищення призводить до збільшення зони нечутливості та нелінійності статичної характеристики, що погіршують точність вимірному контролю за рахунок появи значних нелінійних складових похибок. Такі фактори звужують область використання УЗКР. До основних недоліків відноситься також залежність точності вимірному контролю від зміни параметрів газового та рідинного середовищ. Як правило, УЗКР будуються за одним і тим же принципом, суть якого полягає в тому, що в них вимірюється час проходження ультразвукового сигналу (УЗС) від ультразвукового випромінювача (УЗВ) до поверхні рідинного середовища (ПРС) і зворотно до ультразвукового приймача (УЗП). Такий принцип контролю рівня РС (за часом проходження УЗС подвійної відстані) має низку недоліків, до яких відноситься велика зона нечутливості, достатньо вузький діапазон вимірному контролю (ДВК), який не перевищує 6-10 м, залежність часу проходження УЗС від складу газового й рідинного середовищ, температури й тиску газового середовища (ГС), амплітуди сприймаючого УЗС тощо. У зв'язку з наведеним, основною задачею при розробці УЗКР є зменшення зони нечутливості, розширення ДВК та підвищення точності й вірогідності вимірному контролю. Одним з таких рішень поставленої задачі є використання принципу кільцевого руху УЗС послідовно через РС та ГС.

Ультразвукові методи вимірному контролю рівня РС засновані, як правило, на

визначенні часу проходження УЗС подвійної відстані від джерела УЗВ до ПРС [33 – 40]. Розповсюдження УЗС може виконуватися як через ГС, так і через РС. Якщо УЗС проходить через шар ГС, то рівень рідини в ємності визначається за формулою [5].

$$L = H - 0,5c_g t, \quad (1)$$

де L - рівень контрольованої речовини;
 H - висота ємності;
 t - час, за який УЗС проходить подвійну відстань від УЗВ до ПРС;
 c_g - швидкість світла у газовому середовищі.

Швидкість розповсюдження УЗС у ГС визначається за формулою [4]:

$$c_g = \sqrt{k P / \rho_g}, \quad (2)$$

де k - адіабатичний коефіцієнт для газів;
 P - тиск газового середовища;
 ρ_g - густина.

Густина ГС згідно з рівнянням Менделєєва – Клапейрона визначається за формулою [8]:

$$\rho_g = M_g P / RT, \quad (3)$$

де M_g - молярна маса ідеального газу;
 R - універсальна газова стала;
 T - температура ідеального газу.

Підставимо рівняння (3) в (2). У результаті отримуємо

$$c_g = \sqrt{kRT / PM_g}. \quad (4)$$

Якщо товщину газового середовища позначити $N = H - L$, то, підставивши (4) в рівняння (1), для одностороннього руху УЗС маємо

$$N(t) = 0,5t \sqrt{kRT / PM_g}, \quad (5)$$

З рівняння (5) видно, що статична характеристика УЗКР при нормальних умовах є лінійною, а чутливість перетворення при двохсторонньому русі УЗС

$$k_{\Pi}^{(2)} = N(t) / t = 0,5 \sqrt{kRT / PM_g}. \quad (6)$$

Якщо УЗС через товщину N ГС проходить один раз, то, як випливає з (6), чутливість перетворення УЗКР збільшується в два рази. Аналізуючи рівняння (6), бачимо, що коефіцієнт перетворення $k_{\Pi}^{(2)}$ дорівнює швидкості v_c зміни товщини газового середовища, яка залежить від температури T , тиску P та молекулярної маси M_g газу і не залежить від діапазону вимірювального контролю рівня. Якщо параметри газового середовища є сталими, тобто $T = T_{Г0} = const$, $P = P_{Г0} = const$ і $M_g = M_{0Г} = const$, то номінальна

швидкість зміни товщини ГС є сталою та визначається наступною формулою

$$v_0 = 0,5 \sqrt{kRT_{Г0} / P_{Г0} M_{0Г}}. \quad (7)$$

Так як швидкість розповсюдження УЗС у газовому середовищі визначається рівнянням (4), то маємо:

$$v_0 = 0,5c_g. \quad (8)$$

Рівняння (8) показує, як змінюється лінійна швидкість вимірювального контролю товщини ГС у залежності від швидкості розповсюдження УЗС. Фактично ця рівність є рівнянням перетворення УЗКР з подвійним ходом ультразвукового сигналу. Як показують експериментальні дослідження УЗКР, рівність (8) на практиці не виконується, тобто в процесі перетворення електричного збуджуючого імпульсу (ЕЗІ) в ультразвуковий, а останнього в час t , за яким визначається рівень РС, відбуваються процеси, котрі приводять до відхилення статичної характеристики від лінійної. Розглянемо ці процеси на основі теорії реологічних перетворень.

Постановка задачі дослідження. В УЗКР використовуються, як правило, п'єзоелектричні (в основному п'єзокерамічні) елементи (ПЕЕ). Вони мають круглу форму і жорстко закріплені до металевої мембрани з нержавіючої сталі з метою їх розділення від газового середовища. По центру ПЕЕ закріплюється електрод з гнучким провідником для підводу до нього ЕЗІ, котрий створюється за рахунок розряду конденсатора. Так як ПЕЕ являє собою електричний елемент, котрий характеризується активним опором, індуктивністю та ємністю, то електричне поле ЕЗІ напруженістю H_0 викликає дію власного електричного поля ПЕЕ, у результаті чого останній відштовхується від поля ЕЗІ, створюючи електродинамічне зусилля F_E (ЕДЗ), котре призводить до лінійної деформації п'єзокерамічного елемента (ПКЕ) й мембрани. За рахунок цього зусилля центр ПКЕ разом з мембраною відхилиться на деяку відстань x_0 від нейтрального положення. Після припинення дії ЕЗІ, а відповідно сили F_E , ПКЕ разом з мембраною під дією їх пружних механічних властивостей повертається до свого нейтрального стану, здійснюючи при цьому коливання з ультразвуковою частотою. Так як мембрана знаходиться в газовому середовищі (ГС), то ці ультразвукові коливання (УЗК) будуть розповсюджуватися в цьому середовищі. Максимальне відхилення мембрани ультразвукового випромінювача (УЗВ) під дією зусилля ЕЗІ визначається її механічними та геометричними параметрами, тому при напруженості електричного поля ЕЗІ $H_E > H_{E \text{ макс}}$ максимальне відхилення мембрани $x_{0 \text{ макс}} = const$. При вільному русі мембрани УЗВ на останню діють наступні зусилля: вторинне ЕДЗ F_M , котре створюється в ПКЕ при його механічній деформації, і зусилля F_C , яке діє на поверхню мембрани зі сторони ГС. Ці два зусилля створюють гальмуючу

дію, котра приводить до загасання УЗК. Вторинне ЕДЗ F_M визначається механічним рухом мембрани УЗВ і залежить від таких електричних параметрів ПКЕ як активного опору R_E , індуктивності L_E та ємності C_E . На механічний рух мембрани УЗВ суттєво впливатиме тиск ГС та його температура. Сила F_p , яка створюється дією тиску P_C ГС, призводить до зміни початкового стану мембрани УЗВ, якщо відсутня система зрівноваження дії тиску з двох її сторін. У більшості випадків, коли УЗКР використовується в технологічних апаратах під надмірним чи надлишковим тиском, може виникати похибка вимірювального контролю (ПВК) навіть коли $L=const$. При рівномірно розподіленій дії тиску на зовнішню поверхню мембрани УЗВ маємо

$$F_p = P_C S = m_M S g, \quad (9)$$

де S – активна зовнішня частина поверхні мембрани масою m_M ;

g – прискорення сили земного тяжіння.

Тоді лінійне відхилення центра мембрани у першому наближенні можна визначити за формулою

$$\Delta x_p = x_0 [1 - \exp(-P_C R_M / D_M)], \quad (10)$$

де x_0 – максимальне відхилення мембрани УЗВ;

R_M – радіус мембрани;

D_M – жорсткість мембрани.

Так як мембрана є інерційним елементом, то при дії на ПКЕ ЕЗІ переміщення в часі її центра описуватиметься аперіодичним рівнянням першого порядку

$$\tau_E \frac{dx_E(t)}{dt} + x_E(t) = k_M I, \quad (11)$$

де τ – стала часу переміщення мембрани;

$x_E(t)$ – поточне відхилення мембрани під дією ЕЗІ за час t ;

k_M – коефіцієнт перетворення;

I – сила струму ЕЗІ.

Швидкість руху мембрани при дії на неї ЕЗІ силою струму I залежатиме від фізико-механічних властивостей мембрани, а фактично від модуля зміщення G і густини ρ матеріалу, з якого вона виготовлена, і визначається за формулою

$$v_M = \sqrt{\rho / G}. \quad (12)$$

Зміна густини матеріалу мембрани при відхиленні температури від T_1 до T_2 розраховується за формулою

$$\rho_2 = \rho_1 / (1 + 3\alpha \Delta T), \quad (13)$$

де ρ_1, ρ_2 – густина матеріалу при температурі T_1 і T_2 відповідно;

α – коефіцієнт лінійного розширення;

$\Delta T = T_2 - T_1$ – зміна температури.

Так як коефіцієнт лінійного розширення твердого тіла $\alpha = \Delta l_T / l_0 \Delta T$, то, підставивши це рівняння в (13), отримуємо

$$\rho_2 = \rho_1 l_0 / (l_0 + 3\Delta l_T) \quad (14)$$

Модуль зміщення матеріалу мембрани

$$G = E / 2(1 + \mu), \quad (15)$$

де E – модуль пружності; μ – коефіцієнт Пуассона. У свою чергу модуль пружності $E = \sigma / \varepsilon$, де $\sigma = F / S$ – напруженість матеріалу мембрани, F – сила, яка діє на мембрану; S – її площа; $\varepsilon = \Delta x / x_0$ – відносна лінійна деформація мембрани.

Математична модель руху мембрани.

Враховуючи сказане, рівняння для модуля зміщення можна записати таким чином

$$G = F x_0 / 2 S \Delta x (1 + \mu) \quad (16)$$

При дії на мембрану сили ЕЗІ або тиску ГС змінюється її початкове положення, що приводить до зміни коефіцієнта Пуассона на величину $\mu = 2\pi k_0 \Delta R_M^2 / \Delta x$, де $k_0 = x_0 / S_0$ – стала; $S_0 = 2\pi R_{M0}^2$ – площа мембрани в початковому положенні; R_{M0} – радіус мембрани в початковому положенні; ΔR_M – зміна радіуса мембрани при дії на неї сили. Позначивши $S = S_0 + \Delta S = 2\pi (R_{M0}^2 + \Delta R_M^2)$ і нехтуючи нелінійною складовою, рівняння (16) набуває такого наближеного вигляду

$$G \approx \frac{F_p}{2 S_0} \frac{x_0}{(\Delta x + 2\pi k_0 \Delta R_M^2)} \quad (17)$$

Якщо на мембрану діятиме сила тиску газового середовища, то підставивши (10) у рівняння (17) і нехтуючи малою зміною радіуса мембрани ΔR_M , з врахуванням (9) отримуємо

$$G(P) \approx \frac{m_M g}{2} \frac{1}{[1 - \exp(-P_C R_M / D_M)]}. \quad (18)$$

З достатньою для практики точністю можна обмежитися тільки лінійною складовою рівняння (18). Тоді маємо

$$G(P) = \pi n_M D_M g / \Pi_M P_C. \quad (19)$$

де Π_M – активний периметр мембрани.

Якщо на мембрану діє зусилля ЕЗІ, то приймаючи, що $F_E = k_E I$, та враховуючи, що $\Delta x = x_0 [1 - \exp(-t / \tau_E)]$, згідно з рівнянням (11) отримуємо

$$G \approx \frac{k_E I}{4\pi R_{M0}^2} \frac{\tau_E}{t}. \quad (20)$$

Для лінійної частини руху мембрани, обумовленого дією ЕЗІ, рівняння (20) запишемо таким чином

$$G \approx \frac{k_E I}{4\pi R_{M0}^2} \frac{\tau}{x_0} \left(\frac{x_0}{t} \right) = \frac{k_E I}{4\pi R_{M0}^2} \frac{\tau_E}{x_0} v_0. \quad (21)$$

Так як швидкість руху мембрани v_0 не може бути більшою від швидкості v_M , обумовленої механічними її властивостями, то прийнявши $v_0 \approx v_M$ і враховуючи рівняння (12), маємо

$$G = \frac{k_E I}{4\pi R_{M0}^2} \frac{\tau_E}{x_0} \sqrt{\frac{\rho}{G}}, \quad \text{звідки стала часу перехідного}$$

процесу руху мембрани при дії ЕЗІ

$$\tau_E = \frac{4\pi R_{M0}^2 x_0}{k_E I} G \sqrt{\frac{G}{\rho}}. \quad (22)$$

Згідно з теорією реологічних переходів енергія електричного поля ЕЗІ в УЗВ перетворюється в енергію переміщення мембрани та електромагнітну енергію власне ПКЕ. Якщо прийняти, що електромагнітна енергія ПКЕ незначна і нею можна знехтувати (так як вона впливає на загасання УЗК), і приймаючи, що стік механічної енергії здійснюється за аперіодичним законом, то процес перетворення електричної енергії ЕЗІ в механічний рух мембрани описуватиметься наступним диференціальним рівнянням

$$\frac{\partial x(\theta)}{\partial \theta} + D_E \frac{\partial^2 x(\theta)}{\partial x^2} = \tau_E \frac{d^2 x_E(t)}{dt^2} + \frac{dx_E(t)}{dt}, \quad (23)$$

де $x(\theta)$ - переміщення мембрани УЗВ за рахунок втрати енергії електричного поля ЕЗІ за час її стоку θ ;

D_E - коефіцієнт перетворення енергії ЕЗІ у переміщення ПЕЕ;

$x_E(t)$ - переміщення мембрани за час стоку електричної енергії t : τ_E - стала часу переміщення мембрани УЗВ під дією ЕЗІ.

Згідно з методом нульового градієнта рівняння (23) розділяється на наступну систему:

$$\frac{\partial x(\theta)}{\partial \theta} + D_E \frac{\partial^2 x(\theta)}{\partial x^2} = 0; \quad (24)$$

$$\tau_E \frac{dx_E(t)}{dt} + x_E(t) = k_x x(\theta). \quad (25)$$

Як показано в [4, 5], аналітичним рішенням системи рівнянь буде наступне рівняння

$$x_E(t) = x_0 \operatorname{erf} \left[\frac{x(\theta)}{2\sqrt{D_E \theta}} \right] [1 - \exp(-t/\tau_E)]. \quad (26)$$

Функція $\operatorname{erf} [x(\theta)/2\sqrt{D_E \theta}]$ завжди менша одиниці, але для конкретного п'єзоелектричного елемента можна прийняти, що вона є сталою.

Позначивши $k_\theta = \operatorname{erf} [x(\theta)/2\sqrt{D_E \theta}] < 1 = \text{const}$, маємо $x_E(t) = k_\theta x_0 [1 - \exp(-t/\tau_E)]$, а з врахуванням (22) отримуємо математичну модель для переміщення мембрани УЗВ під дією УЗІ в такому вигляді

$$x_E(t) = k_\theta x_0 \left[1 - \exp \left(-t \frac{k_E I}{4\pi R_{M0}^2 x_0 G} \sqrt{\frac{\rho}{G}} \right) \right]. \quad (27)$$

Так як ЕЗІ створюється за рахунок розряду ємності конденсатора, енергія котрого $W = UI\theta/2 = CU^2/2$, де U - напруга зарядження конденсатора; θ - час розряду конденсатора; C - ємність конденсатора, то з врахуванням цього рівняння (27) набуває такого вигляду

$$x_E(t) = k_\theta x_0 \left[1 - \exp \left(-\frac{t}{\theta} \frac{k_E CU}{2\pi R_{M0}^2 x_0 G} \sqrt{\frac{\rho}{G}} \right) \right]. \quad (28)$$

Якщо прийняти, що час переміщення мембрани $t \approx \theta$, то з (28) отримуємо математичну модель для переміщення мембрани УЗВ в такій формі

$$x_E = k_\theta x_0 \left[1 - \exp \left(-\frac{k_E CU}{2\pi R_{M0}^2 x_0 G} \sqrt{\frac{\rho}{G}} \right) \right]. \quad (29)$$

Після припинення дії ЕЗІ мембрана здійснює власні коливання з ультразвуковою частотою, котрі описуються наступним диференціальним рівнянням

$$\tau_2^2 \frac{d^2 y(t)}{dt^2} + \tau_1 \frac{dy(t)}{dt} + y(t) = 0, \quad (30)$$

де $\tau_2 = \sqrt{m/c_1}$; $\tau_1 = k_1/c_1$ - сталі часу; m - маса активної частини мембранного блоку; c_1 - жорсткість мембранного вузла; k_1 - коефіцієнт демпфірування; $y(t)$ - поточне значення вільного руху мембрани в момент часу t .

Так як переміщення мембрани здійснюється в одному напрямку, то рух вільного падіння мембрани під дією пружних її сил можна описати наступним диференціальним рівнянням

$$\frac{\partial x(y, \vartheta)}{\partial \vartheta} + \tau_E \frac{\partial^2 x(y, \vartheta)}{\partial \vartheta^2} + D_x \frac{d^2 x(y, \vartheta)}{dx^2} = \gamma(y, t), \quad (31)$$

де $x(y, \vartheta)$ - відстань перенесення вільного падіння мембрани під дією пружних її сил; y - вільне переміщення мембрани при створенні УЗК; ϑ - час перенесення при вільному падінні мембрани; $\gamma(y, t)$ - швидкість стоку механічної енергії мембрани на відстані переміщення мембрани y за час t .

Стоком реологічного перетворення вільного падіння мембрани є УЗК мембрани, тобто

$$\gamma(y, t) = \tau_{22}^2 \frac{d^3 y(t)}{dt^3} + \tau_{21} \frac{d^2 y(t)}{dt^2} + \frac{dy(t)}{dt}, \quad (32)$$

де $\tau_{21} = k_1 / c_1$; $\tau_{22}^2 = m / c_1$ - сталі часу руху мембрани.

Підставивши (32) у рівняння (31), отримуємо наступне нелінійне рівняння руху мембрани при створенні УЗК у такій формі

$$\frac{\partial x(y, \vartheta)}{\partial \vartheta} + \tau_E \frac{\partial^2 x(y, \vartheta)}{\partial \vartheta^2} + D_x \frac{d^2 x(y, \vartheta)}{dx^2} = \tau_{22}^2 \frac{d^3 y(t)}{dt^3} + \tau_{21} \frac{d^2 y(t)}{dt^2} + \frac{dy(t)}{dt} \quad (33)$$

Якщо нелінійною складовою рівняння (33) можна знехтувати, тобто прийняти, що коефіцієнт перенесення імпульсу вільного руху мембрани D_x мало залежить від напрямку перенесення, то рівняння (33) спрощується і приймає вигляд

$$\frac{\partial x(y, \vartheta)}{\partial \vartheta} + \tau_E \frac{\partial^2 x(y, \vartheta)}{\partial \vartheta^2} = \tau_{22}^2 \frac{d^3 y(t)}{dt^3} + \tau_{21} \frac{d^2 y(t)}{dt^2} + \frac{dy(t)}{dt} \quad (34)$$

Згідно з фізичною моделлю реологічного перетворення на границі розділу інтегральної імпульсної дельта-функції Дірака похідна $\frac{dx(y, t)\vartheta}{d\vartheta} = 0$ і $\frac{dy(t)}{dt} = 0$. Тоді диференціальне рівняння (34) розділяється на наступну систему рівнянь:

$$\frac{\partial x(y, \vartheta)}{\partial \vartheta} + \tau_E \frac{\partial^2 x(y, \vartheta)}{\partial \vartheta^2} = 0; \quad (35)$$

$$\tau_{22}^2 \frac{d^3 y(t)}{dt^3} + \tau_{21} \frac{d^2 y(t)}{dt^2} + \frac{dy(t)}{dt} = 0. \quad (36)$$

Так як рівняння (35) і (36) є лінійними, то їх можна привести до наступної системи:

$$\tau_E \frac{\partial x(y, \vartheta)}{\partial \vartheta} + x(y, \vartheta) = k_E I; \quad (35)$$

$$\tau_{22}^2 \frac{d^2 y(t)}{dt^2} + \tau_{21} \frac{dy(t)}{dt} + y(t) = k_M x(y, \vartheta). \quad (36)$$

Аналітичним розв'язком рівняння (35) при початкових умовах буде

$$x(y, \vartheta) = k_E I [1 - \exp(-\vartheta / \tau_E)], \quad (37)$$

а для рівняння (36) при $\tau_{21} / \tau_{22} < 2$ матиме вигляд

$$y(t) = k_M x(y, \vartheta) [\exp(-\alpha_1 t) \cdot \cos(\omega_0 t)], \quad (38)$$

де $\alpha_2 = \tau_{21} / 2\tau_{22}^2$ - ступінь загасання УЗК;

$\omega_0 = \sqrt{1/\tau_{22}^2 - \alpha_2^2}$ - власна частота УЗК.

Підставивши (37) у рівняння (38), отримуємо математичну модель реологічного перетворення електричного збуджуючого імпульсу в коливання

мембрани ультразвукового випромінювача в такому вигляді

$$y(t) = k_y I \exp\left[-\left(\frac{\vartheta}{\tau_E} + \frac{\tau_{21}}{2\tau_{22}^2} t\right)\right] \cos(\omega_0 t). \quad (39)$$

Так як процес зміщення мембрани в часі під дією ЕЗІ на величину $x(y, \vartheta)$ практично ідентичний до її переходу в усталене значення, то з певною точністю можна припустити, що сталі часу при $\tau_{22} \approx \tau_E$. Приймаючи до уваги, що $\vartheta \approx t$, з рівняння (39) отримуємо

$$y(t) = k_y I \exp\left[-\left(t / \tau_E\right)\left(1 + 0,5\left(\tau_E / \tau_{22}\right)^2\right)\right] * \cos\left(\left(t / \tau_E\right)\sqrt{1 - \frac{1}{4}\left(\tau_E / \tau_{22}\right)^2}\right) \quad (40)$$

Приймаючи до уваги, що $\tau_E = \frac{4\pi R_{M0}^2 x_0}{k_E I} G \sqrt{\frac{G}{\rho}}$,

а $\tau_{22} = \sqrt{m / c_1}$, знаходимо:

$(\tau_E / \tau_{22})^2 = K_M (c_1 / m) G^3 / I^2 \rho$, де

$K_M = \left(4\pi R_{M0}^2 x_0 / k_E\right)^2$ - стала мембрани. Тоді рівняння (40) приймає наступну форму

$$y(t) = k_y I \exp\left[-t \frac{k_E I}{4\pi R_{M0}^2 x_0 G} \sqrt{\frac{\rho}{G}} \left(1 + 0,5 K_M \frac{G^3 c_1}{I^2 \rho m}\right)\right] * \cos\left(t \sqrt{\frac{c_1}{m} \left(1 - \frac{1}{4} K_M \frac{G^3 c_1}{I^2 \rho m}\right)}\right) \quad (41)$$

Висновки. Аналіз рівняння (41) показує, що ступінь загасання вільних УЗК і власна частота коливань

$$\alpha_M = \frac{k_E I}{4\pi R_{M0}^2 x_0 G} \sqrt{\frac{\rho}{G}} \left(1 + 0,5 K_M \left(\frac{c_1}{m}\right) \frac{G^3}{I^2 \rho}\right)$$

$$\omega_{0M} = \sqrt{\frac{c_1}{m} \left(1 - 0,25 K_M \left(\frac{c_1}{m}\right) \frac{G^3}{I^2 \rho}\right)}$$

залежать від багатьох фізичних та конструктивних параметрів мембрани. Ці параметри є основними при проектуванні ультразвукових засобів контролю рівня, так як ступінь загасання повинен бути максимальним, а власна частота коливань знаходитися у заданому ультразвуковому діапазоні. Якщо на ступінь загасання сильний вплив чинить амплітуда електричного збуджуючого імпульсу та модуль зміщення матеріалу мембрани, то власна частота вільних коливань в основному визначається жорсткістю та масою мембрани. Як згадувалося вище, модуль зміщення G пропорційний модулю пружності, який залежить від зміни температури та зусилля, котре діє на мембрану. Таким зусиллям є не тільки сила пружності мембрани, але й зусилля тиску газового середовища. Окрім того, густина матеріалу мембрани змінюється при відхиленні

температури від номінальної, котра в свою чергу призводить до зміни її геометричних розмірів. Таким чином, при дії вказаних впливів на роботу мембрани ультразвукового випромінювача виникають відповідні відхилення, котрі впливають на зміну форми переднього фронту УЗК, їх амплітуди, ступеня загасання та власну частоту коливань, котрі є визначальними при виміральному контролі рівня рідинних середовищ.

Література

1. Бабиков О. И. Контроль уровня с помощью ультразвука. – Л.: Энергия, 1971. – 98 с.
2. Дж. Фрайден. Современные датчики: справочник / Фрайден Дж. ; пер. с англ. Ю.А. Заболотной; под ред. Е.Л. Свицова. – Москва: Техносфера, 2006. – 592 с.
3. Шарапов В. М. Пьезоэлектрические датчики / В. М. Шарапов, С. П. Мусиенко, Е. В. Шарапова ; под ред. В. М. Шарапова. – Москва: Техносфера, 2006. – 632 с.
4. Стенцель И. И. Математические модели ультразвуковых датчиков уровня веществ / И. И. Стенцель, А. В. Томсон // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск, 2007. – Вып. № 5. – С. 182-185.
5. Стенцель Й. І. Математичні моделі ультразвукових рівнемірів рідин / Й. І. Стенцель, А. В. Томсон, А. В. Рябченко // Вимірвальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах. – 2006. - № 2. – С. 55-58.
6. Стенцель Й. І. Вплив температури хімічних процесів на точність вимірювання рівня реакційних рідин ультразвуковим рівнеміром / Й. І. Стенцель, А. В. Томсон, А. В. Рябченко // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – Луганськ, 2007. - № 5 (111), Ч. 2. – С. 96-101.
7. Жданкин В. К. Приборы для измерения уровня / В.К. Жданкин // Современные технологии автоматизации. – М.: СТА-ПРЕСС, 2002. – № 2. – С. 6-19.
8. Кузьмичев В. Е. Законы и формулы физики / В. Е. Кузьмичев ; отв. ред. В. К. Тартаковский. – К.: Наук. думка, 1989. – 864 с. – Библиогр.: 846 с.
9. Siemens. Контрольно-измерительные приборы. Уровень: Каталог FI 01 / Siemens AG. – 2007. – 188 с.
10. Piezoelectric ceramics. Properties and applications / J.W. Wanders. – Eindhoven: Philips Components, 1991.
11. Кухлинг Х. Справочник по физике: пер. с нем./ Х. Кухлинг – М.: Мир, 1982. – 520 с.

References

1. Babikov O. I. Kontrol' urovnja s pomoshh'ju ul'trazvuka. – L.: Jenergiya, 1971. – 98 s.
2. Dzh. Frajden. Sovremennye datchiki: spravochnik / Frajden Dzh. ; per. s angl. Ju.A. Zabolotnoj; pod red. E.L. Svincova. – Moskva: Tehnosfera, 2006. – 592 s.
3. Sharapov V. M. P'ezoelektricheskie datchiki / V. M. Sharapov, S. P. Musienko, E. V. Sharapova ; pod red. V. M. Sharapova. – Moskva: Tehnosfera, 2006. – 632 s.
4. Stencil' I. I. Matematicheskie modeli ul'trazvukovyh datchikov urovnja veshhestv / I. I. Stencil', A. V. Tomson // Voprosy himii i himicheskoy tehnologii. – Dnepropetrovsk, 2007. – Vyp. № 5. – S. 182-85.
5. Stencil' J. I. Matematichni modeli ul'trazvukovyh rivnemiriv ridin / J. I. Stencil', A. V. Tomson, A. V. Rjabichenko // Vimirjuval'na ta obchisljuval'na tehnika v tehnologichnih procesah. – 2006. - № 2. – S. 55-58.

6. Stencil' J. I. Vpliv temperaturi himichnih procesiv na tochnist' vimirjuvannja rivnja reakcijnih ridin ul'trazvukovim rivnemirom / J. I. Stencil', A. V. Tomson, A. V. Rjabichenko // Visnik Shidnoukraïnskogo nacional'nogo universitetu imeni Volodimira Dalja. – Lugans'k, 2007. - № 5 (111), ch. 2. – S. 96-101.
7. Zhdankin V. K. Pribory dlja izmerenija urovnja / V. K. Zhdankin // Sovremennye tehnologii avtomatizacii. – M.: STA-PRESS, 2002. – № 2. – S. 6-19.
8. Kuz'michev V. E. Zakony i formuly fiziki / V. E. Kuz'michev ; otv. red. V.K. Tartakovskij. – K.: Nauk. dumka, 1989. – 864 s. – Bibliogr.: 846 s.
9. Siemens. Kontrol'no-izmeritel'nye pribory. Uroven': Katalog FI 01 / Siemens AG. – 2007. – 188 s.
10. Piezoelectric ceramics. Properties and applications / J.W. Wanders. – Eindhoven: Philips Components, 1991.
11. Kuhling H. Spravochnik po fizike: per. s nem./ H. Kuhling – M.: Mir, 1982. – 520 s.

Литвинов К. А. Математические модели излучателей ультразвуковых уравнемеров.

Показано, что физические процессы при переносе ультразвукового сигнала протекают за счет реологических переходов и могут быть описаны нелинейными интегро-дифференциальными уравнениями энергопереноса. Каждый переход имеет соответствующую зону реологического превращения, которая представляет собой интегральную импульсную дельта-функцию Дирака. Описываются принципы преобразования ультразвукового сигнала в другие формы энергопереноса за счет процессов переноса электромагнитной энергии этого сигнала. Показано, что такие процессы сопровождаются тепло- и - энергопереносом, а также переносом количества движения в исследуемой системе.

Ключевые слова: процесс, преобразование, модель, функция, ультразвук, сигнал, реология.

Litvinov K. A. Mathematical models of ultrasonic level transducer.

It is shown that the physical processes for transferring ultrasonic signal flow through rheological transitions and can be described by nonlinear integro-differential equations of energy transfer. Each transition has appropriate rheological conversion zone, which represents an integral pulse Dirac delta function. Describes the principles the ultrasonic signal conversion to other forms of energy transfer through energy transfer processes of the electromagnetic signal. It is shown that such processes are accompanied by heat - and the energy is transferred, and the transfer of momentum in the system. The mathematical model of the ultrasonic transducer when subjected to electrical excitation pulse and the membrane site after its termination. It is shown that the process of attenuation of ultrasonic vibrations is heavily influenced by the shear modulus of the material mebrany.

Keywords: process, conversion, model, function, ultrasound, signal rheology.

Літвінов Костянтин Анатолійович – інженер кафедри комп'ютерно-інтегрованих систем управління, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк). stencil@sti.lg.ua

Рецензент: **Суворін О. В.** - д.т.н., професор

УДК 66.01/09.542.973

ПИРОЛИЗ ДИХЛОРЕТАНА В УСЛОВИЯХ АЭРОЗОЛЬНОГО НАНОКАТАЛИЗА. СХЕМА ПРОМЫШЛЕННОЙ РЕАЛИЗАЦИИ

Ляскевич В. С., Гликина И. М.

PYROLYSIS OF ETHYLENE DICHLORIDE UNDER AEROSOL NANOKATALISYS. INDUSTRIAL IMPLEMENTATION SCHEME

Lyaskevich V. S., Glikina I. M.

Реализован синтез винилхлорида по реакции дегидрохлорирования дихлорэтана. В существующих промышленно освоенных технологиях при термическом пиролизе дихлорэтана в трубчатых печах (до 550°C) наблюдается повышенное коксообразование. Низкая конверсия дихлорэтана (не более 55%) приводит к повышенным энергетическим затратам на очистку и рецикл непрореагировавшего дихлорэтана. Это указывает на необходимость совершенствования стадии пиролиза 1,2-дихлорэтана (ДХЭ) в производстве винилхлорида.

Представлены результаты экспериментальных исследований термокаталитического пиролиза 1,2-дихлорэтана в условиях технологии аэрозольного нанокатализа. Показано, что применение наночастиц катализатора (CuO или Fe₂O₃) и непрерывная их механохимическая активация в реакционной зоне позволяет снизить температуру процесса пиролиза до 300°C. Одновременно увеличивается скорость химических превращений, степень конверсии и снижается коксообразование. Проведено сравнение процесса пиролиза аэрозольным нанокатализом (AnCVB) с промышленно освоенными технологиями. Предложена возможная новая технологическая схема промышленного процесса.

Ключевые слова: 1,2-дихлорэтан, винилхлорид, пиролиз, дегидрохлорирование, катализатор, аэрозоль.

1. Введение. Получение винилхлорида (ВХ) – входит в десятку крупнейших производств основного органического синтеза. В настоящее время существуют три основных способа получения винилхлорида, которые реализованы в промышленных масштабах [1]:

- каталитическое газофазное гидрохлорирование ацетилена;
- комбинированный метод на основе этилена и ацетилена;

- метод на основе этилена сбалансированный по хлору.

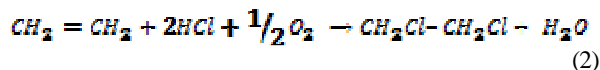
Первые два способа по-прежнему существуют на многих предприятиях, не смотря на то, что они используют более дорогой ацетилен в качестве сырья.

Самым современным и наиболее эффективным с экономической точки зрения является сбалансированный по хлору процесс окислительного хлорирования этилена. Этим методом в 2010 году было произведено более 95% винилхлорида [2]. В данном процессе получение мономера ВХ из этилена протекает в три стадии. Химизм процесса сбалансированного по хлору метода на основе этилена:

Хлорирование этилена – I стадия производства ВХ:



Окислительное хлорирование этилена – II стадия:



Термическое дегидрохлорирование 1,2-ДХЭ – III стадия:



При такой схеме производства распределение этилена происходит примерно поровну между стадиями прямого и окислительного хлорирования. Одной из самых распространённых технологий производства винилхлорида в мире является «Vinnolit VCM Process» [2], лицензируемый немецкой компанией «Vinnolit» GmbH & Co (рис. 1)



Рис. 1. Блок-схема производна винилхлорида по сбалансированному методу

На первой стадии получают ДХЭ за счет прямого хлорирования (1), на второй стадии – за счет оксихлорирования (2). Обе реакции – экзотермические. ДХЭ, полученный при прямом хлорировании без дополнительной очистки, подается непосредственно в печь пиролиза. ДХЭ, полученный в процессе оксихлорирования, до подачи в пиролизную печь проходит через стадию очистки (дистилляцию ДХЭ). На третьей стадии ДХЭ подвергается разложению в печи пиролиза (3). Образовавшийся при этом ВХ, а также HCl и непрореагировавший ДХЭ отделяются на стадии дистилляции ВХ. ДХЭ хранится в резервуаре, в то время как HCl возвращается на стадию оксихлорирования (2), а непрореагировавший ДХЭ – в пиролизную печь (3). Образовавшаяся при этом технологическая вода отправляется на химочистку. Газы перед сбрасыванием в атмосферу необходимо обезвреживать, что усложняет технологию процесса. HCl выделяется в колонне и направляется на стадию оксихлорирования. Очищенный ВХ выделяется в верхней части колонны.

Отходящие газы, содержащие загрязняющие вещества, и жидкие отходы подаются на стадию утилизации HCl и разделяются на HCl, CO₂ и воду. За счет повторного использования рекуперированного HCl в процессе оксихлорирования достигают практически полного превращения подаваемого хлора [2].

2. Проблема рассматриваемой технологии. ДХЭ подвергается разложению в пиролизной печи, работающей на разных видах топлива (природном газе, мазуте и т. д.). ВХ и HCl образуются при температуре $\geq 480^\circ\text{C}$ в ходе обратимой эндотермической реакции. Кроме ВХ и HCl образуются побочные продукты разной химической структуры, в т. ч. и кокс. Интервалы безостановочного пробега очень длительные – до 1 года или больше [2].

На выходе из пиролизной печи продукт состоит из ВХ, HCl, непрореагировавшего ДХЭ и

побочных продуктов разной химической структуры. В процессе термического пиролиза образуется значительное количество побочных соединений: ацетилен, бутadiен, хлоропрен, метилхлорид и другие.

Современная технология компании «Vinnolit» GmbH & Co по пиролизу ДХЭ отличается следующими преимуществами:

- высокая надежность работы в связи с низкой закоксованностью (малое время контакта);
- степень пиролиза до 60%;
- большая экономия первичной и вторичной энергии за счет:
 - ✓ предварительного испарения ДХЭ под теплом пиролизного газа;
 - ✓ получения пара за счет тепла дымного и пиролизного газов.

Но данные преимущества процесса не решают все указанные выше проблемы многостадийной очистки в колоннах. В существующих промышленно освоенных технологиях при пиролизе ДХЭ в трубчатых печах наблюдается повышенное коксообразование.

Процесс пиролиза проходит при температуре до 480°C , что приводит к значительным энергетическим затратам, образованию побочных продуктов осмоления, коксованию, прогару трубок печи, поэтому требуется периодическая термическая очистка.

3. Цель работы – осуществление пиролиза ДХЭ по технологии аэрозольного нанокатализа [3,4]. В данной статье рассматривается вторая стадия – пиролиз ДХЭ. Для решения подобных задач применение традиционных каталитических систем с носителем нами не практикуется [8], так как они не отличаются высокой активностью и дезактивируются за счет отложения полимеров и кокса [5].

По итогам проведенных исследований [2, 3] было показано, что этих недостатков лишен

предложенный процесс пиролиза с применением аэрозольного нанокатализа (AnCVB).

Целью работы является анализ целесообразности применения AnCVB для процесса каталитического пиролиза ДХЭ с использованием простых порошкообразных катализаторов (CuO или Fe₂O₃) и получение мономера винилхлорида.

4. Задачи исследования

- изучить влияние частоты механохимической активации и температуры на селективность по ВХ и степень превращения ДХЭ при применении AnCVB;

- определить оптимальные условия для проведения каталитического пиролиза в условиях AnCVB на порошкообразном катализаторе CuO или Fe₂O₃ без носителя;

- сопоставить результаты исследований с промышленными данными;

- предложить вариант промышленной реализации процесса пиролиза ДХЭ по технологии AnCVB.

5. Исследовательская работа с применением виброреактора [11]. Применение наночастиц катализатора без носителя и постоянная механохимическая активация частиц катализатора является особенностью AnCVB (Aerosol nanoCatalysis with Vibration Bed) [13]. В реакционном объеме в результате непрерывной механохимической активации образуются активные наночастицы с размерами 8÷100 нм [6]. При вибрации реактора происходит образование квазиструктуры каталитической системы, включающей наночастицы катализатора [6] во всем объеме реакционной зоны. Размер и активность частиц катализатора зависят от частоты колебаний реактора и подлежат исследованию. Для этого требуется специальное оборудование.

Совокупность специфических свойств AnCVB [6, 12] позволяет ожидать положительные результаты применения технологии для стадии пиролиза 1,2-дихлорэтана и возможное повышение ее эффективности. Этому будут способствовать известные свойства технологии AnCVB:

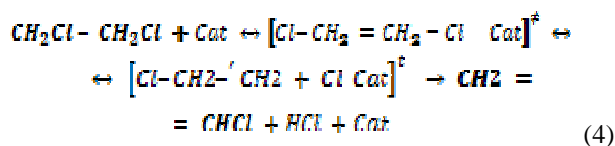
- использование каталитически активного материала без носителя, т. е. исключение внутридиффузионных стадий процесса;
- применение в качестве катализаторов оксидов металлов в количестве до 10 г/м³ реакционной зоны;
- механическое удаление образующегося реакционного кокса с активной поверхности частиц катализатора (его структура не имеет пор, а частицы подвергаются непрерывной механообработке (соударению) диспергирующим материалом);
- возможное исключение (или существенное снижение) подачи пара в реакционную зону - подавление коксообразования и осмоления, чему будет способствовать снижение температуры процесса.

С учетом указанных особенностей [3, 4, 6] была создана лабораторная установка, схема которой приведена в [2]:

- подача паров дихлорэтана с разной степенью разбавления инертным газом позволит за счет снижения парциального давления ДХЭ снизить скорость протекания побочных реакций и обеспечить равномерность подачи и распределения сырья в реакционном объеме;
- закалку реакционных газов охлаждением необходимо проводить в нескольких барботерах, что обеспечит отделения не прореагировавшей органики, и повысит точность анализа смеси на HCl;
- необходимо за счет больших объемных скоростей обеспечить уменьшение времени контакта для снижения (исключения) коксообразования при снижении температуры до 300°C.

В работах [2, 3] изучались следующие параметры процесса: зависимость степени превращения ($X_{ДХЭ}$), селективности ($S_{ВХ}$) по винилхлориду, скорости пиролиза дихлорэтана ($W_{ДХЭ}$) от времени контакта (τ), частоты колебания (f) слоя катализатора, концентрации катализатора ($C_{кат}$) и температуры (t). Итоговая сравнительная характеристика технической составляющей и режима промышленной и предложенной технологий приведена в [3, 4].

Процесс каталитического дегидрохлорирования 1,2-ДХЭ (3) по принципу фазового состояния реагентов и катализатора – гетерогенный [1]. Механизм взаимодействия катализатора и реагентов – радикальный и включает следующие основные стадии:



Результаты исследований приведены в табл. 1.

Возможность сравнения результатов эффективности каталитических систем подтверждена применением катализаторов основы, подобной промышленным аналогам (соли Cu²⁺ и Fe³⁺), при этом получены более высокие показатели процесса пиролиза ДХЭ.

Сравнительные основные характеристики традиционных процессов каталитического пиролиза и предлагаемой технологии аэрозольного нанокатализа приведены в табл. 2.

Экспериментальные исследования проводились с целью доказательства того, что процесс пиролиза по технологии аэрозольного нанокатализа (AnCVB) является экономически более эффективным методом получения ВХ, чем пиролиз в печах.

Таблица 1

Экспериментальные данные пиролиза по технологии AnCVB

($V_{\text{реактора}}=220$ мл, $C_{\text{CuO}} = 0,01$ г/л)

№	Условия эксперимента					Кол-во продуктов			Параметры процесса			
	Задаваемые величины		Расход		Время контакта				X	S	$k_{\text{эф}}$	$W_{\text{ДХЭ}}$
	t	f	ДХЭ	N_2	τ	BX	HCL	$C_{xH_yCl_z+Cl_2}$				
	°С	Гц	мл/мин	мл/мин	с	г	г	мг				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
	250	0	0.33/0.66	13.33	0.45	2.11	0.68	3.45	46.1	55.2	2.34555	0.04763
	250	1		28.83	0.78	3.07	0.81	2.35	65.4	54.8	0.21144	0.0074
	250	2		33.33	0.63	2.75	1.05	2.43	61.7	55.6	0.69415	0.01963
	250	3		83.33	0.45	2.56	1.22	2.46	59.8	56.3	1.77139	0.03597
	250	4		141.67	0.34	2.21	1.38	2.64	54.8	57.5	3.44932	0.05271
	250	5		186.67	0.29	3.94	1.54	2.75	58.7	58.9	4.95124	0.06353
	250	6		233.33	0.24	4.70	1.80	2.73	61.1	59.5	6.55764	0.07214
	300	0	0.33/0.66	13.33	0.38	2.60	0.84	4.24	64.6	75.6	2.79120	0.05668
	300	1		28.83	0.31	3.78	1.00	2.89	91.6	75.0	0.25161	0.00881
	300	2		33.33	0.25	3.38	1.29	2.99	86.4	76.2	0.82604	0.02336
	300	3		83.33	0.18	3.15	1.50	3.03	83.7	77.2	2.10795	0.04280
	300	4		141.67	0.14	2.72	1.70	3.25	76.7	78.8	4.10469	0.06272
	300	5		186.67	0.12	4.85	1.89	3.38	82.2	80.7	5.89198	0.07560
	300	6		233.33	0.10	5.78	2.21	3.36	85.5	81.5	7.80359	0.08585
	350	0	0.33/0.66	13.33	0.18	2.26	0.97	3.14	72.4	67.7	2.65164	0.06518
	350	1		28.83	0.31	3.29	1.15	4.88	102.6	67.1	0.23903	0.01013
	350	2		33.33	0.25	2.94	1.48	3.32	96.8	68.2	0.78474	0.02686
	350	3		83.33	0.18	2.74	1.73	3.44	93.7	69.1	2.00255	0.04922
	350	4		141.67	0.14	2.37	1.96	3.48	85.9	70.5	3.89946	0.07213
	350	5		186.67	0.12	4.22	2.17	3.74	92.1	72.2	5.59738	0.08694
	350	6		233.33	0.10	5.03	2.54	3.89	95.8	72.9	7.41341	0.09873

Таблица 2

Сравнение традиционного каталитического пиролиза и исследуемой технологии

Параметр	Метод получения ВХ		
	Термический пиролиз [1]	Термокаталитический пиролиз (промышл.), в т. ч. VCM	AnCVB пиролиз [2, 3, эксперимент] оптимальные данные
Температура процесса, °С	600	480÷550	300
Катализатор	–	CuO + носитель	CuO (порошок)
Время деактивации, ч	–	≈ 7000	отсутствует
Степень превращения	58	60	75
Селективность	60	65	85
Скорость пиролиза, кг/(кг _{кат} *час)	–	2,5	$4,9 \cdot 10^5$
			$3,094 \cdot 10^5$

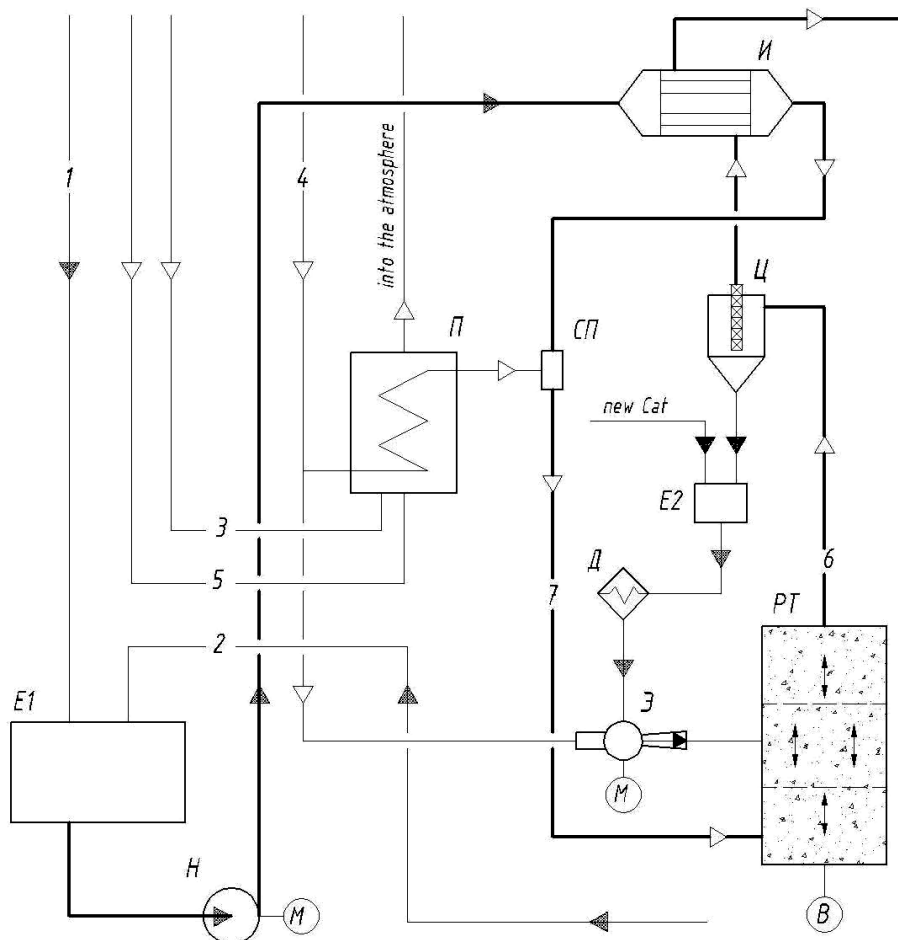


Рис. 2. Возможная промышленная технологическая схема получения винилхлорида со стадией пиролиза на основе аэрозольного нанокатализа (AnCVB):

1 – ДХЭ-сырье; 2 – ДХЭ возвратный; 3 – воздух; 4 – азот технический; 5 – природный газ; 6 – газы пиролиза; 7 – паро-азотная смесь; Д – дозатор катализатора; E1 – емкость буферная; E2 – бункер для катализатора; И – испаритель; Н – насос подачи; П – печь; Р – реактор пиролиза; С – смеситель; Ц – циклон; Э – эжектор

Как видно из таблицы 2, основные показатели процесса с применением аэрозольного нанокатализа качественно выше, чем при пиролизе в печах, что подтверждает необходимость проведения дальнейших исследований на установках большего размера.

С учетом данных об эффективности процесса, указанных выше, и проведенного анализа особенностей технологии AnCVB [3, 4, 6, 7, 8] для осуществления пиролиза ДХЭ с применением аэрозольного нанокатализа была предложена схема узла пиролиза промышленного производства ВХ, представленная на рис. 2.

Данная схема разработана с учетом результатов, приведенных в [9, 10], с изменением стадии пиролиза дихлорэтана – части комбинированного производства винилхлорида из этилена через стадию пиролиза 1,2-дихлорэтана способом сбалансированным по хлору (технология «Vinnolit VCM Process»).

ДХЭ со стадии хлорирования этилена, смешиваясь с оборотным в буферной емкости E1,

подаётся насосом Н в испаритель И, нагреваемый газами пиролиза, которые выходят из реактора РТ. Перегретые пары ДХЭ смешиваются с горячим азотом, нагреваемым в печи П, в смесителе потоков (С). Полученная парогазовая смесь направляется в реактор РТ, где в секционированном виброожиженном слое каталитической наносистемы происходит термокаталитическое разложение (пиролиз) 1,2-дихлорэтана на винилхлорид, хлористый водород и побочные продукты. Газы пиролиза проходят через циклон (Ц), очищаясь от незначительного количества унесенного катализатора, и подаются в (И). Из циклона катализатор сыпается в бункер (E2), где, смешиваясь со свежим катализатором через эжектор (Э), подается в реактор. После испарения ДХЭ в (И) газы пиролиза проходят на стадию выделения (ректификационный узел).

6. Выводы Исследованы влияние параметров процесса пиролиза по AnCVB на селективность по ВХ и степень превращения ДХЭ. Определены оптимальные условия для проведения

каталитического пиролиза в условиях AnCVB на порошкообразном катализаторе CuO или Fe₂O₃ без носителя. Показаны преимущества предложенной технологии AnCVB относительно пиролиза в печи: снижение температуры процесса, энергии активации, исключение подачи пара, расходов на очистку и разделение продуктов.

Произведено сопоставление результатов исследований с промышленными данными: показано, что по сравнению с традиционным каталитическим пиролизом температура процесса снижается на 180÷200°C при более высокой степени превращения. Непрерывная механохимическая активация катализатора *in situ* (в зоне реакции) препятствует отложению кокса на его поверхности, и это позволит в промышленной реализации процесса сохранить высокую постоянную активность неограниченно долгое время.

Предложена схема возможной промышленной реализации процесса пиролиза по технологии AnCVB.

Л и т е р а т у р а

1. Флид М. Р. Винилхлорид: химия и технология: в 2 кн. / М. Р. Флид, Ю. А. Трегер – М.: Калвис, 2008.
2. Материал из Википедии – свободной энциклопедии [Электронный ресурс] – Режим доступа к статье: <http://ru.wikipedia.org/wiki/Винилхлорид>.
3. Ляскевич В. С. Изучение термокаталитического пиролиза 1,2-дихлорэтана по технологии аэрозольного нанокатализа / В. С. Ляскевич, И. М. Гликина // Вестник Восточноукраинского национального университета имени Владимира Даля. – 2011. – Ч. 2, № 15 (169). – С. 62-70.
4. Отримання вінилхлориду аерозольним нанокатализом на Fe₂O₃ з вивченням впливу основних технологічних чинників на швидкість реакції / В. С. Ляскевич, І. М. Глікіна, А. М. Керімова, М. В. Чумак // Вестник Восточноукраинского национального университета имени Владимира Даля. – 2012. – Ч. 2, № 14 (186). – С. 74-82.
5. Мухина Т. Н. Пиролиз углеводородного сырья / Мухина Т. Н., Барабанов Н. Л., Бабаш С. Е. – М.: Химия, 1987. – 239 с.
6. Гликин М. А. Аэрозольный катализ / М. А. Гликин // Теоретические основы химической технологии. – 1996. – Т. 30, № 4. – С. 430-435.
7. Глікіна І. М. Основи технології аерозольної нанокаталітичної переробки органічних сполук у віброзрідженому шарі: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.17.04 «Технологія продуктів органічного синтезу» / Глікіна І. М. – Львів, 2005.
8. Гетерогенный катализ на пористой структуре и в аэрозоле / М. А. Гликин, Д. А. Кутакова, Е. М. Принь, И. М. Гликина, А. И. Волга // Катализ и нефтехимия. – 2000. – № 5-6. – С. 92-100.
9. Членов В. А. Виброкипящий слой / В. А. Членов, Н. В. Михайлов – М.: Наука, 1972. – 340 с.
10. Поливинилхлорид / [Ульянов В. М., Рыбкин Э. П., Гуткович А. Д., Пищин Г. А.]. – М.: Химия, 1992. – 288 с.
11. Декларационный пат. 67504 Украина, А, 7 В 01 J8/18. Способ осуществления газофазных химических процессов аэрозольным нанокатализом / Гликин М.

А., Гликина И. М., Попова Л. В., Принь Е. М.; заявитель и патентообладатель; опубл. 15.03.99, Бюл. № 13 (III ч.).

12. A new way to increase catalytic activity / M. A. Glikin, D. A. Kutakova, I. M. Glikina, A. I. Volga // Adsorption science and technology. – Vol. 19, No. 2. – 2001. – P. 101-115.
13. Glikin M. A. Investigations and Applications of Aerosol Nano-catalysis in a Vibrofluidized (Vibrating) Bed / M. A. Glikin, E. Kauffeldt, I. M. Glikina // Adsorption Science & Technology. – Vol. 23, No. 2. – 2005. – P. 135-143.

References

1. Flid M. R. Vinilkhlорid: Chimiya & tehnologiya: v 2 kn. / M. R. Flid, U. A. Treger – M.: Kalvis, 2008.
2. Materialu iz Wikipedii – svobodnoy entsiklopedii [Elektronniy resurs] – Rezhim dostupa k statie: <http://ru.wikipedia.org/wiki/Винилхлорид>.
3. Lyaskevich V. S. Izuchenie termokataliticheskogo piroliza 1,2-dichlorenana po tehnologii aerezolnogo nanokataliza / V. S. Lyaskevich, I. M. Glikina // Vestnik Vostochnonatsionalnogo universitety imeni Vladimira Dalya. – 2011. – Ch. 2, № 15 (169). – S. 62-70.
4. Otrumannya vinilkhlорidy aerezolnum nanokatalizom na Fe₂O₃ z vuvchennyam vplyvy osnovnykh tehnologichnykh chunnikov na shvidkist reaktzii / V. S. Lyaskevich, I. M. Glikina, A. M. Keremova, M. V. Chymak // Vestnik Vostochnonatsionalnogo universitety imeni Vladimira Dalya. – 2012. – Ch. 2, № 14 (186). – S. 74-82.
5. Mychina T. N. Piroliz uglevodorodnogo suriya / Mychina T. N., Barabanov N. L., Babasch S. E. – M.: Chimiya, 1987. – 239 s.
6. Glikin M. A. Aerezolnyi kataliz / M. A. Glikin // Teoriticheskie osnovu khimicheskoi tehnologii. – 1996. – T. 30, № 4. – S. 430-435.
7. Glikina I. M. Osnovu tehnologii aerezolnoi nanokatalichnoi pererobotki organichnykh spolyk u vibrozridgennoy shari: avtoref. dis. na zdobuttya nauk. stupenya kand. tech. nauk: spec. 05.17.04 «Tehnologiya productiv organchnogo sintezy» / Glikina I. M. – Lviv, 2005.
8. Geterogeniyy kataliz na poristoy strukture i v aerezole / M. A. Glikin, D. A. Kutakova, E. M. Prun, I. M. Glikina, A. I. Volga // Kataliz i neftechimiya. – 2000. – № 5-6. – S. 92-100.
9. Chlenov V. A. Vibrokipyaschiy sloy / V.A. Chlenov, N. B. Michailov – M.: Nauka, 1972. – 340 s.
10. Polivinilchlorid / [Yl'yanov V. M., Rubkin E. P., Gutkoivh A. D., Pischin G. A.]. – M.: Chimiya, 1992. – 288 s.
11. Deklaratsionnuy pat. 67504 Ukraina, A, 7 B 01 J8/18. Sposob osuschestvleniya gazofaznykh khimicheskikh protsessov aerezolnum nanokalizom / Glikin M. A., Glikina I. M., Popova L. V. Prun E. M.; zayavitel I patentoobladatel; opubl. 15.03.99, Bul. № 13 (III ch.)
12. A new way to increase catalytic activity / M. A. Glikin, D. A. Kutakova, I. M. Glikina, A. I. Volga // Adsorption science and technology. – Vol. 19, No. 2. – 2001. – P. 101-115.
13. Glikin M. A. Investigations and Applications of Aerosol Nano-catalysis in a Vibrofluidized (Vibrating) Bed / M. A. Glikin, E. Kauffeldt, I. M. Glikina // Adsorption Science & Technology. – Vol. 23, No. 2. – 2005. – P. 135-143.

Ляскевич В. С., Гликіна І. М. Піроліз дихлоретану в умовах аерозольного нанокаталізу. Схема промислової реалізації

Реалізований синтез вінілхлориду з реакції дегідрохлоридування дихлоретану. В існуючих промислово освоєних технологіях при термічному піролізі дихлоретану в трубчастих печах (до 550°C) спостерігається підвищене коксоутворення. Низька конверсія дихлоретану (не більше 55%) призводить до підвищеним енергетичним витратам на очистку і рецикл неперетвореного дихлоретану. Це вказує на необхідність вдосконалення стадії піролізу 1,2-дихлоретану в виробництві вінілхлориду. Наведені результати експериментальних досліджень термокаталітичного піролізу 1,2-дихлоретану в умовах технології аерозольного нанокаталізу.

Показано, що застосування наночастинок каталізатора (CuO або Fe₂O₃) і безперервна їх механохімічна активація в реакційній зоні дозволяє знизити температуру процесу піролізу до 300°C. Одночасно збільшується швидкість хімічних перетворень, ступінь конверсії і знижується коксоутворення. Проведено порівняння процесу піролізу аерозольним нанокаталізом AnCVB з промислово освоєними технологіями. Запропоновано можлива нова технологічна схема промислового процесу.

Ключові слова: 1,2-дихлоретан, вінілхлорид, піроліз, дегідрохлоридування, каталізатор, аерозоль.

Lyaskevich V. S., Glikina I. M. Pyrolysis of ethylene dichloride under aerosol nanokatalysis. Industrial implementation scheme

The synthesis of vinyl chloride has been examined through the reaction of dehydrochlorination of dichloroethane. An increased coke formation is observed in the industrially mature technologies of the thermal pyrolysis of ethylene dichloride in tube furnaces (up to 550°C). Low conversion of dichloroethane (no more than 55%) results in higher energy costs for cleaning and recycling of unreacted ethylene dichloride. This points to the need of improving the pyrolysis step of 1,2-dichloroethane in the production of vinyl chloride.

Experimental research results of thermocatalytic pyrolysis of 1,2-dichloroethane under the aerosol nanokatalysis technology are displayed. It is shown that the use of nanoparticles of catalyst (CuO or Fe₂O₃) and the continuity of their mechanic and chemical activation in the reaction zone allows to reduce the temperature of the pyrolysis to 300°C. Simultaneously, the speed of chemical conversions and the conversion rate increase, and coke formation reduces. A comparison has been made of the pyrolysis by aerosol nanokatalysis AnCVB against industrially mature technologies. The new possible process flow scheme of an industrial process has been suggested.

Key words: 1,2-dichloroethane, vinyl chloride, pyrolysis, dehydrochlorination, catalyst, aerosol.

Ляскевич Віктор Сосланович – аспірант кафедри технології органічних речовин, палива і полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк). lvs-007@ua.ru

Глікіна Ірина Маратівна – к.т.н., доцент, доцент кафедри технології органічних речовин, палива та полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк). irene555@mail.ru

Рецензент: **Глікін М. А.** - д. т. н., професор

Стаття подана 15.10.2014

УДК 628.54:661.2

ПЕРЕРОБКА ПРОМИСЛОВИХ ХЛОРВМІСНИХ ВІДХОДІВ**Мамедов Б.Б., Баранова Л.А.****THE PROCESSING OF INDUSTRIAL CHLORINATED WASTES****Mamedov B., Baranova L.**

Стаття присвячена розробці ефективного каталізатора природоохоронної технології окиснювального хлорування діхлорпропанової та трихлорпропанової фракції – відходів виробництва хлористого алілу та епіхлоргідрину. В якості хлоруючого агента застосовувався хлорид водню, також відхід, поширений у хлорорганічних виробництвах, який окиснювався киснем. Тобто у даному процесі зберігалась вуглеводнева та хлорна компоненти відходів. Як носії трегерних каталізаторів застосовувались висококремнеземні цеоліти. Дослідження показали зменшення виходу продуктів спалювання та збільшення виходу цільових продуктів – хлорованих розчинників.

Ключові слова: окислювання, хлорорганічні відходи, носії, каталізатор, висококремнеземні цеоліти.

Вступ. Зменшити техногенне навантаження на біосферу можливо шляхом переробки відходів промислових виробництв з метою їх використання як вторинних матеріальних ресурсів. Потужним джерелом викидів є хлорорганічна промисловість. Вона використовує до 75% хлору, світовий об'єм виробництва якого перевищує 30 млн. т/рік. Хлорорганічна промисловість виробляє хлорвмісні мономери – вінілхлорид, вініліденхлорид, епіхлоргідрин, хлоропрен; пожежонебезпечні розчинники та реагенти – хлорпарафіни та хлоролефіни; різноманітні аліфатичні та ароматичні органілхлориди, які використовуються для виробництва лікарняних речовин, фарбників, антипіренів тощо.

Виробництво та застосування хлорорганічних продуктів супроводжується утворенням значної кількості відходів (приблизно 1,5 млн. т/рік). При цьому вони містять компоненти 1-го та 2-го класів небезпеки. Витрати на знешкодження хлорорганічних відходів значно вищі, ніж на знешкодження звичайних органічних відходів. Вартість установок знешкодження хлорорганічних відходів на підприємствах хлорорганічного синтезу в залежності від кількості, властивостей та засобу знешкодження складає від 5 до 30% витрат всього виробництва [1].

З метою знешкодження хлорорганічних відходів застосовуються такі методи як регенерація, окиснення, термічне знешкодження (спалювання), хлороліз, окиснювальне хлорування, плазмохімічна переробка, електрокрекінг, гідрування, захоронення. Найбільш часто застосовується метод спалювання. Однак дуже важко досягти повного спалювання будь-яких хлорорганічних продуктів з утворенням тільки оксидів вуглецю та хлориду водню. Спалювання хлорорганічних сполук призводить до утворення діоксинів – дуже небезпечних токсикантів.

Кінцевими сполуками каталітичного окиснення, крім хлориду водню та діоксиду вуглецю, є три- і тетрахлоретилени та поліхлоретани. Але, по-перше, каталітичні процеси окиснення придатні для розкладання газоподібних або летючих відходів, а по-друге, утворюються суміші хлору та хлориду водню, концентрування або нейтралізація яких економічно недоцільні. Застосування хлоролізу проводиться за високих температур та тиску (450-600°C та 20 МПа). Але значення цього процесу значно зменшилось з часів прийняття Монреальського протоколу з охорони озонового шару атмосфери Землі. Річ у тому, що кінцевим продуктом хлоролізу є тетрахлорметан, виробництво якого заборонено. До того ж значна витрата хлору в подібних процесах економічно недоцільна.

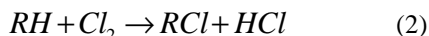
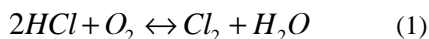
Недоліками плазмохімічного методу переробки є робота плазмотронів і плазмохімічних реакторів, багатостадійність процесу, складність фракціонування продуктів піролізу, вимога постійного складу відходів. Захоронення хлорорганічних відходів вимагає будівництва спеціальних сховищ з безперервним контролем зберігання відходів.

Аналіз методів переробки хлорорганічних відходів показав, що вони поділяються на 2 групи: знешкодження та кваліфікована переробка з одержанням потрібних промислових вуглеводнів, наприклад хлорованих розчинників три- та тетрахлоретилену.

Мета даної роботи – пошук закономірностей створення селективних каталізаторів високотемпературного окиснювального хлорування хлорпохідних сполук C_3 , які є основною компонентою багатьох хлорорганічних відходів, зокрема виробництв хлористого аллілу, епіхлоргідрину, тощо.

Гідрування та оксихлорування хлорорганічних відходів є перспективними методами кваліфікованої переробки. Застосування каталізаторів дає змогу отримувати суміш хлориду водню, пропану та пропілену, або хлоровані розчинники – три- та тетра-хлоретилен. Перевагами цих методів є збереження вуглеводневої та хлорної компоненти відходів, що дає можливість створення збалансованих за хлором технологічних схем для комплексної переробки вуглеводневої сировини [2].

Окиснювальне хлорування базується на реакції Дікона, яка суміщена з реакцією хлорування:



Сумарна реакція дозволяє обійти термодинамічне обмеження реакції Дікона:



Реакція окиснювального хлорування здійснюється в присутності каталізатора. В наш час перспективними серед каталізаторів окиснювального хлорування є трегерні каталітичні системи, які складаються з носіїв та активних компонентів. При цьому, якщо серед активних компонентів домінуюче положення займає хлорид міді з різними добавками, то в якості носіїв застосовуються найрізноманітніші сполуки, що задовольняють таким загальним вимогам, як термостійкість, механічна міцність, достатня адгезія до активних компонентів, тривалість роботи, здатність до регенерації, доступність тощо.

Викладення основних матеріалів. Оскільки носій повинен мати активну, стійку і одночасно пластичну поверхню, здатну змінювати фізико-хімічні властивості під час приготування каталізатору, особливу увагу привертають цеоліти різних структурних і фізико-хімічних властивостей. Цеоліти використовувались як носії сольової хлоридної системи, для чого їх обробляли еквімолярною сумішшю хлоридів міді та калію. Результати експериментів наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Вплив цеолітів як носіїв на показники процесу оксихлорування у системі «хлорид водню:кисень»

Носій	Вихід продуктів реакції, %			
	CCl_4	C_2HCl_3	C_2Cl_4	$CO+CO_2$
Цеоліти NaX-3M	сліди	8,0	40,5	50,4
Цеоліти NaY	сліди	4,1	48,6	46,6
Цеоліти CaX	сліди	7,2	40,3	52,5
Цеоліти NaHY	сліди	сліди	63,0	36,5
Цеоліти NaA	3,5	25,5	5,6	49,9

Примітка: температура 400°C; час контакту 4,5 с.

Як витікає з наведених даних, трегерні хлоридні каталізатори на цеолітних носіях приводять до підвищеного спалювання вуглеводневої сировини. Тому, враховуючи результати попередніх досліджень, які показують меншу активність оксиду кремнію в реакціях глибокого окиснення порівняно з оксидом алюмінію та вплив структурних характеристик носія на показники процесу, увагу привернули висококремнезеві цеоліти ZSM [3]. Найбільш вивчений та поширений серед них цеоліт ZSM-5. Йому властиві висока термостійкість, гідрофобність, кислотність. Були синтезовані зразки висококремнезевих цеолітів з різним співвідношенням Si/Al, яке дорівнює 37,91 та 174. Після прожарювання за температур до 700°C та визначення вологомісткості носіїв їх обробляли розчинами хлоридів міді та калію в кількості 5, 10 та 15% від ваги носія, рахуючи на Cu. Хлорид калію брався у співвідношенні Cu:K=2:1. Після просушування та прожарювання за 450°C одержували активні зразки каталізаторів.

В процесі окиснювального хлорування в системі «хлорид водню: кисень» використовувались освітлені відходи виробництва хлористого аллілу та епіхлоргідрину, які містять 85-88% 1,2-дихлорпропану та 12-15% дихлорпропенів, а також соляну кислоту з концентрацією 36%. Одержані дані наведені в табл. 2, 3.

Таблиця 2

Вплив силікатного модулю на вихід продуктів реакції

Продукти реакції	Вихід на поданий 1,2-дихлорпропан		
	модуль 37	модуль 91	модуль 174
Тетрахлорметан	18,2	1,7	1,5
Трихлоретилен	4,9	49,8	42,1
Тетрахлоретилен	14,6	14,0	8,9
Тетрахлоретан	2,2	3,8	11,7
Пентахлоретан	13,6	1,9	4,3
Трихлорпропан	-	3,8	6,3
Легкокиплячі хлорвуглеводні	-	6,6	4,2
Поліхлориди	17,9	1,3	3,0
Оксид вуглецю	22,8	11,3	10,8
Діоксид вуглецю	5,8	5,8	7,2

Таблиця 3

Вплив кількості хлориду міді на вихід продуктів реакції

Продукти реакції	Вихід на поданий 1,2-дихлорпропан		
	$CuCl_2$ – 5%	$CuCl_2$ – 10%	$CuCl_2$ – 15%
Тетрахлорметан	2,0	1,7	1,9
Трихлоретилен	44,5	49,7	47,1
Тетрахлоретилен	8,5	14,0	7,8
Тетрахлоретан	9,8	3,8	5,2
Пентахлоретан	4,1	1,9	3,3
Трихлорпропан	5,6	3,8	6,7
Легкокиплячі хлорвуглеводні	2,3	6,6	1,8
Поліхлориди	4,7	1,3	2,2
Оксид вуглецю	10,9	11,4	15,0
Діоксид вуглецю	7,6	5,8	9,0

Примітка: температура процесу 250°C; силікатний модуль носія – 91.

Аналіз одержаних даних показав перспективність застосування висококремнезевих цеолітів з модулем 91 і вище як носія активної маси в каталітичних системах процесів оксихлорування. Особливо необхідно відзначити зниження температури процесу до 250-300°C, що свідчить про надзвичайно активну поверхню в реакціях як хлорування, так і окиснення. Це дуже важливо для впровадження, оскільки дозволяє відмовитись від високотемпературного теплоносія, збільшує корозійну стійкість матеріалу в реакційних трубках завдяки тому, що хлорид міді не переходить в розплав, який має високу корозійну здатність, зменшує виніс міді з поверхні носія.

Враховуючи високоагресивну здатність реакційного середовища та можливість зміни структури цеоліта, проведено рентгенофазовий, ІЧ-спектрометричний та диференційно-термічний аналізи зразків до і після процесу та після регенерації. Одержані дані свідчать, по-перше, про незмінність структури цеоліту в умовах проведення процесу, по-друге - про наявність активної поверхні, яка взаємодіє як з активною масою, так і з реагентами.

Визначення зменшення кількості хлориду міді на висококремнезевому цеоліті показало, що за перші 26 годин експерименту вміст Cu^{2+} зменшився з 10 до 8,4%, за 36 годин – до 8,1% і стабілізувався на цьому рівні. Наведені дані дозволяють зробити припущення про утворення активних центрів у процесі реакції за участю кислотної поверхні носія, суміші хлоридів міді та калію, а також хлориду водню або хлору. Тобто носій повинен мати активну поверхню, яка бере участь в реакції оксихлорування.

Висновки. Таким чином, одержані дані щодо впливу фізико-хімічних властивостей носія дозволили розробити перспективний каталізатор, носієм якого є висококремнезевий цеоліт ZSM-5.

Л і т е р а т у р а

1. Переработка промышленных хлор- и серосодержащих отходов / Воронков М. Г. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – №9. – С. 393-403.
2. Мамедов Б. Б. Пути химической переработки хлорида водорода. / Мамедов Б. Б. // Междунар. науч.-прак. конф. «Технология 2013», Северодонецк, 2013. – С. 30.
3. Патент SU 1817762 АЗ. 23.05.93. Бюл.19.

References

1. Pererabotka promyshlennyh hlor- i serosoderzhashhih othodov / Voronkov M.G. i dr. // Himija v interesah ustojchivogo razvitija, 2001, № 9. – S. 393-403.
2. Mamedov B. B. Puti himicheskoj pererabotki hlorida vodoroda. // Mezhdunar. nauk.-prak. konf. «Tehnologija 2013», Severodonec'k, 2013. – S. 30.
3. Patent SU 1817762 AZ. 23.05.93. Bjul.19.

Мамедов Б. Б., Баранова Л. А. Переработка промышленных хлорсодержащих отходов

Статья посвящена разработке эффективного катализатора природоохранной технологии окислительного хлорирования дихлорпропановой и трихлорпропановой фракции – отходов производства хлористого аллила и эпихлоридрины. В качестве хлорирующего агента применялся хлорид водорода, также отход, распространенный в хлорорганических производствах, который окислялся кислородом. Т.е. в данном процессе сохранялась углеводородная и хлорная компонента отходов. Как носители трегерных катализаторов использовались высококремнезевые цеолиты. Исследования показали уменьшение выхода продуктов сжигания и увеличение выхода целевых продуктов – хлорированных растворителей.

Ключевые слова: оксихлорирование, хлорорганические отходы, носители, катализатор, высококремнезевые цеолиты.

Mamedov B., Baranova L. The processing of industrial chlorinated wastes.

Article is devoted to the development of an effective catalyst for Environmental Technology oxichlorination dichloropropane and trichloropropane fraction. These substances are the wastes of production of allylchloride and epichlorohydrin. The hydrogen chloride used as a chlorinating agent. It is waste of organochlorine industries. The hydrogen chloride is oxidized by oxygen. The chlorinated and hydrocarbon components of waste remained in this process. The heterogeneous high-silica zeolites catalysts were used as carriers. Studies have shown a decrease of the yield of products of burning and increase of the yield of desired products - chlorinated solvents.

Keywords: oxychlorination, organochlorine waste, carriers, catalyst, high-silica zeolites.

Мамедов Борис Бахлулович – к.т.н., доцент, доцент кафедри технології органічних речовин, палива та полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк) b_mamedov@mail.ru.

Баранова Ліана Анатоліївна – к.т.н., інженер ТОВ НТЦ «Хіммодерн» bar-liana@mail.ru

Рецензент: Глікін М. А. – д.т.н., професор

Стаття подана 10.10.2014

УДК 66.065.546.75

КІНЕТИКА ХІМІЧНОГО ОСАДЖЕННЯ ЙОНІВ НІКЕЛЮ (II) З ВІДПРАЦЬОВАНИХ РОЗЧИНІВ

Ожередова М. А.

THE KINETICS CHEMICAL OF PRECIPITATION OF THE NICKEL IONS (II) FROM THE WASTE

Ozheredova M. A.

Надано результати дослідження процесу хімічного осадження йонів нікелю (II) з нікельвмісних відпрацьованих розчинів. Встановлено залежності концентрації Ni^{2+} та необхідного ступеня пересичення для початку процесу утворення твердої фази. Визначено чисельні значення констант швидкостей і показників ступеню в основному кінетичному рівнянні осадження.

Ключові слова: хімічне осадження, нікельвмісні відпрацьовані розчини, ступінь пересичення, кінетичні рівняння, константи швидкостей.

Вступ. Проблема виснаження природних ресурсів та підвищені вимоги до охорони навколишнього середовища зумовлюють необхідність створення в процесі очищення стічних вод промислових виробництв маловідходних і екологічно небезпечних технологій та комплексного використання сировини.

Відомо багато способів очищення відпрацьованих розчинів від йонів важких та кольорових металів, але головною невирішеною проблемою є подальше використання утвореного осаду.

Рішення даної проблеми має бути пов'язано з розробкою локальної технології утилізації металовмісних відпрацьованих розчинів з одержанням ліквідних продуктів, зокрема гідроксикарбонатів та карбонатів металів.

Виклад основних матеріалів. Дослідження проводили з модельними і реальними відпрацьованими концентрованими розчинами і промивними водами після процесів нікелювання в хлоридному електроліті.

Склад промивних вод (мг/л) (розчин № 1):

$NiCl_2$ – 160,0; HCl – 70,0; $FeCl_3$ – 10,0; pH – 3,8

Склади модельних розчинів, приготованих шляхом розведення реальних відпрацьованих розчинів (г/л):

розчин № 2: $NiCl_2$ – 49,28; HCl – 33,5; $FeCl_3$ – 3,5.

розчин № 3: $NiCl_2$ – 98,41; HCl – 67,0; $FeCl_3$ – 7,0.

Склад відпрацьованого концентрованого розчину (г/л) (розчин № 4):

$NiCl_2$ – 147,53; HCl – 100,0; $FeCl_3$ – 10,0;
 pH – 0,57

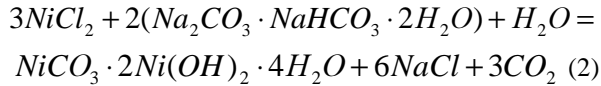
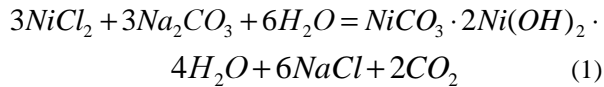
Осадження йонів нікелю (II) проводили насиченими при 20 °С розчинами карбонату натрію та механічної суміші карбонату і гідрокарбонату натрію (трони), як найбільш доцільними осаджувачами при реагентній локальній утилізації нікельвмісних розчинів.

У склянки з досліджуванним розчином при температурі 20 °С дозували реагент-осаджувач до $pH = 9$ і визначали залишковий вміст йонів нікелю (II) в рідкій фазі за стандартною методикою [1]. Крім цього в процесі осадження контролювали зміну pH розчину, світлопоглинання та електрхімічного потенціалу.

Дослідження зміни стаціонарного потенціалу в процесі осадження йонів нікелю (II) проводили при температурі 20 °С в трьохелектродній скляній комірці на потенціостаті П-5848. Електрод порівняння - хлорсрібний, допоміжний електрод - платиновий. Робочий розчин - 1 М водний розчин хлориду нікелю (II). Потенціал, значення якого змінювалося менш ніж на 0,05 мВ впродовж 10 хвилин, вважали сталим стаціонарним потенціалом. Зміну світлопоглинання розчину в процесі осадження йонів нікелю (II) визначали на фотоколориметрі КФК - 2 при довжині хвилі 410 - 420 нм. В якості розчину порівняння використовували дистильовану воду з порцією осаджувача відповідної концентрації.

За отриманими експериментальними даними розрахунковим шляхом за методиками [2, 3] була отримана залежність швидкості утворення твердої фази від пересичення розчину. Сутність цих методик зводиться до наступного. Спочатку за швидкістю зменшення концентрації хлориду нікелю (II) та з урахуванням того, що за стехіометрією з 3 моль $NiCl_2$ утворюється 1 моль гідроксикарбонату

нікелю (рівняння 1, 2), визначали швидкість утворення твердої фази.



Потім були розраховані йонна сила розчину після додавання порції осаджувача з урахуванням основних домішок, які мають концентрацію більш 0,1 мг/л і можуть суттєво вплинути на її значення, та коефіцієнти активності йонів за рівнянням Девіса [2].

Оскільки характер пересичення в розчинах складних речовин вказує на те, що поряд з коефіцієнтом активності необхідно враховувати також і показники структури - число і валентність йонів, а також число молекул води в кристалогідратній солі, тому на основі статистичної оцінки особливостей структур речовин введено поправочний (стеричний) множник А [3], який для гідроксикарбонату нікелю складає 60. З урахуванням цього множника та коефіцієнту активності визначали ступінь пересичення розчину, відносне пересичення і молярну концентрацію

пересиченого розчину. Отримані результати розрахунку використовувались для визначення критичного пересичення переходу системи з метастабільної зони осадження Ni^{2+} в лабільну. Результати розрахунків наведено в табл. 1, 2.

З аналізу даних, що наведено в табл. 1, 2, та графічних залежностей $W=f(C'/C_0)$ було визначено, що відносне пересичення, яке відповідає початку утворення твердої фази при осадженні йонів нікелю (II) з низькоконцентрованих розчинів становить 1,53, а для висококонцентрованих розчинів - 1,25. Також було встановлено, що процес осадження йонів нікелю (II) описується рівнянням першого порядку з константою швидкості 1,2 *моль/(м³·год.)* для низькоконцентрованих нікельмісних розчинів та 4,8 *моль/(м³·год.)* – для висококонцентрованих розчинів.

Аналіз залежності індукційного періоду від коефіцієнту пересичення (рис. 1) показав, що зі збільшенням коефіцієнту пересичення від 1,4 до 2, індукційний період утворення твердої фази при осадженні Ni^{2+} з низькоконцентрованих розчинів зменшується від 1800 секунд до 10 секунд, а з висококонцентрованих розчинів від 8 до 1 секунди.

Таблиця 1

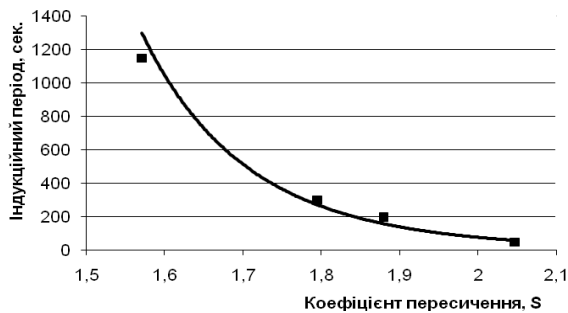
Результати розрахунків при осадженні Ni^{2+} насиченим розчином карбонату натрію при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Швидкість утворення твердої фази, W <i>моль/м³·год.</i>	Концентрація пересиченого розчину, C' , <i>моль/м³</i>	Йонна сила розчину, μ	Коефіцієнт активності йонів, γ	Відносне пересичення, C'/C_0
Розчин № 1				
0,39	0,236	0,008057	0,8274	1,573
0,319	0,235	0,004083	0,8703	1,567
0,169	0,234	0,002685	0,8922	1,562
0,058	0,233	0,00253	0,8949	1,551
0,028	0,231	0,001934	0,9071	1,542
Розчин № 2				
8,42	0,253	0,8567	0,7203	1,687
6,53	0,247	0,5547	0,7108	1,647
5,63	0,243	0,2532	0,7007	1,62
2,23	0,235	0,0353	0,5143	1,567
1,07	0,234	0,0322	0,4843	1,56
0,96	0,231	0,0313	0,4768	1,54
Розчин № 3				
17,23	0,284	1,7053	0,6681	1,893
1,75	0,265	1,1054	0,6444	1,767
10,71	0,252	0,5032	0,6346	1,683
5,38	0,237	0,0688	0,5898	1,58
1,89	0,233	0,0625	0,5051	1,533
1,62	0,2235	0,0562	0,4786	1,49
Розчин № 4				
29,67	0,306	2,554	0,9473	2,04
25,68	0,291	1,656	0,7833	1,94
22,85	0,284	0,7535	0,6035	1,89
10,52	0,259	0,102	0,5947	1,73
1,91	0,221	0,0928	0,4787	1,47

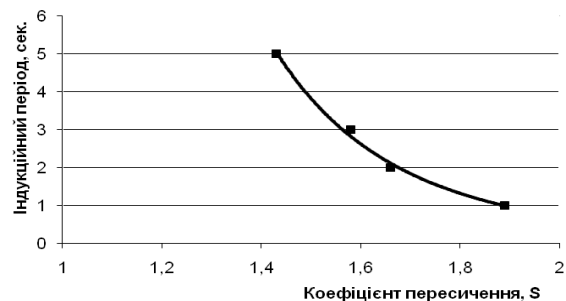
Таблиця 2

Результати розрахунків при осадженні Ni^{2+} насиченим розчином трони при $T = 20^{\circ}C$

Швидкість утворення твердої фази, W <i>моль/м³ · год.</i>	Концентрація пересиченого розчину, C' , <i>моль/м³</i>	Йонна сила розчину, μ	Коефіцієнт активності йонів, γ	Відносне пересичення, C'/C_0
Розчин № 1				
0,384	0,2347	0,00477	0,862	1,565
0,327	0,2335	0,00256	0,895	1,557
0,177	0,2317	0,00198	0,906	1,545
0,051	0,2300	0,00156	0,915	1,535
0,025	0,2290	0,00137	0,9201	1,524
Розчин № 2				
7,57	0,255	1,0645	0,5009	1,7
6,42	0,245	0,9085	0,4877	1,63
5,67	0,241	0,8281	0,4822	1,607
2,192	0,233	0,6884	0,4771	1,553
0,95	0,231	0,6189	0,4762	1,54
0,91	0,228	0,6025	0,4726	1,52
Розчин № 3				
16,81	0,279	2,1242	0,6741	1,86
13,45	0,261	1,8144	0,6098	1,74
10,78	0,246	1,3752	0,5809	1,64
5,23	0,238	1,3542	0,5377	1,587
1,77	0,233	1,2364	0,5197	1,553
1,46	0,2085	1,167	0,5116	1,439
Розчин № 4				
25,6	0,291	3,1842	0,9925	1,94
17,19	0,264	2,7203	0,8332	1,76
12,57	0,257	2,4803	0,7623	1,71
6,08	0,235	2,0621	0,6611	1,57
1,81	0,222	1,8542	0,6167	1,48



а



б

Рис. 1. Залежність індукційного періоду від коефіцієнту пересичення для: а) низькоконцентрованих розчинів, б) висококонцентрованих розчинів

Для вибору оптимального кінетичного рівняння процесу хімічного осадження з розчинів було проведено аналіз рівнянь і умов їх використання, які пропонуються для опису процесів зародкоутворення і росту кристалів. Встановлено, що відомі залежності складені для умов дуже пересичених розчинів, а також не враховують тривалість індукційного періоду, його залежність від ступеню пересичення розчину і швидкість його створення, які дуже важливі, особливо при хімічному осадженні з розчинів.

Найбільш зручним, з практичної точки зору, для опису кінетики хімічного осадження з розчинів є рівняння виду $\frac{dC}{d\tau} = W = k_1(C'/C_0)^m$, яке запропоновано [4] для опису процесу кристалізації і

в лабільній, і в метастабільній областях, а також кінетики росту кристалів при варіюванні параметрів рівняння в досить широких межах. Крім того, воно наочно відображає залежність швидкості утворення твердої фази від основного фактора - пересичення розчину.

Обробкою графічних залежностей констант швидкостей від концентрації йонів нікелю (II) методом найменших квадратів були отримані формально-кінетичні рівняння, що описують процес утворення гідроксикарбонату нікелю (II) при хімічному осадженні йонів нікелю (II) з відпрацьованих нікельвмісних розчинів при $20 - 25^{\circ}C$:

- осаджувач – насичений розчин кальцієвої соди

$$W = (0,3035 + 0,0158 \cdot C_{Ni}) \cdot \left(\frac{C'}{C_0}\right)^3 \quad (3)$$

- осаджувач – насичений розчин трони

$$W = (0,2234 + 0,0162 \cdot C_{Ni}) \cdot \left(\frac{C'}{C_0}\right)^3 \quad (4)$$

Висновки.

1. Визначено, що відносне пересичення, яке відповідає початку утворення твердої фази при осадженні йонів нікелю (II) з низькоконцентрованих розчинів, становить 1,53, а для висококонцентрованих розчинів - 1,25.

2. Встановлено, що процес осадження йонів нікелю (II) описується рівнянням першого порядку з константою швидкості 1,2 моль/(м³·год.) для низькоконцентрованих нікельвмісних розчинів та 4,8 моль/(м³·год.) – для висококонцентрованих розчинів.

3. Отримані рівняння дозволяють визначити швидкість утворення зародків гідроксикарбонату нікелю при хімічному осадженні йонів нікелю (II) з розчинів залежно від концентрації хлориду нікелю (II) і абсолютного пересичення розчину, і застосовні в діапазоні концентрацій NiCl₂ 0,1 ÷ 150 г/л, рН=6,5-10,5; Т=285-305 К; τ = 10-150 хвилин.

4. Застосування рівнянь дозволить оптимізувати процес реагентного знешкодження відпрацьованих нікельвмісних розчинів з одержанням ліквідних продуктів.

Література

1. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 447 с.
2. Зеликман А. Н. Теория гидрометаллургических процессов / А. Н. Зеликман, Г. М. Вольдман, Л. В. Белявская. – М.: Metallurgiya, 1975. – 504 с.
3. Позин М. Е. Физико-химические основы неорганической технологии / М. Е. Позин, Р. Ю. Зинюк. – Л.: Химия, 1985. – 384 с.
4. Хамский Е. В. Кристаллизация в химической промышленности / Е. В. Хамский. – М.: Химия, 1979. – 344 с.

References

1. Lure Y. Y. Analiticheskaya himiya promyshlennyih stochnyih vod / Y. Y. Lure. – M.: Himiya, 1984. – 447 s.
2. Zelikman A. N. Teoriya gidrometallurgicheskikh protsessov / A. N. Zelikman, G. M. Voldman, L. V. Belyav-skaya. – M.: Metallurgiya, 1975. – 504 s.
3. Pozin M. E. Fiziko-himicheskie osnovyi neorganicheskoy tehnologii / M. E. Pozin, R. Y. Zinyuk. – L.: Hi-miya, 1985. – 384 s.
4. Hamskiy E. V. Kristallizatsiya v himicheskoy promyshlennosti / E. V. Hamskiy. – M.: Himiya, 1979. – 344 s.

Ожередова М. А. Кинетика химического осаждения ионов никеля (II) из отработанных растворов.

Представлены результаты исследования процесса химического осаждения ионов никеля (II) из никельсодержащих отработанных растворов. Установлены зависимости концентрации Ni²⁺ и необходимой степени пресыщения для начала процесса образования твердой фазы. Определены численные значения констант скоростей и показателей степени в основном кинетическом уравнении осаждения.

Ключевые слова: химическое осаждение, никельсодержащих отработанные растворы, степень пресыщения, кинетические уравнения, константы скоростей.

Ozheredova M. A. The kinetics chemical of precipitation of the nickel ions (II) from the waste solution.

The results of the study of the chemical besieging of nickel ions (II) from spent nickel-containing solutions. The numeral values of the rate constants and the exponents in the master equation deposition, which correspond to regions of the metastable and labile state of the system. The dependences of Ni²⁺ concentration and on the degree of super saturation for the beginning of the nucleation process nickel hydroxycarbonate (II). The resulting equation to optimize the process of neutralization of spent nickel reagent solutions.

Key words: chemical vapor deposition, nickel waste liquors degree of satiety, kinetic equations, rate constants.

Ожередова Марина Анатоліївна – к.т.н., старший викладач кафедри технології неорганічних речовин і екології, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк) OzheredovaMA@km.ru

Рецензент: **Суворін О. В.** - д.т.н., доцент

Стаття подана 07.10.2014

УДК 669.018.25:669-138.8

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАКРОГЕТЕРОГЕННОГО КОМПОЗИТА ЧУГУН-ТВЕРДЫЙ СПЛАВ

Пашинский В. В., Субботина М. Г.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE 'CAST IRON-HARD ALLOY' CAST-IN-CARBIDE

Pashynsky V. V., Subbotina M. G.

Получен композит «твердый сплав-чугун» посредством спекания порошков железа, карбида кремния, графита и частиц твердосплавного лома. Доказано протекание частичного растворения включений твердого сплава в железной матрице в процессе спекания, что приводит к получению макрогетерогенного материала. Производство таких материалов экономически выгодно с точки зрения экономии исходного сырья и возможности управления параметрами структуры. Рис. 4, Табл. 2, Ист. 4.

Ключевые слова: композиционный материал, твердый сплав, спекание, микроструктура, гетерогенность.

Постановка проблемы. Большая часть марок твердых сплавов состоит из высокостоящих и дефицитных компонентов, в частности, карбида вольфрама. Именно поэтому ведутся разработки альтернативах составов сплавов. Значительная экономия может быть достигнута при использовании в производстве отработанного твердосплавного лома. Кроме того, иногда целесообразно использовать композиции, которые на долю состоят из твердого сплава, а основная их часть – чугун, сталь. Некоторые аспекты разработки подобных композитов, известных как cast-in-carbide, описаны в [1]. Впервые такие материалы были разработаны фирмой SANDVIK для эксплуатации в условиях абразивного износа с ударным нагружением. При этом микроструктура этих уникальных материалов состоит из чугуна с шаровидным графитом и включений карбидов, которые внедряются на поверхность изделия, образуя слой толщиной 5-20 мм. Попытка разработать аналог такого материала описана в работе [2], где была использована стальная матрица и включения карбида кремния. Тем не менее, в литературе отсутствует подробное описание микроструктуры и характеристик изменения свойств таких материалов по глубине изделия.

Цель и задачи исследования. Целью работы была разработка композиционного материала, состоящего из чугунной матрицы и упрочненного

макротвключениями твердосплавного лома. Задачами работы было: доказать возможность получения композита cast-in-carbide методами порошковой металлургии; установить степень растворения твердого сплава в чугунной матрице; изучить характер распределения структурных составляющих и свойств полученного материала.

Материалы и методика исследования. В работе был использован твердосплавный лом фракцией до Ø10мм, который засыпался в расплав железа с добавкой карбида кремния и графита при температуре 1280-1350°C в вакууме. Состав расплава был подобран таким образом, чтобы получить доэвтектический белый чугун. В табл. 1 приведены составы используемых материалов.

Таблица 1

Составы композиционных материалов

№	Композиционный материал:	Состав твердого сплава, %			Состав сплава ЖГрSiC, %		
		WC	Co	Ni	Fe	SiC	Графит
1	ЖГр2SiC-BK8	92	8	-	96	2	2
2	ЖГр3SiC-BK8	92	8	-	95	3	2
3	ЖГр3SiC-TC10	90	5	5	96,25	0,75	3

Композиционный материал ЖГр2SiC-BK8 был получен добавлением 1 включения сплава BK8 к предварительно расплавленному сплаву ЖГр2SiC, размещенному на графитной подложке. Спекание проводилось без приложения давления при 1280°C. Размер полученного образца составлял 60x30 мм, h=10мм. Материал ЖГр3SiC2-BK8 получен добавлением трех включений сплава BK8 аналогично ЖГр2SiC-BK8. Размер полученного образца составлял 30x30 мм, h=10мм.

Материал ЖГр3SiC-TC10 был получен добавлением 10 включений твердого сплава в расплав ЖГр3SiC. Прессование проводилось при 1350°C. Размер полученной заготовки Ø110x15мм.

Была изучена микроструктура образцов до и после травления раствором FeCl₃ в воде и

определена микротвердость на приборе ПМТ-3 с нагрузкой 0,5 Н.

Результаты и обсуждение. При изучении макро- и микроструктуры образцов были обнаружены следы растворения включения твердого сплава, которые по причине повышенной плотности осели на дно спекаемой заготовки. Схема засыпки твердого сплава, места вырезки образцов для исследований и макрофотографии полученных композитов приведены на рис.1.

Результатом расслоения является получение композиционного материала, гетерогенность которого проявляется при наблюдении невооруженным глазом, т.е. на макроуровне, что позволяет полученный материал отнести к классу макрокомпозитов.

При рассмотрении микроструктуры при небольших увеличениях обращает на себя внимание образовавшаяся «сетка», состоящая из областей размером до 100-150 мкм (рис. 2, а), отличающихся соотношением структурных составляющих: границы сетки состоят преимущественно из карбидов (светлого цвета при наблюдении в оптический микроскоп), а внутренняя ячейка – из связующего материала.

Такая структура характерна для образцов, полученных без приложения давления, и особенно

отчетливо проявляется в области чугунной составляющей. Области перехода структуры твердого сплава в чугун имеют размытые границы и представляют собой зону с постепенным увеличением расстояния между карбидами (рис. 2, б).

При больших увеличениях весь образец представляет собой градиентную структуру: количество карбидной фазы непрерывно увеличивается при приближении к включениям твердого сплава. При этом матрица является типичной структурой белого чугуна. Наиболее специфичную структуру имеет переходная зона, в которой наблюдаются как частицы WC, так и связующая фаза перлитной структуры. Такая градиентная структура позволяет определить изменение доли площади поля зрения, занимаемой различными структурными составляющими, по длине шлифа. Методом автоматического подсчета в программе ImageTool по цвету структурных составляющих была измерена площадь, которую занимают карбиды, матрица, поры (в случае свободного спекания). Микроструктура в поле зрения чугунной матрицы, включений твердого сплава и переходной зоне представлена на рис.3, а результаты расчетов доли структурных составляющих приведены в табл. 2.

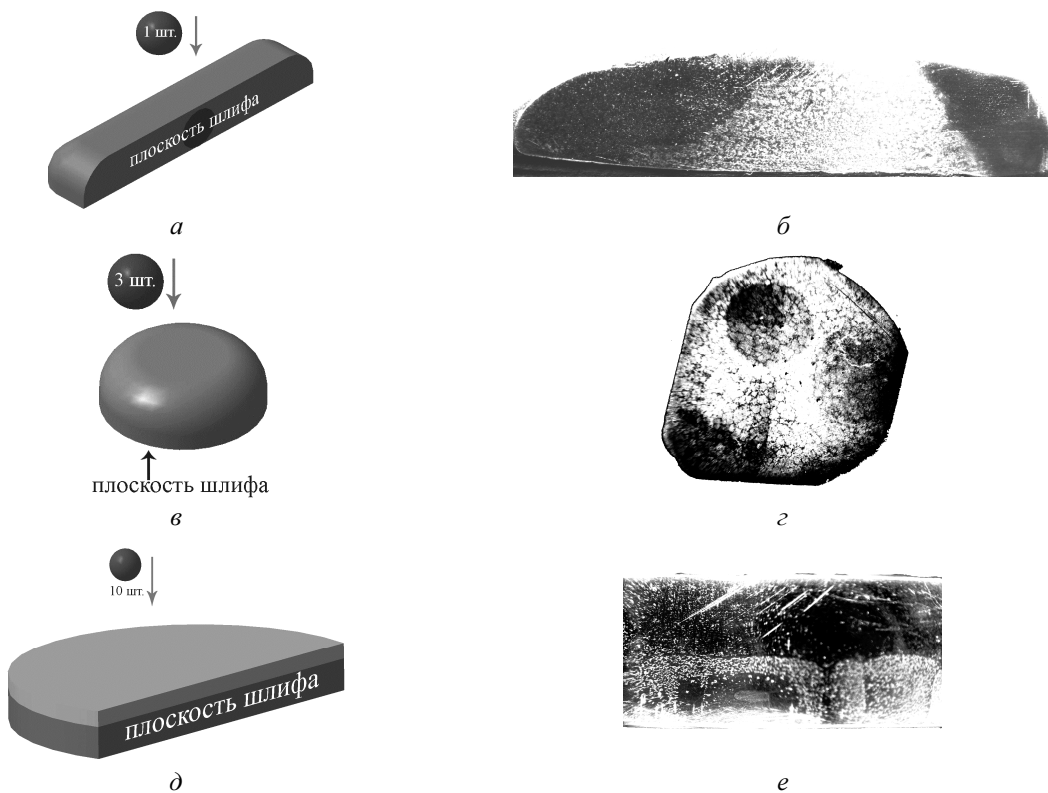


Рис. 1. Внешний вид образцов композиционного материала: а, в, д – схема расположения плоскости шлифов для образцах ЖГр2SiC-ВК8, ЖГр3SiC2-ВК8 и ЖГр3SiC-ТС10 соответственно; б, з, е – макроструктура образцов ЖГр2SiC-ВК8, ЖГр3SiC2-ВК8 и ЖГр3SiC-ТС10 соответственно

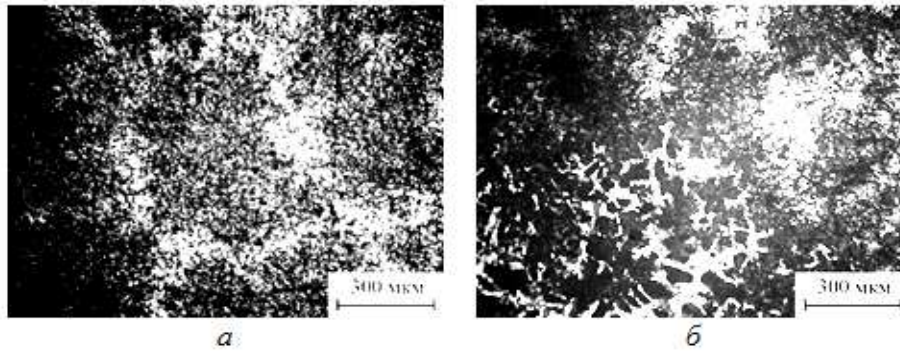


Рис. 2. Гетерогенність структури композита ЖГр3SiC2-BK8, x100:
а – «сетчатая» структура; б – место перехода твердого сплава в чугун

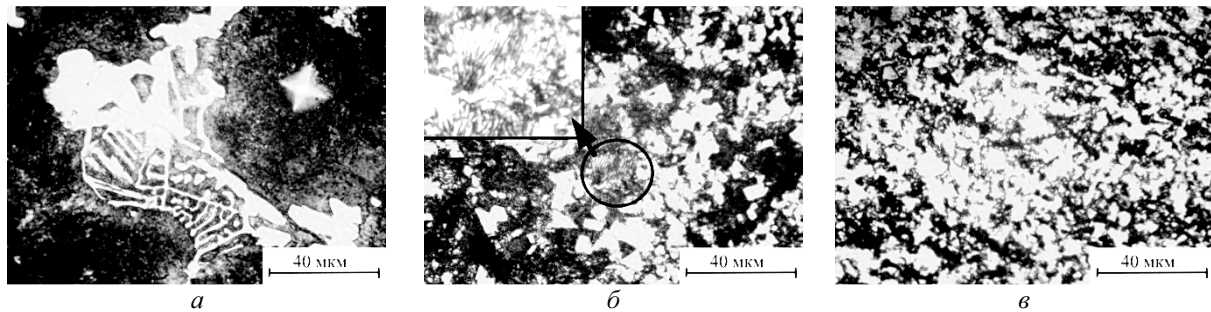


Рис. 3. Микроструктура композита ЖГр3SiC, x1000:
а – зона белого чугуна; б – переходная зона; в – включения твердого сплава

Таблица 2

Площадь, занимаемая структурными составляющими по сечению образцов, %

Сплав ЖГр2SiC-BK8 (измерение по длине образца)				
№	Расстояние, мм; тип структуры	Карбид	Матрица	Поры
1	l=15 мм - белый чугун	11,8±6,8	80,8±0,9	9,8±4,9
2	l=30 мм - твердый сплав	43,5±12,3	29,1±18,5	5,9±14,9
3	l=45 мм - белый чугун	16,4±7,4	77,9±7,9	4,7±1,8
Сплав ЖГр3SiC-TC10 (измерение по толщине образца)				
1	l=3 мм - белый чугун	14±6	86±6	-
2	l=7 мм - переходная зона	18±11	82±11	-
3	l=12 мм - твердый сплав	37±8	63±8	-

Содержание структурных составляющих, в частности карбидов, изменяется по сечению образца: максимальное содержание карбида достигается в местах внедрения твердого сплава, а минимальное – в области белого чугуна. При этом тип карбида, безусловно, должен меняться – от WC до сложного карбида железа. Соответственно со структурой изменяется и твердость: твердость чугуна равна 66...70 HRA, в переходной зоне – 66 HRA, а в месте включений твердого сплава – 70...72 HRA. При этом твердость исходного твердого сплава составляла до 88 HRA, понижение ее уровня в конечном композите также свидетельствует о произошедших процессах растворения.

Интегральная твердость, измеренная при малой нагрузке 0,5 Н, имеет сложный характер изменения. Для образцов сплава ЖГр3SiC-TC10 была измерена твердость на следующих структурных составляющих: перлитная и карбидная составляющая ледобурита; переходная структура

между чугуном и твердым сплавом (зона растворения); твердый сплав. Изменение этих значений по сечению образца приведено на рис. 4.

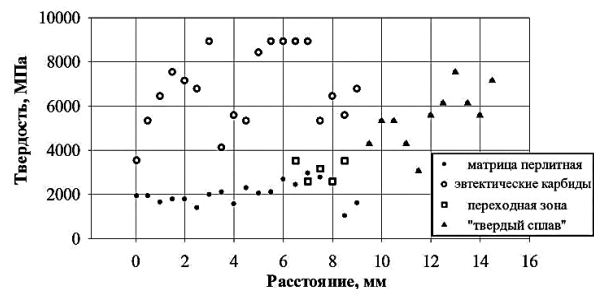


Рис. 4. Изменение твердости по сечению образца ЖГр3SiC-TC10

Максимальной твердостью, согласно полученным данным, обладают эвтектические карбиды (до 9000 МПа), минимальной – перлитная

матрица (2000 МПа). Твердость включений TC10 составляет от 8000 МПа до 3000 МПа.

Следовательно, разработанные композиты «твердый сплав-чугун» являются градиентным материалом, который обладает ярко выраженной гетерогенностью структуры и свойств. Важно также отметить, что при правильном конструировании композитов может быть точно задано количество включений твердого сплава, расстояние между ними, а за счет температуры и времени спекания – даже степень растворения в чугуновой матрице.

Выводы. Таким образом, разработаны экономичные композиционные материалы, созданные из твердосплавного лома. Показана возможность создания макроготерогенного композиционного материала «чугун - твердый сплав», который обладает градиентной структурой и свойствами. Рекомендуются использовать такой композиционный материал для изготовления изделий, подверженных высокому износу поверхности в условиях воздействия абразивных сред. С точки зрения практического применения такие композиты могут стать незаменимыми материалами для изготовления изнашивающихся изделий.

Л и т е р а т у р а

1. Sandvik Hard Materials, Sandvik's cast-in-carbide [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.miningandconstruction.sandvik.com/SANDVIK/8990/S003114.nsf/Index/4825708b004934ecc12578e1002607fb/\\$FILE/HX900_brochure_lowres.pdf](http://www.miningandconstruction.sandvik.com/SANDVIK/8990/S003114.nsf/Index/4825708b004934ecc12578e1002607fb/$FILE/HX900_brochure_lowres.pdf) (дата обращения 26.09.2014).
2. Lemster, K. Processing and microstructure of metal matrix composites prepared by pressureless Ti-activated infiltration using Fe-base and Ni-base alloys / K. Lemster, T. Graule, J. Kuebler // Materials Science and Engineering A. – 2005. – Vol. 393. – Iss. 1-2. – P. 229-238.
3. Dejan C., Rakin M., Todic A. Cast Steel-SiC composites as wear resistant materials // FME Transactions. – 2009. – Vol. 37. – P. 151-155.
4. Пашинский, В. В. Определение параметров трещиностойкости инструментальных сплавов по длине радиальной трещины / В. В. Пашинский, М. Г. Субботина // Metallurgicheskie процессы и оборудование. – 2014. – №1(35). – С. 46-53.

R e f e r e n c e s

1. Sandvik Hard Materials, Sandvik's cast-in-carbide [Online source]. – Access mode: [http://www.miningandconstruction.sandvik.com/SANDVIK/8990/S003114.nsf/Index/4825708b004934ecc12578e1002607fb/\\$FILE/HX900_brochure_lowres.pdf](http://www.miningandconstruction.sandvik.com/SANDVIK/8990/S003114.nsf/Index/4825708b004934ecc12578e1002607fb/$FILE/HX900_brochure_lowres.pdf) (access date 26-09-2014).

2. Lemster, K. Processing and microstructure of metal matrix composites prepared by pressureless Ti-activated infiltration using Fe-base and Ni-base alloys / K. Lemster, T. Graule, J. Kuebler // Materials Science and Engineering A. – 2005. – Vol. 393. – Iss. 1-2. – P. 229-238.
3. Dejan C., Rakin M., Todic A. Cast Steel-SiC composites as wear resistant materials // FME Transactions. – 2009. – Vol. 37. – P. 151-155.
4. Pashinskiy, V. V. Opredelenie parametrov treshchinostoykosti instrumental'nykh splavov po dline radial'noy treshchiny / V. V. Pashinskiy, M. G. Subbotina // Metallurgicheskie protsessy i oborudovanie. – 2014. – Iss. 1 (35). – P. 46-53.

Пашинський В. В., Субботіна М. Г. Дослідження структури та властивостей макроготерогенного композиту чавун-твердий сплав

Отриманий композит «чавун-твердий сплав» методом спікання порошків заліза, карбіду кремнію, графіту та часток твердосплавного лому. Доведено протікання часткового розчинення включень твердосплавного лому у залізі під час спікання, що призводить до отримання макроготерогенного матеріалу. Виробництво таких композитів є економічно доцільним за рахунок можливості економії твердого сплаву та можливості впливу на параметри структури. Рис. 4, Табл. 2, Дж. 4.

Ключові слова: композитний матеріал, твердий сплав, спікання, мікроструктура, гетерогенність.

Pashynsky V. V., Subbotina M. G. Structure and properties of the 'cast iron-hard alloy' cast-in-carbide

The cast iron-hard alloy cast-in-carbide was produced via sintering of Fe, Si Cans graphite powders with several pieces of hard alloy scrap. It was proved that partial dissolving of the scrap was taking place while sintering and it led to the macro-heterogeneous composite formation. The utilization of such materials might be income-generating production due to saving of high-priced hard alloys. It also make possible to control parameters of the macro- and microstructure as well as mechanical properties. Fig. 4, Tab. 2, Lit. 4.

Key words: composite material, cast-in-carbide, hard alloy, sintering, microstructure, heterogeneity.

Пашинський Володимир Вікторович – д.т.н., доцент, професор кафедри фізичного матеріалознавства, Донецький національний технічний університет (м. Красноармійськ) vvpashynsky@gmail.com

Субботіна Марія Геннадіївна – аспірант кафедри фізичного матеріалознавства, Донецький національний технічний університет (м. Красноармійськ) pbn-box@mail.ru.

Рецензент: Суворин А. В. - д.т.н., професор

Стаття подана 03.10.2014

УДК 66.096.5-932.2

МОДЕЛЮВАННЯ ДИФУЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ В РЕАКТОРІ КРЕКІНГУ АЕРОЗОЛЬНИМ НАНОКАТАЛІЗОМ

Поркуян О. В., Проказа О. І., Алахмад Алмоу К.

THE MODELING OF DIFFUSION PROCESSES IN THE REACTOR OF CRACKING BY THE AEROSOL NANOCATALYSIS

Porkuian O. V., Prokaza O. I., Alahmad Almouh K.

У роботі наведено результати теоретичних досліджень дифузійних процесів в реакторі крекінгу вакуумного газойлю з використанням технології аерозольного нанокаталізу. Показано, що ефективний коефіцієнт турбулентної дифузії для наночастинок каталізатора достатньо високий, і частинки переносяться турбулентним потоком також як і рідина, що спрощує розгляд багатофазної системи.

Ключові слова: каталітичний крекінг, аерозольний нанокаталіз, каталізатор, дифузія, тверда фаза, моделювання.

Вступ. Автоматизація процесів каталітичного крекінгу вакуумного газойлю з використанням технології аерозольного нанокаталізу потребує створення адекватних математичних моделей, що дозволяють застосовувати сучасні методи оптимального керування. Реактор крекінгу за технологією аерозольного каталізу, що розглядається в даній роботі, можна віднести до апаратів з віброзрідженим шаром. Особливістю таких апаратів, як і реакторів з механічним перемішуванням, барботажних апаратів та реакторів із псевдозрідженим шаром, являється стохастичний характер руху дискретної фази в об'ємі апарату і інтенсивні флуктуації різних типів [1]. Розвиток методів розрахунку та математичного моделювання таких процесів може бути використано для вибору оптимального режиму їх роботи, побудови автоматичних систем управління та обчислення оптимальних налаштувань регуляторів.

Виклад основного матеріалу. В даний час каталітичний крекінг є найбільш перспективним і важливим серед процесів переробки нафти. Здійснення каталітичного крекінгу за технологією аерозольного нанокаталізу з віброзрідженим шаром є перспективним напрямком розвитку нафтопереробних виробництв. В реакторах каталітичного крекінгу за технологією аерозольного нанокаталізу каталітично активний матеріал піддається безперервній механохімактивації *in situ*

шляхом примусових механічних коливань інертного диспергуючого матеріалу - скляних кульок розміром 0,8 - 1,2 мм. Відбувається постійне подрібнення скоагульованих частинок каталізатора до нанорозмірів (10^{-8} - 10^{-10} м) та підтримання їх високої активності протягом необмеженого часу [2]. Причому реактор віброзрідженого шару дозволяє регулювати частоту імпульсів механохімактивації (МХА) поверхні частинок.

За чисельними дослідженнями встановлено, що варіюванням частоти механохімактивації можливо змінювати характеристики процесу каталітичного крекінгу, у тому числі швидкість процесу та механізм хімічних перетворень, що в принципі дозволяє підвищувати селективність цільових реакцій за рахунок зміни процесів енергетичних обмінів та силових взаємодій на мікрорівні. По суті, гідромеханічні процеси у віброзрідженому шарі певною мірою визначають ефективність хіміко-технологічного процесу в цілому [3]. Тому необхідно розглянути ці процеси з метою побудови фізико-математичної моделі, придатної для розробки систем автоматизації.

Враховуючи, що фізичні процеси у віброзрідженому шарі аналогічні процесам, що мають місце у системах з псевдозрідженим шаром, будемо для моделювання застосовувати методи, запропоновані в роботі [4].

Рух часток каталізатору можна розглядати на трьох рівнях:

- Мікрорівень. Цей рівень характеризується флуктуаціями, масштаб яких порівняний з розмірами окремих частинок, при цьому рух окремих частинок в таких умовах носить характер мікроколивань без якого-небудь просторового трансферу енергії.

- Середній рівень. Флуктуації на цьому рівні зв'язані з рухом частинок певними групами, всередині яких рух частинок корельовано.

- Макрорівень. Процеси переміщення та змішування носять характер флуктацій, які зв'язані з

порушенням статистично однорідної структури шару при виникненні коливань шару як цілого.

Враховуючи, що віброзріджений шар представляє собою багатофазну систему, то для описання змішування фаз цього шару в реакторі аерозольного нанокаталізу внаслідок хаотичного руху частинок можуть бути використані положення добре опрацьованої теорії дифузійних процесів [5]. Аналогія процесів змішування частинок твердої фази з дифузійними процесами переносу може бути, як зазначено в [4], установлена деякими шляхами. Будемо розглядати хаотичний рух частинок каталізатора як аналог руху броунівських частинок, тоді, в відповідності з класичними методами, можна увести коефіцієнт дифузії твердої фази, пропорційний швидкості руху частинок та довжині їх вільного пробігу. Змішування твердої фази віброзрідженого шару можна розглядати як процес типу турбулентного змішування рідини. Це дозволяє визначити ефективний коефіцієнт дифузії наночастинок каталізатору з позиції теорії турбулентного переносу як величину, пропорційну середньоквадратичному значенню пульсаційної компоненти швидкості руху твердої фази та довжині змішування. За своїми ознаками випадкові процеси руху частинок у віброзрідженому шарі можна вважати марковськими, тоді дифузійне описання змішування твердої фази слідує з рівнянь Колмогорова, які описують ймовірні характеристики марковських випадкових процесів.

Більшість методів визначення ефективних коефіцієнтів дифузії твердої фази засновано на зіставленні точних рішень дифузійного рівняння при відповідних граничних умовах з експериментальними вимірюваннями розподілення концентрації як-небудь помічених частинок в просторі та часі. В результаті зіставлення точних рішень дифузійного рівняння та експериментальних кривих, як правило, вдається знайти такі значення коефіцієнта дифузії, які входять в точні рішення, при цьому різниця теоретичних та експериментальних даних є суттєвою.

При визначенні ефективних коефіцієнтів дифузії по вимірюванням розподілень концентрації помічених частинок вимірюється загальний потік помічених частинок, який складається з конвективної та дифузійної частин. Таким чином, для визначення ефективного коефіцієнта дифузії необхідно знати розподілення циркуляційних швидкостей переносу твердої фази у віброзрідженому шарі. Ці швидкості не завжди відомі. Знаючи траєкторії руху окремих частинок у просторі шару, можна визначити ефективний коефіцієнт дифузії безпосередньо зі співвідношення Ейнштейна для дисперсії координат та часу без використання у явному вигляді рішень рівнянь дифузії.

Для того, щоби отримати рівняння ефективної дифузії твердої фази, можна виходити з різноманітних моделей руху твердої фази. Найбільш

близьким до реальної картини руху є розгляд змішування твердої фази як аналога великомасштабної турбулентної течії, при котрому окремі групи частинок рухаються без втрати індивідуальності на протязі деякого шляху змішування [4]. В цьому випадку, з рядом допущень, виявляється можливим отримати для опису процесу переносу у твердій фазі диференціальне рівняння, постійні коефіцієнти якого можна ототожнити з ефективними коефіцієнтами дифузії.

Нехай в твердій фазі віброзрідженого шару присутня певна кількість помічених частинок з просторово-часовим розподіленням $\xi(r, \tau)$. Змінення кількості таких частинок в деякому об'ємі шару може відбуватися тільки за рахунок переносу частинок зі швидкостями руху v твердої фази:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \int_{(V)} \xi dV = \oint_{(S)} -\xi v df = - \int_{(V)} (\xi v) dV. \quad (1)$$

Умова довільності об'єму інтегрування в (1) призводить до рівняння нерозривності для потоку помічених частинок:

$$\frac{\partial \xi}{\partial \tau} + \text{div}(\xi v) = 0. \quad (2)$$

Локальне значення швидкості руху твердої фази віброзрідженого шару можна представити в вигляді суми швидкості упорядкованого циркуляційного руху $\langle v \rangle$ та пульсаційної складової v' , яка виникає у результаті локальних флуктацій аеродинамічних сил та безладних змін структури потоку:

$$v = \langle v \rangle + v'. \quad (3)$$

Аналогічне співвідношення може бути записано й для концентрації ξ помічених частинок:

$$\xi = \langle \xi \rangle + \xi'. \quad (4)$$

Після підстановки (3) и (4) у (2) та усереднення може бути отримано рівняння вигляду:

$$\frac{\partial \langle \xi \rangle}{\partial \tau} + \text{div} \langle \xi \rangle \langle v \rangle = - \text{div} \langle \xi' v' \rangle. \quad (5)$$

Для того, щоби отримати рівняння (5) при проведенні усереднення, необхідно використати умови Рейнольдса:

$$\langle \langle \xi \rangle + \xi' \rangle \langle \langle v \rangle + v' \rangle = \langle \xi \rangle \langle v \rangle + \langle \xi' v' \rangle. \quad (6)$$

Виконання умови Рейнольдса визначається можливістю вибору інтервалу усереднення проміжного між періодами пульсаційного та усередненого рухів. Розрив між характерними частотами циркуляційного (0-0,1 Гц) та пульсаційного (0,5-15 Гц) руху твердої фази

достатньо великий, і виконання умови (6) може бути забезпечено.

Щоб придати рівнянню (5) форму дифузійного рівняння, необхідно виключити пульсаційну складову швидкості з правої частини рівняння. Для цього можна припустити, що компоненти густини пульсаційного потоку помічених частинок лінійно зв'язані з градієнтом середньої концентрації:

$$\langle \xi' v_i' \rangle = -D_{i,j} \frac{\partial \langle \xi \rangle}{\partial x_j}. \quad (7)$$

Це співвідношення грає таку ж роль, що й перший закон Фіка в молекулярній дифузії, і представляє собою гіпотезу, причому її застосовність для віброзрідженого шару повинна бути підтверджена експериментально. Підставляючи (7) у (5):

$$\frac{\partial \langle \xi \rangle}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial x_i} \langle \xi \rangle v_i = \frac{\partial}{\partial x_i} D_{ij} \frac{\partial \langle \xi \rangle}{\partial x_j}. \quad (8)$$

В рівняннях (7) та (8) пропонується сумування за індексом, що повторюється.

Компоненти тензора D_{ij} (ефективні коефіцієнти дифузії) є функціями координат та часу. Таким чином, при строго дифузійному описанні перемішування твердої фази необхідно завдання тензора поля D_{ij} у всьому просторі шару. Така задача важко виконується, тому необхідні деякі розумні спрощення. Віброзріджений шар при встановленому режимі може бути розглянутий як статистично стаціонарна система, статистичні середні якої не змінюються в часі. Для статично стаціонарного шару тензор ефективних коефіцієнтів дифузії D_{ij} не залежить від часу. Ще одним спрощенням є припущення щодо аксіальної статистичної однорідності шару, в відповідності з яким статистичні характеристики не змінюються при зсуві початку системи координат вздовж осі симетрії шару. Анізотропія статистичних характеристик віброзрідженого шару визначається динамічною нерівноцінністю радіального та аксіального напрямків. Аксіальний напрямок співпадає з напрямком середнього вектору гідродинамічних сил. Ця обставина дозволяє припустити, що в циліндричній системі координат осі координат є головними осями тензора ефективних коефіцієнтів дифузії. В цьому випадку в тензорі D_{ij} відмінним від нуля будуть тільки діагональні компоненти D_{ii} . Обмежившись розглядом осесиметричних дифузійних задач у віброзрідженому шарі з аксіальною симетрією, можна виключити з рівняння (8) кутову координату, бо в будь-якій меридіональній площині картини руху твердої фази будуть статистично однакові. Таким чином, рівняння (8) прийме вигляд:

$$\frac{\partial \langle \xi \rangle}{\partial \tau} + \text{div}(\langle \xi \rangle \langle v \rangle) = D_{zz} \frac{\partial^2 \langle \xi \rangle}{\partial z^2} + D_{rr} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \langle \xi \rangle}{\partial r} \right). \quad (9)$$

Із проведеного аналізу випливає, що циліндрична система координат для рівняння ефективної дифузії твердої фази віброзрідженого шару має особливе значення, бо її осі співпадають з головними осями тензора ефективних коефіцієнтів дифузії, що дозволяє використовувати в рівняннях тільки два коефіцієнта: D_{zz} та D_{rr} .

Застосування дифузійного рівняння вигляду (9) для описання процесів змішування в твердій фазі віброзрідженого шару призводить до характерного для дифузійного приближення парадоксу – нескінченності миттєвої швидкості руху частинок. Це є наслідком того, що у дифузійному описанні траєкторія руху одиночної частинки трактується як марківська функція, що не диференціюється. По фізичному змісту це відповідає ігноруванню інерційних властивостей частинки.

Щоб врахувати інерційність, можна записати рівняння (9) у вигляді [6,7]

$$-\rho_k \langle \bar{v}_k' M_k' \rangle = \rho_k \Psi \langle \bar{v}_k' \otimes \bar{v}_k' \rangle k / \varepsilon \text{grad} \langle M_k \rangle, \quad (10)$$

де M_k – масова концентрація;

\bar{v}_k – абсолютна швидкість твердої фази;

ρ, ρ_k – густини несучої і твердої фази,

k/ε – період турбулентної пульсації (відношення кінетичної енергії до швидкості її дисипації);

Ψ – фактор, який відображає інерційність частинок, що залежить від масштабу турбулентності (розміру вихору) $L = k^{3/2} / \varepsilon$; турбулентного числа Рейнольда $Re_t = \rho \sqrt{k} d_k / \mu$ та розміру часток.

Згідно гіпотези Прандтля-Колмогорова [7] вираз (10) може бути представлено в індексному вигляді:

$$-\langle M_k' \bar{v}_{k,i}' \rangle = \Psi C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \frac{\partial \langle M_k \rangle}{\partial x_j}. \quad (11)$$

Турбулентний дифузійний потік може бути виражений як:

$$-\langle M_k' v_{k,i}' \rangle = S_c C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \frac{\partial \langle M_k \rangle}{\partial x_j} = D_t \frac{\partial \langle M \rangle}{\partial x_j}, \quad (12)$$

де D_t – коефіцієнт турбулентної дифузії рідкої фази;

S_c – турбулентне число Шмідта.

Порівнюючи (11) з (12), визначаємо коефіцієнт турбулентної дифузії твердої фази:

$$D_{kt} = D_t \frac{\Psi}{S_c}. \quad (13)$$

Цей коефіцієнт залежить від поля турбулентності, тобто змінюється від точки до

точки. З урахуванням турбулентності рівняння збереження маси дисперсного середовища після осереднення за Рейнольдом, рівняння дифузії набуває вигляду і може бути записано як:

$$\frac{\partial \rho_\kappa \langle M_\kappa \rangle}{\partial t} + \text{div}(\rho_\kappa \langle M_\kappa \rangle \langle \vec{v}_\kappa \rangle) = -\text{div}(\rho_\kappa \psi \langle \vec{v}_e' \vec{v}_\kappa' \rangle \delta)(\Delta \langle M_\kappa \rangle), \quad (14)$$

де δ – період турбулентної пульсації, який залежить від відношення турбулентної кінетичної енергії до швидкості її дисипації – k/ε .

Якщо розглядати часові інтервали, значно більші за час кореляції, то зміщення частинок можна вважати некорельованими і, тим самим, по закінченні проміжків часу, більших за час кореляції, ці величини будуть статистично незалежними. Таким чином, за цих умов випадкова послідовність зміщень поміченої частинки буде являться марківською. Дифузійне наближення застосовуємо для описання змішування у віброзрідженому шарі тільки при умові, що $\tau \gg \tau_r^*$. Узагальнення дифузійного наближення на випадок обмеженої миттєвої швидкості частинки (коли $\tau \approx \tau_r^*$) може бути проведено або шляхом введення в дифузійне рівняння кінцевих різностей, або шляхом припущення, що марківською функцією є тільки шестивимірна функція $\{R(R_0, \tau), v(R_0, \tau)\}$, що відповідає використанню гіперболічного рівняння дифузії. Для того, щоб отримати таке рівняння, необхідно замість співвідношення (9) використати:

$$\langle \xi' v_i' \rangle = -D_{ij}^* \frac{\partial \langle \xi \rangle}{\partial x_j} - \tau^* \cdot \frac{\partial}{\partial \tau} \langle \xi' v_i' \rangle. \quad (15)$$

Підставляючи (15) в (5), після деяких перетворень можна отримати гіперболічне рівняння дифузії твердої фази віброзрідженого шару:

$$\frac{\partial \langle \xi \rangle}{\partial \tau} + \tau^* \cdot \frac{\partial^2 \langle \xi \rangle}{\partial \tau^2} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\langle \xi \rangle \langle v_i \rangle) = \frac{\partial}{\partial x_i} \cdot D_{ij}^* \frac{\partial \langle \xi \rangle}{\partial x_j}. \quad (16)$$

За умови, коли дифузійні властивості віброзрідженого шару можуть бути описані тільки двома коефіцієнтами дифузії, будемо мати:

$$\frac{\partial \langle \xi \rangle}{\partial \tau} + \tau^* \cdot \frac{\partial^2 \langle \xi \rangle}{\partial \tau^2} + \text{div}(\langle \xi \rangle \langle v \rangle) = D_{zz}^* \frac{\partial^2 \langle \xi \rangle}{\partial z^2} + D_{rr} \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} (r \cdot \frac{\partial \langle \xi \rangle}{\partial r}). \quad (17)$$

Повний опис руху твердої фази у віброзрідженому шару повинний складатись з системи, в яку входить рівняння (9) або (17) та рівняння, яке визначає середню швидкість $\langle v \rangle$ циркуляції твердої фази. В літературі [5] зустрічаються спроби використати одновимірне

чисто дифузійне рівняння ($\langle v \rangle = 0, D_{rr} = 0$) для визначення ефективних коефіцієнтів дифузії твердої фази. В цьому випадку потік вигляду:

$$q_m = \langle v \rangle \langle \xi \rangle - D \cdot \text{grad} \langle \xi \rangle; \quad (18)$$

замінюється потоком:

$$q_m = -D' \cdot \text{grad} \langle \xi \rangle. \quad (19)$$

Очевидно, що при визначенні ефективних коефіцієнтів дифузії відповідно до (19) для одного й того ж віброзрідженого шару чисельне значення ефективного коефіцієнту дифузії D' буде більше чисельного значення ефективного коефіцієнта D , визначеного відповідно з (18).

Маючи в своєму розпорядженні траєкторії руху помічених частинок у віброзрідженому шарі, можна безпосередньо розрахувати величину ефективних коефіцієнтів дифузії із співвідношень:

$$v_z^2(\tau) = \langle [z \cdot (\tau) - \langle z \cdot (\tau) \rangle]^2 \rangle \cong 2D_{zz} \cdot \tau; \\ v_r^2(\tau) = \langle [r \cdot (\tau) - \langle r \cdot (\tau) \rangle]^2 \rangle \cong 2D_{rr} \cdot \tau. \quad (20)$$

Як показує аналіз експериментальних даних за полідисперсними шарами, чисельні значення ефективних коефіцієнтів дифузії для частинок різних фракцій при кожному режимі віброзрідження співпадають у межах похибок експериментальної методики. Це може бути пояснено виходячи з моделі руху твердої фази у віброзрідженому шарі, згідно з якою ефективні коефіцієнти дифузії визначаються турбулентним змішуванням груп частинок, до складу яких входять частинки усіх фракцій. За аналогом зі статичною гідромеханікою рідини для ефективних коефіцієнтів дифузії можна увести співвідношення:

$$D_{zz} \approx \langle v_z' \rangle l_z; \\ D_{rr} \approx \langle v_r' \rangle l_r, \quad (21)$$

де $\langle v_z' \rangle$ та $\langle v_r' \rangle$ - середні значення пульсаційних складових компонент швидкості руху твердої фази, l_r та l_z - довжини аксіального та радіального шляхів змішування. При використуванні співвідношень (21) виникають труднощі зі знаходженням довжин шляхів змішування, так як ці величини не є первинними, а визначаються іншими статичними характеристиками. Більш зручним для експериментальної перевірки та кількісної оцінки ефективних коефіцієнтів дифузії є співвідношення, яке зв'язує ефективний коефіцієнт дифузії D_{ij} та час кореляції τ_i^* :

$$D_{ii} \approx \frac{1}{2} \langle v_i'^2 \rangle \cdot \tau_i^*, \text{ де } i = z, r. \quad (22)$$

Висновки. Для описання змішування фаз віброзрідженого шару в реакторі аерозольного

нанокаталізу внаслідок хаотичного руху частинок була використана теорія дифузійних процесів. Результати чисельних розрахунків показують, що ефективний коефіцієнт турбулентної дифузії для наночастинок каталізатора достатньо високий, і частинки переносяться турбулентним потоком також, як і рідина, що спрощує розгляд багатозафазної системи. Теоретичні результати можуть бути використані для описання рівнянь тепло- та масоперенесення при розробці математичної моделі реактору аерозольного нанокаталізу.

Література

1. Стенцель Й. І. Математичне моделювання хімічних процесів на основі теорії реологічних переходів / Й. І. Стенцель // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2007. – № 5 (111), Ч.2. – С. 91-96.
2. Гликин М. А. Аэрозольный катализ / М. А. Гликин // Теоретические основы химической технологии. – 1996. – Т. 30, № 4. – С. 430-434.
3. Исследование аэрозольного нанокатализа в виброоживленном слое / И. М. Гликina, В. С. Новицкий, Н. Ф. Тюпало, М. А. Гликин // Хімічна промисловість України. – 2003. – № 3. – С. 24-29.
4. Таганов И. Н. Моделирование процессов массо- и энергопереноса / И. Н. Таганов. – Л.: Химия, 1979. – 203 с.
5. Соу С. Гидродинамика многофазных систем. – М.: Мир, 1971 – 536 с.
6. Dueck J. Mathematical model and numerical calculations of hydrocyclone / J. Dueck, O. Matvienko, Th. Neesse // Proc. Of Int. Congress for Particle Technology PARTEC 2001, Nuremberg, Germany, 27–29 March 2001. – Nuremberg, 2001. – 218 p.
7. Matvienko O. Numerische Simulation der Stromungen in einem Hydrozyklon / O. Matvienko, J. Dueck, Th. Neesse // Gesellschaft fur Angewandte Mathematik und Mechanik, Annual meeting, Bremen, 6–9 April 1998. – Bremen, 1998 – 128 p.

References

1. Stencil' J. I. Matematichne modeljuvannja himichnih procesiv na osnovi teorii reologichnih perehodiv / J. I. Stencil' // Visnik Shidnoukraïns'kogo nacional'nogo universitetu imeni Volodimira Dalja. – 2007. – № 5 (111), Ch.2. – S. 91-96.
2. Glikin M. A. Ajerazol'nyj kataliz / M. A. Glikin // Teoreticheskie osnovy himicheskoi tehnologii. – 1996. – Т. 30, № 4. – S. 430-434.
3. Issledovanie ajerazol'nogo nanokataliza v vibroozhizhennom sloe / I. M. Glikina, V. S. Novickij, N. F. Tjupalo, M. A. Glikin // Himichna promislivost' Ukraini. – 2003. – № 3. – S. 24-29.
4. Taganov I. N. Modelirovanie processov masso- i jenergoperenosy / I. N. Taganov. – L.: Himija, 1979. – 203 s.
5. Sou S. Gidrodinamika mnogofaznyh sistem. – М.: Мир, 1971 – 536 s.

6. Dueck J. Mathematical model and numerical calculations of hydrocyclone / J. Dueck, O. Matvienko, Th. Neesse // Proc. Of Int. Congress for Particle Technology PARTEC 2001, Nuremberg, Germany, 27–29 March 2001. – Nuremberg, 2001. – 218 p.
7. Matvienko O. Numerische Simulation der Stromungen in einem Hydrozyklon / O. Matvienko, J. Dueck, Th. Neesse // Gesellschaft fur Angewandte Mathematik und Mechanik, Annual meeting, Bremen, 6–9 April 1998. – Bremen, 1998 – 128 p.

Поркуян О. В., Проказа Е. И., Кутайба А. А. Моделирование диффузионных процессов в реакторе крекинга аэрозольным нанокатализом

В работе приведены результаты теоретических исследований диффузионных процессов в реакторе крекинга вакуумного газойля с использованием технологии аэрозольного нанокатализа. Показано, что эффективный коэффициент турбулентной диффузии для наночастиц катализатора достаточно высокий, и частицы переносятся турбулентным потоком также как и жидкость, что упрощает рассмотрение многофазной системы.

Ключевые слова: каталитический крекинг, аэрозольный нанокатализ, катализатор, диффузия, твердая фаза, моделирование.

Porkuyan O. V., Prokaza O. I., Kutaiba A. A. The modeling of diffusion processes in the reactor of cracking by the aerosol nanocatalysis

The results of theoretical researches of diffusion processes in the reactor of cracking of vacuum gas oil using the technology of aerosol nanocatalysis are given in the work. It is shown that the effective coefficient of turbulent diffusion for the catalyst nanoparticles is high enough, and the particles are carried by turbulent flow as well as liquid, that simplifies the consideration of the multiphase system.

Keywords: catalytic cracking, aerosol nanocatalysis, catalyst, diffusion, solid phase, modeling.

Поркуян Ольга Вікторівна – д.т.н., професор, директор, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк) OLGA.PORKUIAN@gmail.com

Проказа Олена Іванівна – к.т.н., доцент кафедри комп'ютерно-інтегрованих систем управління, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк) kafKISU.Elena@gmail.com

Алахмад Алмоу Кутайба – аспірант кафедри комп'ютерно-інтегрованих систем управління, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк) OLGA.PORKUIAN@gmail.com

Рецензент: Соколов В. І. - д.т.н., професор

Стаття подана 14.10.2014

УДК 66.02.539.215.9:621.929

К ВОПРОСУ ОРГАНИЗАЦИИ РЕЦИРКУЛЯЦИИ КАТАЛИЗАТОРА ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ХИМИЧЕСКИХ ГАЗОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ

Ревенко С. А., Архипов А. Г., Багринцев И. И., Карпюк Л. В., Галабурда Н. И.

TO THE ORGANIZATION OF RECYCLING OF THE CATALYST DURING CHEMICAL GAS PHASE PROCESS

Revenko S. A., Arhipov A. G., Bagrintsev I. I., Karpyuk L. V., Galaburda N. I.

В статье рассмотрены основные недостатки использования всасывающей системы пневмотранспорта при организации рециркуляции пылевидного катализатора при проведении химических газофазных процессов. На примере глубокого окисления уксусной кислоты кислородом воздуха в условиях аэрозольного катализа показана целесообразность использования в данном случае напорной системы.

Ключевые слова: катализ, рециркуляция, псевдооживление, окисление, аэрозольный катализатор, газофазные процессы.

Введение. Для осуществления химических газофазных процессов используют реакторы с движущимся потоком пылевидного катализатора. Однако в такой форме катализатор склонен к комкованию, что снижает его активность. Для предотвращения комкования катализатора реактор заполняют инертным сыпучим материалом (стеклянными шариками или кварцевым песком), который находится в псевдооживленном состоянии в аппарате, в который снизу вводят, а сверху выводят мелкодисперсный катализатор [1].

Изложение основного материала. Пылевидный катализатор после реактора отделяется от реакционных газов и снова направляется в реактор. Но поскольку давление в нижней части реактора значительно выше, чем в аппаратах системы улавливания, то для организации его рециркуляции используют пневматические питатели, где этот перепад давления удается преодолеть за счет подачи в питатель дополнительного сжатого газа, который затем вместе с катализатором поступает в реактор. Таким образом организуется всасывающая система рецикла катализатора [2].

Такой способ организации рецикла приводит к увеличению расхода газа, поступающего в реактор, который, как показывает опыт работы таких установок, в 1,5-2 раза превышает его затраты, необходимые для оптимального ведения процесса в

аппаратах с кипящим слоем. Вследствие этого увеличивается скорость движения парогазовых потоков через реактор, в результате чего нарушается однородность псевдооживления инерта, сокращается время пребывания реагентов в реакционной зоне и, как следствие, снижается степень их химических превращений. Увеличенный расход газа, проходящего через реактор, требует, кроме того, дополнительного расхода энергии на его нагревание до температуры ведения процесса.

Учитывая это, предложен способ организации рецикла пылевидного катализатора при проведении аэрозольного катализа без увеличения расхода газа, проходящего через реактор. Он заключается в том, что улавливание катализатора и организация его рециркуляции в технологической схеме процесса осуществляется под давлением большим, чем давление в реакторе в месте ввода в него пылевидного катализатора. Схема установки с использованием предложенного технического решения представлена на рис. 1.

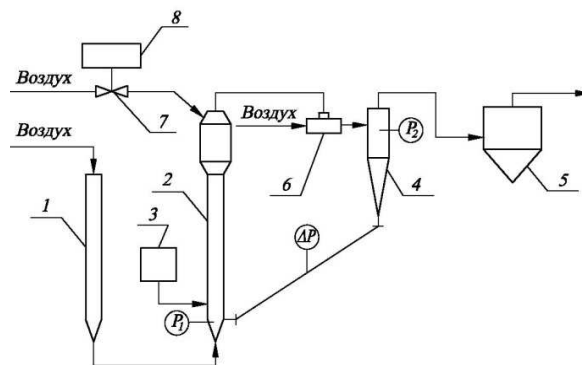


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

- 1 – воздухоподогреватель; 2 – реактор; 3 – дозатор окисляемого вещества; 4 – циклон; 5 – фильтр;
- 6 – эжектор; 7 – электромагнитный клапан;
- 8 – генератор частоты импульсов

Повышение давления в системе улавливания катализатора достигается за счет использования эжектора, установленного на линии выхода запыленных реакционных газов после реактора, и подачи дополнительно в его сопло сжатого воздуха или уже очищенных сжатых реакционных газов. Расход газов принимают таким, чтобы выполнялось условие

$$P_2 \geq P_1 = \Delta P,$$

где P_1 – давление в реакторе в месте ввода пылевидного катализатора;

P_2 – давление в циклоне;

ΔP – сопротивление линии рецикла.

В этих условиях запыленные реакционные газы, выходящие из верхней части реактора, смешиваются в эжекторе с газом, подаваемым в его сопло, и поступают в циклон. Отсюда основная часть этой смеси направляется на очистку и дальнейшую переработку. Часть же газового потока из циклона движется в нижнюю часть реактора, транспортируя уловленный катализатор. Таким образом организуется напорная система пневмотранспорта пылевидного катализатора, благодаря чему осуществляется его надежная рециркуляция в технологическом процессе.

Экспериментально установлено, что расход газа, возвращаемого в реактор с катализатором, составляет до 10% расхода газа, используемого для псевдооживления инертного сыпучего материала, и поэтому практически не влияет на гидродинамику в реакторе, а, следовательно, и на процесс взаимодействия реагентов.

Предложенное техническое решение было проверено в процессе окисления 80%-го водного раствора уксусной кислоты кислородом воздуха в реакторе проточного типа [3] с внутренним диаметром 0,05 м и высотой 1 м. В качестве инертного материала использовались стеклянные шарики диаметром 1,0-1,5 мм, а катализатором служил оксид железа Fe_2O_3 дисперсностью не более 10мкм. Расход катализатора составлял 20 г/час. Процесс глубокого окисления проводился при температуре $600 \pm 20^\circ C$. Степень окисления уксусной кислоты определялась путем аналитического контроля отходящих газов.

Результаты исследований. Результаты экспериментов представлены в таблице и на рис. 2, где для лучшей демонстрации эффективности использования предложенного технического решения приведены сравнительные данные с использованием всасывающей системы рецикла катализатора [2].

Таблица
Окисление 80% водного раствора уксусной кислоты в присутствии катализатора Fe_2O_3 при $600^\circ C$

№ п/п	Тип системы рецикла катализатора	Потери газа		Количество газа, возвращаемого в реактор с катализатором, $nm^3/час$	Количество газа, поступающего в реактор, $nm^3/час$	Расход сырья, г/час	Степень окисления, %
		На псевдооживление	На эжекцию				
1	напорная	2,93	5,1	0,18	3,11	65,3	100
2	напорная	2,93	5,1	0,18	3,11	72,8	100
3	напорная	2,93	5,1	0,18	3,11	81,5	100
4	напорная	2,93	5,1	0,18	3,11	95,6	100
5	напорная	2,93	5,1	0,18	3,11	105,6	100
6	напорная	2,93	5,1	0,18	3,11	117,2	100
7	напорная	2,93	5,1	0,18	3,11	126,1	100
8	напорная	2,93	5,1	0,18	3,11	133,3	100
9	напорная	2,93	5,1	0,18	3,11	162,1	100
10	напорная	2,93	5,1	0,18	3,11	188,6	98,4
11	напорная	2,93	5,1	0,18	3,11	310,2	95,2
12	напорная	2,93	5,1	0,18	3,11	408,7	94,7
13	напорная	2,93	5,1	0,18	3,11	550,1	80,0
14	напорная	2,93	5,1	0,18	3,11	600,0	86,2
15	всасывающая	0,2	5,1	0	5,3	64,2	100
16	всасывающая	0,2	5,1	0	5,3	75,1	100
17	всасывающая	0,2	5,1	0	5,3	88,4	100
18	всасывающая	0,2	5,1	0	5,3	95,9	100
19	всасывающая	0,2	5,1	0	5,3	116,6	100
20	всасывающая	0,2	5,1	0	5,3	122,0	100
21	всасывающая	0,2	5,1	0	5,3	162,7	92,3
22	всасывающая	0,2	5,1	0	5,3	354,0	81,0
23	всасывающая	0,2	5,1	0	5,3	471,4	70,5
24	всасывающая	0,2	5,1	0	5,3	492,1	72,5

Примечание. В таблице приведены средние значения контролируемых параметров.

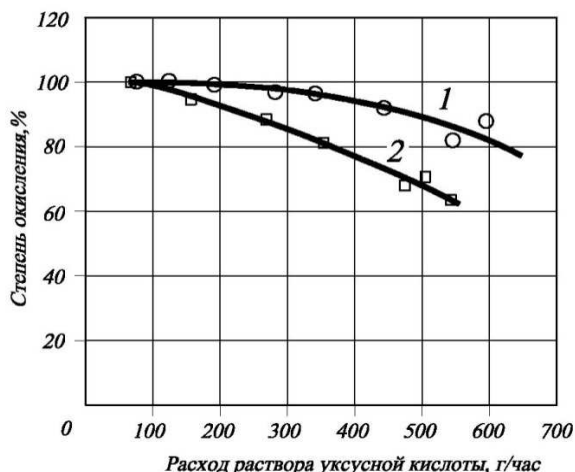


Рис. 2. Зависимость степени окисления 80% водного раствора уксусной кислоты от его расхода при использовании:

- 1 – напорной системы рецикла катализатора;
2 – всасывающей системы рецикла катализатора

Выводы. Таким образом, использование напорной системы рецикла катализатора при проведении газофазных процессов в условиях аэрозольного катализа позволяет снизить в 1,7 раза расход воздуха, поступающего в реактор с пылевидным катализатором, а следовательно снизить затраты энергии на его нагревание до температуры ведения процесса. Кроме того, это способствует организации устойчивого псевдооживления инерта в реакторе и рационального скоростного режима движения реагентов, что позволило в 1,3 раза повысить производительность реактора при 100%-ном окислении уксусной кислоты.

Литература

1. Гликин М. А. Аэрозольный катализ // Теоретические основы химической технологии. – 1996. – Т. 30, – № 4. – С. 430-434.
2. Аэрозольный катализ. Возможности, проблемы, решения / М. А. Гликин, Д. А. Кутакова, Е. М. Принь, Е. В. Фурсов // Химическая промышленность. - 1999. - № 3. – С. 15 -21.
3. К вопросу интенсификации химических газофазных процессов. / С. А. Ревенко, И. И. Багринцев, В. Г. Табунщиков, Л. В. Карпюк // Вісник СХУ ім. В. Даля. – 2013. – № 14 (203). – С. 84.

References

1. Glikin M. A. Ajerazol'nyj kataliz // Teoreticheskie osnovy himicheskoi tehnologii. – 1996. – Т. 30, – № 4. – С. 430-434.
2. Ajerazol'nyj kataliz. Vozmozhnosti, problemy, reshenija / M. A. Glikin, D. A. Kutakova, E. M. Prin', E. V. Fursov // Himicheskaja promyshlennost'. – 1999. – № 3. – С. 15 -21.
3. К вопросу интенсификации химических газофазных процессов. / S. A. Revenko, I. I. Bagrincev, V. G. Tabunshnikov, L. V. Karpjuk // Visnik SNU im. V. Dalja. – 2013. – № 14 (203). – С. 84.

Ревенко С. А., Архипов О. Г., Багринцев І. І., Карпюк Л. В., Галабурда Н. І. До питання організації рециркуляції катализатора при проведенні хімічних газофазних процесів

У статті розглянуті основні недоліки використання всмоктувочої системи пневмотранспорту при організації рециркуляції пилоподібного катализатора при проведенні хімічних газофазних процесів.

На прикладі глибокого окислення оцтової кислоти киснем повітря в умовах аерозольного каталізу показана доцільність використання в даному випадку напірної системи, особливість якої полягає в тім, що вловлювання катализатора і організація його рециркуляції в технологічній схемі процесу здійснюється під тиском більшим, ніж тиск у реакторі в місці введення в нього пилоподібного катализатора.

Ключові слова: катализ, рециркуляція, псевдооживлення, окислення, аерозольний катализатор, газофазні процеси.

Revenko S. A., Arhipov A. G., Bagrintsev I. I., Karpyuk L. V., Galaburda N. I. To the organization of recycling of the catalyst during chemical gas phase process

The article describes the main disadvantages of using pneumatic suction system in the organization of recycling pulverized catalyst in chemical gas-phase processes.

The necessity of using in this case pressure system is shown in the example of deep oxidation of acetic acid with oxygen in air under catalysis aerosol condition. The peculiarity of this system consist of the catalyst cathing. The organisation of his recirculation in technological process scheme is realised under the bigger pressure, than the pressure in the reactor in the introduction place in it of dust catalyst.

Key words: catalysis, recycling, fluidizing oxidation catalyst aerosol, gas phase processes.

Ревенко Станіслав Антонович - к.т.н., с.н.с., доцент кафедри обладнання хімічних підприємств, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк)

Архипов Олександр Геннадійович - д.т.н., доцент, завідувач кафедри обладнання хімічних підприємств, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк)

Багринцев Іван Іванович - к.т.н., доцент, доцент кафедри обладнання хімічних підприємств, Технологічний інститут СХУ імені В. Даля (м. Северодонецьк)

Карпюк Людмила Вікторівна – старший викладач кафедри обладнання хімічних підприємств, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк)

Галабурда Наталя Іллівна - старший викладач кафедри обладнання хімічних підприємств, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк)

Рецензент: Суворін О. В. – д.т.н., доцент

Стаття подана 16.10.2014

УДК 661.7

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТНО – АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Рубан О. В., Попов Е. В., Комач Л. Д.

SYSTEM ANALYSIS OF SURFACTANT TECHNOLOGY BASED ON ACRYLIC ACID DERIVATIVES

Ruban O. V., Popov E. V., Komach L. D.

В статье на основании системного анализа производства поверхностно – активных веществ на основе производных акриловой кислоты исследованы и обоснованы эколого-экономические аспекты технологии, определены их химические и технологические свойства, а также эколого – экономические и потребительские преимущества применения в отделочном производстве текстильной промышленности и для модификации поверхности в лакокрасочной промышленности.

Ключевые слова: акриловая кислота, водные дисперсии, поверхностно-активные вещества (ПАВ), сополимеры.

1. Введение. В последнее время все больше внимания уделяется защите окружающей среды, что отражает общее беспокойство по поводу ее глобального загрязнения. Серьезными источниками загрязнений природы и вредного воздействия на человека являются отделочные производства текстильной промышленности [1] и производства химической промышленности. Большое количество новых химических синтетических препаратов и материалов, включая текстильно-вспомогательные вещества для текстильной промышленности и поверхностно-активные добавки для лакокрасочной промышленности, используется для производства товаров широкого потребления, при этом разработка и внедрение экологически чистых технологий практически не осуществляется. Из общего количества органических химических продуктов, которые сейчас применяются и часть которых бесконтрольно попадает в окружающую среду, значительная доля приходится на химико-текстильные технологии и технологии лакокрасочных материалов.

Целью работы является проведение системного анализа технологии ПАВ на основе производных акриловой кислоты.

2. Материалы и результаты исследования. Удешевление технологий, изменение состава материальной среды, содержания в ней вредных химических веществ приводят не только к

изменению качества получаемого товара, но и вызывает серьезные токсикологические последствия для человека [2].

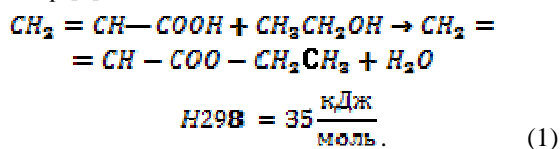
В связи с этим в лакокрасочной промышленности все большее значение приобретают водно - дисперсионные лакокрасочные материалы (ВД - ЛКМ), производство и применение которых не связано с использованием токсичных и пожароопасных органических веществ. К их основным преимуществам относятся низкая токсичность, быстрое высыхание и возможность окрашивать влажные поверхности. Применение таких материалов позволяет исключить использование токсичных и пожароопасных растворителей, которые при отверждении ЛКМ безвозвратно испаряются в атмосферу. Кроме того, при работе с этими материалами снижаются требования к охране труда, пожаро- и взрывоопасность окрасочных работ, не требуется применение оборудования для производства и нанесения во взрывозащищенном исполнении. Таким образом, использование препаратов ВД-ЛКМ приводит к экономии на себестоимости безвозвратно теряемых растворителей, вентиляции и мероприятиях по технике безопасности, позволяет сделать процесс окрашивания безвредным и пожаробезопасным [3].

В последнее время препараты ВД-ЛКМ широко применяют в строительстве для наружной и внутренней отделки. Атмосферная среда городов становится все более агрессивной, влияние кислотных оксидов и других агрессивных веществ приводит к физической и химической коррозии поверхностей наружных ограждающих конструкций зданий и сооружений и, следовательно, защитно - декоративных покрытий, нанесенных на эти поверхности. Негативное влияние оказывает также накопление поверхностями покрытий загрязнений пылью, которая содержит агрессивные вещества. В связи с этим снижается ремонтпригодность

защитно-декоративных покрытий наружных ограждающих конструкций зданий в 1,5-1,7 раз [4]. Для уменьшения затрат на текущие и капитальные ремонты покрытий требуется применение качественных и долговечных покрытий [5], таких как водно-дисперсионные акриловые лакокрасочные материалы, которые образуют необходимые покрытия и применяются для вторичной защиты поверхностей ограждающих конструкций зданий и сооружений. Качество покрытий повышается при применении поверхностно – активных веществ в качестве модифицирующих добавок, которые при одинаковых условиях могут оказывать положительное влияние на эксплуатационные и физико-механические свойства покрытий [3, 6].

При формировании покрытия и в процессе его эксплуатации первоначально установившиеся связи могут сохраняться, разрушаться или дополняться новыми связями, что изменяет прочность и срок службы защитно-декоративных материалов, а применение добавок, способствующих изменению свойств покрытий, значительно улучшает эти характеристики. Препараты ЛКМ при добавлении ПАВ будут решать задачи не только декоративной отделки зданий и сооружений, но и защищать постройки от действия влаги, солнечного света, механических или химических повреждений. Таким образом, с применением ПАВ производятся продукты, обладающие уникальными свойствами: атмосферостойкостью, стойкостью к действию кислот и щелочей, водостойкостью и т.д., что дает возможность уменьшить затраты на текущие и капитальные ремонты покрытий.

Наиболее перспективны в этом отношении поверхностно-активные вещества на основе акриловых сополимеров (производных акрилатов). Акрилаты - это эфиры акриловой кислоты, они способны сополимеризоваться фактически с большинством применяемых мономеров, что делает возможным их применение в качестве сополимерных добавок. Одним из основных методов получения эфиров акриловой кислоты является прямая этерификация кислоты спиртами, например [7]:



Акрилаты обладают высокой атмосферостойкостью, стойкостью к действию УФ - излучения, водостойкостью и устойчивостью к пожелтению покрытий на их основе, возможностью легко получать сополимеры с заданной жесткостью, гибкостью и твердостью. Высокий блеск покрытий и его устойчивость при длительном атмосферном воздействии в сочетании со стойкостью покрытий к действию щелочей, кислот и воды делает этот класс сополимеров незаменимым в рецептурах препаратов ЛКМ для наружного применения [3].

Сополимеризация акриловых мономеров позволяет получать полимеры, сочетающие традиционные свойства акрилатов (прозрачность, бесцветность и атмосферостойкость, нетоксичность и эластичность) с чисто специфическими (высокая адгезия к различным субстратам, регулируемая водорастворимость, высокая загущающая способность водных и органических сред и др.). Благодаря этому акриловые сополимеры используют практически все отрасли народного хозяйства: нефтяная и металлургическая, бумажная и легкая промышленность, машиностроение, медицина, электронная промышленность, сельское хозяйство и т.д. Круг их применения с каждым годом расширяется за счет выявления новых полезных свойств. Помимо желаемых качеств, у каждого полимера обычно имеются недостатки.

Поэтому применяется технология сополимеризации для совмещения достоинств одного вида полимеров с другим – при этом, компенсируя их недостатки для того, чтобы создать класс более эффективных полимеров.

Новый класс поверхностно-активных добавок представляют собой силикон-модифицированные полиакрилаты. Они состоят из полиакриловой цепочки и прочно связанных с нею силоксановых боковых заместителей.

Силоксановые полимеры обладают комплексом ценных свойств: высокой свето-, тепло- и морозостойкостью, малой зависимостью вязкости их растворов от концентрации и низким поверхностным натяжением (что обеспечивает глубинную пропитку частично разрушенных материалов), стойкостью к окислению и радиационному воздействию, специфическими адгезионными свойствами, способностью гидрофобизировать гидрофильные поверхности.

Силикон-модифицированные полиакрилаты синтезируют, используя метод радикальной сополимеризации обычных мономеров (к примеру, акрилатов или метакрилатов) с силикон-макрономерами.

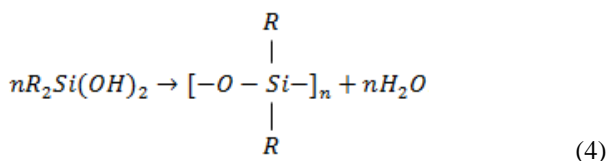
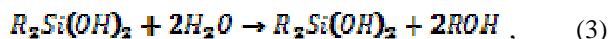
Силикон - макромеры – это крупные мономеры, которые в основном состоят из одной длинной цепочки полидиметилсилоксана. На конце цепочки находится единственная реакционноспособная группа, которая может состоять, например, из одной функциональной акрилатной, метакрилатной или виниловой группы, с помощью которой при полимеризации можно встроить силикон-макромер в полиакриловую цепочку.

Силикон-макромеры получают, используя реакцию гидросилирования гидридсилоксана и винилсилоксана. При гидросилировании преобладает гомолитический разрыв связи Si—H.

Гидросилирование силоксанов, также как и большинства непредельных соединений, происходит с образованием продуктов α - и β -присоединения, то есть протекает по правилу (первый случай) или против правила Марковникова (правило Фармера,

второй вариант) [8]. Процесс проводят при перемешивании при температуре в интервале 100 - 150°C в течение 2-5 часов с использованием металлосодержащего катализатора. Последующее выделение целевого продукта осуществляется вакуумной перегонкой.

Еще один способ получения полиорганосилоксанов – гидролитическая поликонденсация [9]:



Завершающей стадией получения силикон-модифицированных полиакрилатов является реакция сополимеризации продукта, полученного с помощью реакции гидросилирования, и акрилата (акриловой кислоты) в присутствии инициатора трет-бутилгидропероксида.

ПАВ на основе силикон-модифицированных полиакрилатов с высоким содержанием силикона могут придавать поверхностному слою покрытия свойства антиграффити, а с более низким – применимы в автомобильных и строительных ЛКМ. Они заметно снижают поверхностное натяжение препаратов ЛКМ, улучшают смачивание и препятствуют образованию кратеров в покрытии, не оказывая при этом отрицательного воздействия на способность к перекрашиванию покрытия. Таким образом, при использовании ПАВ на основе силикон-модифицированных полиакрилатов в строительных препаратах ЛКМ можно получить покрытия с оптимальной стойкостью к слипанию и способностью к перекрашиванию, что является важными потребительскими характеристиками препаратов, используемых в технологии строительства и отделки.

3. Выводы. Технология получения ПАВ на основе сополимеров производных акрилатов - двухстадийный процесс эмульсионной свободно - радикальной полимеризации акрилатов в водной среде. Полученные ПАВ - экологически «мягкие», разлагаются после использования, могут заменить применяемые синтетические ПАВ, которые не имеют свойства разложения и тем самым в значительной степени накапливаются в почве, чем наносят непоправимый эколого - экономический ущерб. Потребительские свойства ПАВ, полученных на основе производных акриловой кислоты (доступность, оптимальная стоимость, низкая токсичность), определяют практический интерес и перспективу их использования в лакокрасочной промышленности в качестве модификаторов поверхности. Проведенные исследования и испытания показали пригодность и перспективность

использования данных ПАВ в качестве модификаторов поверхности, антикратерных добавок. Их использование способствует понижению поверхностного натяжения, улучшению смачивания и адгезионных свойств поверхности. При работе с этими препаратами снижаются требования к охране труда, пожаро- и взрывоопасность отделочных работ и повышаются эколого - экономические показатели производства.

Л и т е р а т у р а

1. Фелленберг Г. Загрязнение окружающей среды. Введение в экологическую химию / Фелленберг Г. ; [пер. с нем. Г. Фелленберг]. – М.: Мир, 1997. – 232 с.
2. Экологическая химия: пер. с нем. / [Корте Ф., Бахадир М., Клайн В. и др.] ; под ред. Ф. Корте. – М.: Мир, 1997. – 396 с.
3. Казакова Е. Е. Водно-дисперсионные акриловые лакокрасочные материалы строительного назначения / Е. Е. Казакова, О. Н. Скороходова. – М.: ООО «Пейнт-Медиа», 2003. – 136 с.
4. Логанина В. И. Стойкость защитно-декоративных покрытий наружных стен зданий / В. И. Логанина, Л. П. Орендлихер. – М.: АСВ, 2000. – 106 с.
5. Максимов С. В. Материалы для конструирования защитных покрытий / Максимов С. В., Комохов П. Г., Зверев В. Б. ; под ред. С. В. Максимова. – М.: АСВ, 2000. – 180 с.
6. Елисеева В. И. Полимерные дисперсии / В. И. Елисеева. – М.: Химия, 1980. – 296 с.
7. Платэ Н. А. Основы химии и технологии мономеров: учеб. пособие / Н. А. Платэ, Е. В. Сливинский. – М.: Наука: МАИК “Наука / Интерпериодика”, 2002. – 696 с.
8. Де Векки Д. А. Каталитическое гидросилирование в силоксановых системах: [обзор] / Д. А. де Векки, Н. К. Скворцов // ЖОХ. – 2009. – № 4 – С. 10-27.
9. Трофимов В. А. Химия высокомолекулярных соединений: учеб.-метод. пособие [для студентов хим.-биол. фак.] / В. А. Трофимов ; Нижнетагильская гос. соц.-пед. акад. – Нижний Тагил, 2008. – 140 с.

R e f e r e n c e s

1. Fellenberg G. Zagrjaznenie okružhajushhej sredy. Vvedenie v jekologičeskiju himiju / Fellenberg G. ; [per. s nem. G. Fellenberg]. – М.: Mir, 1997. – 232 s.
2. Jekologičeskaja himija ; per. s nem. / [Korte F., Bahadir M., Klajn V. i dr.] ; pod red. F. Korte. – М.: Mir, 1997. – 396 s.
3. Kazakova E. E. Vodno-dispersionnye akrilovye lakokrasochnye materialy stroitel'nogo naznachenija / E. E. Kazakova, O. N. Skorohodova. – М.: ООО «Pjeint-Media», 2003. – 136 s.
4. Loganina V. I. Stojkost' zashhitno-dekorativnyh pokrytij naruzhnyh sten zdanij / V. I. Loganina, L. P. Orentliher. – М.: ASV, 2000. – 106 s.
5. Maksimov S. V. Materialy dlja konstruirovanija zashhitnyh pokrytij / Maksimov S. V., Komohov P. G., Zverev V. B.; pod red. S.V. Maksimova. – М.: ASV, 2000. – 180 s.
6. Eliseeva V. I. Polimernye dispersii / V. I. Eliseeva. – М.: Himija, 1980. – 296 s.
7. Platje N. A. Osnovy himii i tehnologii monomerov: ucheb. posobie / N. A. Platje, E. V. Slivinskij. – М.: Nauka: MAIK “Nauka / Interperiodika”, 2002. – 696 s.: il.

8. De Vekki D. A. Kataliticheskoe gidrosilirovanie v siloksanovyh sistemah: [obzor] / D. A. de Vekki, N.K. Skvorcov // ZOH. – 2009. – № 4 – S. 10-27.
9. Trofimov V.A. Himija vysokomolekuljarnyh soedinenij: ucheb.-metod. posobie [dlja studentov himiko-biologicheskogo fakul'teta] / V.A. Trofimov ; Nizhnetagil'skaja gos. soc.-ped. akad. – Nizhnij Tagil, 2008. – 140 s.

Рубан О. В., Попов Є. В., Комач Л. Д. Системний аналіз технології поверхнево-активних речовин на основі похідних акрилової кислоти

У статті на підставі системного аналізу виробництва поверхнево - активних речовин на основі похідних акрилової кислоти досліджені та обґрунтовані еколого - економічні аспекти технології, визначено їх хімічні та технологічні властивості, а також еколого - економічні та споживчі переваги застосування в обробному виробництві текстильної промисловості для модифікації поверхні в лакофарбовій промисловості.

Ключові слова: акрилова кислота, водні дисперсії, поверхнево-активні речовини (ПАР), сополімери.

Ruban O. V., Popov E. V., Komach L. D. System analysis of surfactant technology based on acrylic acid derivatives

This article provides the results of research of ecology-economical aspects of the surface active agents' technology on

the basis of acrylic acid derivatives. Chemical and technological properties of surfactants are also investigated in the paper.

Presence of customer advantages and economic benefits of using surface active agents on the basis of acrylic acid derivatives makes these matters more suitable for textile and paint and varnish industries as surface modifier.

The surfactants based on acrylic acid derivatives are recommended for applying as the most environmentally friendly matters.

Key words: acrylic acid, aqueous dispersions, surface-active substances (surfactants), copolymers.

Рубан Олеся Володимирівна – аспірант кафедри екології, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне) rubanlesya@yandex.ua

Попов Євгеній Вадимович – д.т.н., професор, професор кафедри екології, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне) popov@iht.lg.ua

Комач Любов Дмитрівна – к.х.н., доцент, доцент кафедри економіки, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне) komach77@gmail.com

Рецензент: Суворін О. В. - д. т. н., доцент

Стаття подана: 14.10.2014

УДК 678. 652.; 66.022.32.

КИНЕТИКА ПОРИЗАЦИИ ГРАНУЛИРОВАННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА И МИНЕРАЛЬНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

Рымар Т. Э., Крючкова Е. Ю.

KINETICS OF PORIZATION OF GRANULAR MATERIAL BASED ON LIQUID GLASS AND MINERAL FILLER

Rymar T., Kryuchkova E.

Представлены результаты исследования поризации гранулированного материала на основе неорганического полимера – жидкого стекла и минерального наполнителя – доломитовой муки. Поризация проводилась двумя способами нагрева – посредством нагрева в сушильном шкафу и нагрева в СВЧ-печи. В ходе исследования измерялись различные параметры процесса, на основе которых проводились расчеты коэффициента вспучивания, параметра степени перестройки структуры, энергии активации процесса вспучивания.

Ключевые слова: жидкое стекло, композиция, поризация, энергия активации.

1. Введение. Современный рынок испытывает дефицит неорганических теплоизоляционных материалов с жесткой ячеистой структурой и высокими физико-механическими показателями, среди которых не последнее место занимает негорючесть. Большинство производимых теплоизоляционных материалов имеет органическую природу, что представляет собой опасность при эксплуатации данных материалов в среде высоких температур. Применение в качестве сырья для последующего производства теплоизоляции жидкого стекла является перспективным благодаря негорючим свойствам последнего. В сочетании с минеральными наполнителями и добавками жидкое стекло может применяться в виде гранул, которые можно вспучить с помощью высоких температур. Однако проблемным остается вопрос способа вспучивания (поризации) таких гранул. В статье будут рассматриваться два вида вспучивания гранул – в сушильном шкафу с помощью конвективного нагрева и в СВЧ-печи с помощью микроволнового излучения.

Целью данной работы является изучение эффективности каждого из видов нагрева. Для достижения данной цели необходимо было решить следующие задачи:

- Провести эксперименты в сушильном шкафу и СВЧ-печи.
- На основании полученных данных провести необходимые расчеты: коэффициента вспучивания гранул; параметра степени перестройки структуры материала; энергии активации процесса вспучивания.

2. Изложение основных материалов.

Гранулированный материал изготавливали пропуская жидкостекольную композицию (ЖСК) сквозь фильтровую пластину с диаметром отверстий 2,5 мм. В состав композиции входит натриевое жидкое стекло и доломитовая мука.

Полученные гранулы выдерживались в среде отверждающего раствора в течение 30-40 минут. Затем они извлекались, подвергались сушке на воздухе в течении суток и вспучивались:

- 1) в сушильном шкафу при разных температурах;
- 2) в СВЧ-печи при разных мощностях.

В процессе вспучивания измерялись температура воздушной среды, время вспучивания, объем гранул.

• Результаты исследований.

Обработку данных проводим с помощью уравнения [1]:

$$\alpha_n = 1 - e^{-k \cdot \ln \tau} \cdot e \quad (1)$$

$$\text{или} \quad \ln(1 - \alpha_n) = -k \ln \tau + b \quad (2)$$

Степень перестройки структуры (α_n) материала можно определить по соотношению

$$\alpha_n = (1/n_i - 1)/(1/n_i) \quad (3)$$

где $1/n_i$ – способность к вспучиванию материала в процессе или в конце влияния на дисперсную систему:

$$\frac{1}{n_i} = \frac{V_2}{V_1} \quad (4)$$

где: V_2 и V_1 – объем системы в конечном и начальном состояниях, см³.

Для начала необходимо рассчитать коэффициент вспучивания $\frac{1}{n_i}$ и степень

перестройки структуры α_n гранулированного вспученного образца после каждой минуты вспучивания.

Результаты расчетов коэффициента вспучивания и параметра степени перестройки структуры α_n для гранулированного материала, полученного вспучиванием в СВЧ-печи, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты расчета коэффициента вспучивания и параметра структурообразования α_n в печи СВЧ

Мощность и температура	Время вспучивания, мин	Показатели	
		Коэффициент вспучивания	Параметр степени перестройки структуры
170 Вт, 100°C	1	1,21	0,173
	2	1,31	0,236
	3	1,61	0,379
	4	2,2	0,545
	5	2,34	0,572
	6	2,36	0,576
	7	2,36	0,576
470 Вт, 180°C	1	2,16	0,537
	2	2,31	0,567
	3	2,36	0,576
	4	2,45	0,592
	5	2,5	0,6
	6	2,54	0,61
	7	2,54	0,61
600 Вт, 200°C	1	2,44	0,59
	2	2,6	0,615
	3	2,81	0,644
	4	3	0,667
	5	3	0,667
	6	3	0,667
	7	3	0,667

На рис.1 представлен график зависимости $\alpha_n=f(t)$ при мощностях 170 Вт, 470 Вт и 600 Вт.

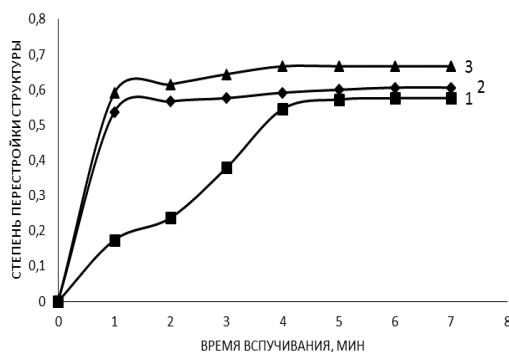


Рис. 1. Зависимость параметра степени перестройки структуры α_n от длительности вспучивания при различных мощностях: 1 – 170 Вт, 2 – 470 Вт, 3 – 600 Вт

Параметр степени перестройки структуры α_n выбирается в точке, в которой достигается постоянное значение массы образца.

Из графика зависимости видно, что чем большим значением параметра α_n характеризуется переход системы из начального состояния в конечное, тем интенсивнее протекают процессы поризации данной системы и перестройки структуры материала. И самым высоким значением параметра степени перестройки структуры обладает теплоизоляционный гранулированный материал при вспучивании в печи СВЧ при мощности 600 Вт и составляет на 5-ой минуте 0,667.

На основе кинетических данных построили графическую зависимость в координатах $\ln(1-\alpha_n) = f(\ln \tau)$. Характерная зависимость приведена на рис. 2.

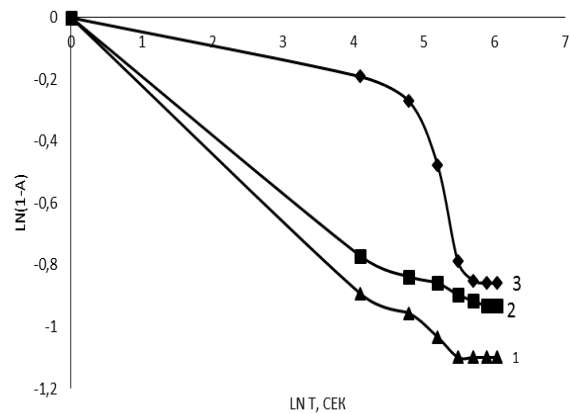


Рис. 2. Характерная зависимость $\ln(1-\alpha_n) = f(\ln \tau)$ при вспучивании гранул в печи СВЧ при различных мощностях: 1 – 170 Вт, 2 – 470 Вт, 3 – 600 Вт

Скорость поризации оценивалась по степени перестройки структуры α_n во времени на двух участках. На первом этапе происходит удаление свободной и адсорбционной воды. Установлено, что этот процесс характеризуется более высокими скоростями, чем скорость второго этапа, где по диффузионному механизму удаляются остатки хемосорбционной влаги, а также газообразных продуктов деструкции добавок и наполнителей.

Для теплоизоляционных гранулированных материалов энергия активации E_n рассчитывалась при двух значениях α_n . Выбор двух значений α_n обусловлен наличием двух прямых участков с различными механизмами поризации, а соответственно и различными значениями E_n .

Мнимую энергию активации процесса поризации всех ЖСК определяли по формуле:

$$E_n = \frac{R(\ln \tau_1 - \ln \tau_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (5)$$

где E_n – кажущаяся энергия активации процесса, кДж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, $R=8,314$ Дж/(моль·К);

τ_1, τ_2 – время достижения параметра α_n при температурах T_1, T_2 ;

Первый участок: $\alpha_n = 0,537$ – она отвечает максимальной скорости протекания процесса вспучивания. При 470 Вт параметр степени перестройки структуры α_n достигает своего значения через минуту вспучивания, а при 600 Вт – через 0,9 мин.

$T_1 = 180 + 273 = 453$ К – соответствует мощности 470 Вт.

$T_2 = 200 + 273 = 473$ К – соответствует мощности 600 Вт.

$\tau_1 = 1$ мин, $\tau_2 = 0,9$ мин.

$$E_n = \frac{R(\ln \tau_1 - \ln \tau_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8,31(\ln 1 - \ln 0,9)}{\frac{1}{458} - \frac{1}{478}} = 9,38$$

кДж/моль

Второй участок выбираем, когда параметр степени перестройки структуры выходит на постоянное значение: $\alpha_n = 0,61$. При 470 Вт параметр степени перестройки структуры α_n достигает постоянного значения через 6 минут вспучивания, а при 600 Вт – уже через 2 минуты.

$T_1 = 180 + 273 = 453$ К – соответствует мощности 470 Вт.

$T_2 = 200 + 273 = 473$ К – соответствует мощности 600 Вт.

$\tau_1 = 6$ мин, $\tau_2 = 2$ мин.

$$E_n = \frac{R(\ln \tau_1 - \ln \tau_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8,31(\ln 6 - \ln 2)}{\frac{1}{458} - \frac{1}{478}} = 97,8$$

кДж/моль

Интервал значений E_n до 35 кДж/моль на первом участке характеризует процесс, сопровождающийся разрывом водородных связей в жидком стекле, а при значениях $E_n > 35-40$ кДж/моль на втором участке характеризует развитие процесса вязкого течения при поризации системы. Небольшое значение E_n на первой стадии поризации обусловлено участием в процессе поризации гранулированного материала значительного количества газовой фазы (пары воды). В чистом жидком стекле вода входит в его полимерную структуру, и вся влага системы удаляется более равномерно, тогда как введение газообразователей и наполнителей в состав ЖСК приводит к частичному разложению жидкого стекла с выделением кремнегеля и переходом воды из адсорбционного и хемосорбционного состояний в свободное состояние. Этим явлением можно объяснить наличие двух участков с различными значениями E_n .

Результаты расчетов коэффициента вспучивания и параметра степени перестройки структуры α_n для гранулированного материала, вспученного в сушильном шкафу, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Расчет коэффициента вспучивания и параметра степени перестройки структуры в сушильном шкафу

Температура, °С	Время вспучивания, мин	Показатели	
		Коэффициент вспучивания	Параметр степени перестройки структуры
180	0	0	0
	1	1,02	0,02
	2	1,408	0,29
	3	1,673	0,402
	4	1,918	0,479
	5	2	0,5
	6	2,102	0,524
	7	2,204	0,55
	8	2,265	0,56
	9	2,35	0,57
	10	2,43	0,588
	11	2,51	0,6
	12	2,61	0,617
	13	2,67	0,626
	14	2,816	0,645
15	2,816	0,645	
200	0	0	0
	1	1,18	0,155
	2	2,02	0,505
	3	2,163	0,54
	4	2,35	0,57
	5	2,51	0,601
	6	2,57	0,611
	7	2,63	0,62
	8	2,69	0,628
	9	2,81	0,645
10	2,81	0,645	

При вспучивании гранулированных образцов в сушильном шкафу при $T = 180^\circ\text{C}$ и $T = 200^\circ\text{C}$, (при 100°C вспучивание не происходит) постоянное значение параметра α_n достигается на 15-ой и 10-ой минутах вспучивания и равно 0,645 соответственно.

На рис. 3 приведена зависимость параметра степени перестройки структуры от температуры вспучивания в сушильном шкафу.

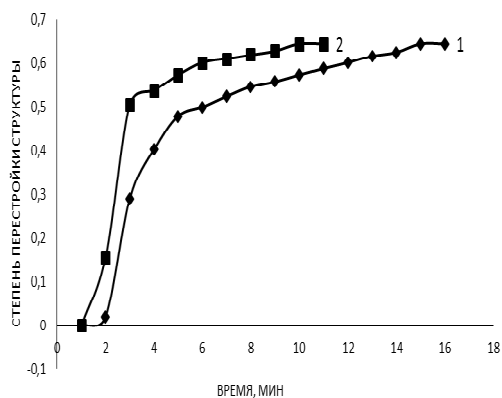


Рис. 3. Зависимость параметра степени перестройки структуры от времени вспучивания $\alpha_n = f(\tau)$ при температурах: 1 – 180°C ; 2 – 200°C

Из данного рисунка следует, что, чем большим значением параметра α_n характеризуется переход системы из начального состояния в конечное, тем интенсивнее протекают процессы поризации данной системы и перестройки структуры материала. И наибольшее значение параметра степени перестройки структуры имеет теплоизоляционный гранулированный материал при вспучивании в сушильном шкафу при $T = 200^\circ\text{C}$ течение 10 мин и составляет 0,645.

Как и в первом случае, скорость поризации оценивалась по степени перестройки структуры α_n во времени на двух участках.

На основе кинетических данных построили графическую зависимость в координатах $\ln(1-\alpha_n) = f(\ln t)$. Характерная зависимость приведена на рис. 4.

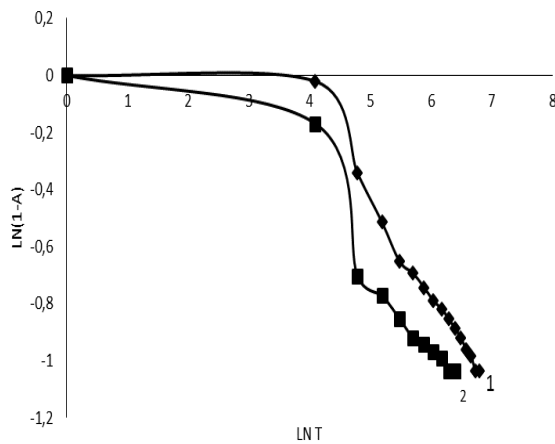


Рис. 4. Характерная зависимость в координатах $\ln(1-\alpha_n) = f(\ln t)$ при вспучивании в сушильном шкафу при температурах: 1 – 180°C ; 2 – 200°C

Первый участок: $\alpha_n = 0,479$ – соответствует максимальной скорости протекания процесса вспучивания.

При $T=180^\circ\text{C}$ параметр степени перестройки структуры α_n достигает своего значения через 4 минуты вспучивания, а при $T=200^\circ\text{C}$ – через 1,89 мин.

$$T_1 = 180 + 273 = 453 \text{ K}$$

$$T_2 = 200 + 273 = 473 \text{ K}$$

$$\tau_1 = 4 \text{ мин}, \tau_2 = 1,89 \text{ мин.}$$

$$E_n = \frac{R(\ln \tau_1 - \ln \tau_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8,31(\ln 4 - \ln 1,89)}{\frac{1}{458} - \frac{1}{478}} = 3,14$$

кДж/моль

Константа скорости процесса вспучивания гранулированного материала в сушильном шкафу при $T=200^\circ\text{C}$:

$$K = -\left(\frac{\ln(1-\alpha_n) - b}{\ln \tau}\right) = -\left(\frac{\ln(1-0,479) - 3,5}{\ln 113,4}\right) = 0,88 \text{сек}^{-1}$$

Можно сделать вывод, что скорость процесса вспучивания гранулированного образца в сушильном шкафу при $T=200^\circ\text{C}$ больше, чем при $T=180^\circ\text{C}$ для первого участка.

Второй участок выбираем, когда параметр степени перестройки структуры выходит на постоянное значение $\alpha_n = 0,645$.

При $T=180^\circ\text{C}$ параметр степени перестройки структуры α_n достигает постоянного значения через 14 минут вспучивания, а при $T=200^\circ\text{C}$ – уже через 4 минуты.

$$T_1 = 180 + 273 = 453 \text{ K}$$

$$T_2 = 200 + 273 = 473 \text{ K}$$

$$\tau_1 = 14 \text{ мин}, \tau_2 = 4 \text{ мин}$$

$$E_n = \frac{R(\ln \tau_1 - \ln \tau_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8,31(\ln 14 - \ln 4)}{\frac{1}{458} - \frac{1}{478}} = 8,39$$

кДж/моль

Константа скорости процесса вспучивания гранулированного материала в сушильном шкафу при $T=180^\circ\text{C}$:

$$K = -\left(\frac{\ln(1-\alpha_n) - b}{\ln \tau}\right) = -\left(\frac{\ln(1-0,654) - 3,5}{\ln 240}\right) = 0,79 \text{сек}^{-1}$$

Для второго участка на графике константа скорости процесса вспучивания гранулированного образца в сушильном шкафу при $T=200^\circ\text{C}$ больше, чем при $T=180^\circ\text{C}$.

4. Выводы. Сравнивая процессы вспучивания в печи СВЧ и в сушильном шкафу (при условии одинаковых температур), можно сделать следующий вывод: значения энергии активации процесса вспучивания в печи СВЧ на обоих этапах намного превышают значения энергии активации процесса вспучивания в сушильном шкафу. Максимальное значение соответствует второму этапу процесса вспучивания гранулированных образцов в печи СВЧ, то есть процесс вспучивания гораздо быстрее протекает в печи СВЧ.

Литература

1. Формирование пористой структуры пеносиликатов на основе жидкостекольных композиций / В. А. Лотов, В. А. Кутугин. [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://portal.tpu.ru/SHARED/k/KUTUGIN/Trydi/Tab1/GC_2008.pdf

References

1. Phormirovanie poristoy struktury penosilikatov na osnove jidkostekolnih kompozicij / V.A. Lotov, V.A. Kutugin. [Jelektronnyj resurs] – Rezhim dostupa: http://portal.tpu.ru/SHARED/k/KUTUGIN/Trydi/Tab1/GC_2008.pdf

Римар Т. Е., Крючкова К. Ю. Кінетика поризації гранульованого матеріалу на основі рідкого скла і мінеральних наповнювачів

Представлені результати дослідження поризації гранульованого матеріалу на основі неорганічного полімеру - рідкого скла і мінерального наповнювача - доломітового борошна. Поризація проводилась двома способами нагріву - за допомогою нагрівання в сушильній шафі і нагріву в СВЧ-печі. В ході дослідження вимірювалися різні параметри процесу, на основі яких проводились розрахунки коефіцієнта стучування,

параметра ступеня перебудови структури, енергії активації процесу стучування.

Ключові слова: рідке скло, композиція, поризація, енергія активації

Rymar T., Kryuchkova E. Kinetics of porization of granular materials based on liquid glass and mineral filler

The article presents the results of a study porization granular material based on inorganic polymer - liquid glass and mineral filler - dolomite. Porization was conducted in two ways of heating - by heating in an oven and heated in a microwave oven. In the study were measured various parameters of the process on which the calculations of swelling coefficient, a parameter power restructuring, the activation energy of the process of swelling were made. Based on the charts and kinetic calculations results, it was concluded that a more appropriate manner swelling granules is bulging in a microwave oven.

Keywords: water glass, composition, porization, activation energy.

Римар Тетяна Ернстівна - к.т.н., доцент, доцент кафедри технології органічних речовин, палива і полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Сєверодонецьк) tania_19_07@rambler.ru

Крючкова Катерина Юрїївна - аспірант кафедри технології органічних речовин, палива і полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Сєверодонецьк) dexy2009@yandex.ru

Рецензент: **Суворін О. В.** - д.т.н., доцент

Стаття подана 02.10.2014

УДК 66.012-52:661.525.3:532.135

**РЕОЛОГІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ПРИ УПРАВЛІННІ АПАРАТОМ
НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ У ВИРОБНИЦТВІ АМІАЧНОЇ СЕЛІТРИ****Стенцель Й. І., Поркуян О. В., Проказа О. І.****RHEOLOGICAL TRANSFORMATIONS IN THE CONTROL OF NEUTRALIZATION
APPARATUS IN THE PRODUCTION OF AMMONIUM NITRATE****Stentcel J. I., Porkuyan O. V., Prokaza O. I.**

Показано, що в апараті нейтралізації неконцентрованої азотної кислоти газоподібним аміаком мають місце реологічні перетворення маси реагуючих речовин, теплової енергії та кількості руху, котрі обумовлюють ефективність роботи апарату. Приведені фізичні моделі та графіки незворотних реологічних переходів і показано, що такі переходи мають ступінчастий вигляд і описуються інтегральними імпульсними дельта-функціями Дірака. Отримані математичні моделі апарату нейтралізації за концентрацією розчину аміачної селітри та температурою в реакційній склянці.

Ключові слова: нейтралізація, селітра, реологія, перетворення, функція, модель, реакція.

Хімічні виробництва відносяться до складних систем, котрим притаманні такі ознаки, як технологічна цілісність, значні розміри, велика кількість виконуваних функцій, складність поведінки, велика кількість вхідних матеріальних і теплових потоків, вихідних координат (концентрації, температури, тиск, рівень), а також впливових, котрі створюють сукупність прямих і перехресних зв'язків, створюючи складну структуру системи зі своїм алгоритмом функціонування [11, 13-15]. Кожна з таких систем складається з певної кількості технологічних апаратів, які пов'язані між собою відповідною функціональною залежністю. Характерною рисою хімічних технологій є зміни, які виконуються в результаті дії багатьох факторів, а саме: форми, складу, фізичних і хімічних властивостей речовин тощо. Хіміко-технологічний процес формалізується як багатофазне багатокомпонентне середовище, розподілене в просторі та змінне в часі, для якого характерними є багатопараметричні об'єкти управління. При такій складності хімічних процесів однією з основних є проблема ефективності управління такими об'єктами, до яких відноситься й виробництво аміачної селітри.

В [1, 2, 5] описується спосіб управління складними багатопараметричними об'єктами, котрі

працюють в широкому діапазоні режимів та навантажень, в яких для регулювання декількох параметрів використовується одна керуюча дія. Відповідно до способу здійснюють формування по кожному керованому параметру за допомогою регулятора параметра керуючих сигналів, порівняння значень цих сигналів, вибір сигналу з найменшим значенням і здійснення цим сигналом регулювання виконавчого органу об'єкту, причому керуючий сигнал, як мінімум за одним керованим параметром формують шляхом підсумовування вихідного сигналу регулятора параметра і відповідного цьому параметру перетвореного вихідного сигналу.

Постановка задачі розробки фізичних моделей. Апарат нейтралізації являє собою циліндричну посудину, в якій розміщена реакційна склянка. Неконцентрована азотна кислота (НАК) та газоподібний аміак (ГПА) подаються в барботери, які розташовані в реакційній склянці один над одним. Барботери забезпечують зустрічну подачу реагентів у диспергованому стані. Реакційна склянка має внизу отвори, через котрі в неї поступає циркулюючий розчин плаву аміачної селітри (ПАС). Останній заповнює кільцевий простір між корпусом апарату та реакційною склянкою. Циркуляція розчину забезпечується виштовхуючою силою, яка створюється в реакційній зоні за рахунок пароутворення. Кратність циркуляції залежить від інтенсивності пароутворення, яка збільшується зі зростанням масової концентрації НАК та температури підігріву вихідних реагентів. Циркуляція позитивно впливає на повноту реакції нейтралізації. Реакція нейтралізації супроводжується значним виділенням теплоти, яка використовується для випаровування води, котра вноситься з НАК. У результаті кипіння розчину ПАС утворюється сокова пара, яка направляється до сепараторів сокової пари. Виходячи зі сказаного, в процесі нейтралізації протікає хімічний процес, який супроводжується масо- і теплоперенесенням.

Структурно фізичну модель процесу нейтралізації НАК ГПА можна подати у формі реологічних переходів, як показано на рис. 1. Згідно з теорією реологічних перетворень [4,8] процес нейтралізації супроводжується трьома фазовими реологічними переходами:

- 1) реологічний перехід НАК і ГПА в ПАС;
- 2) реологічний перехід теплоти реакції в нагрівання розчину ПАС та сокової пари;
- 3) реологічний перехід води, яка вноситься з НАК, в сокову пару.

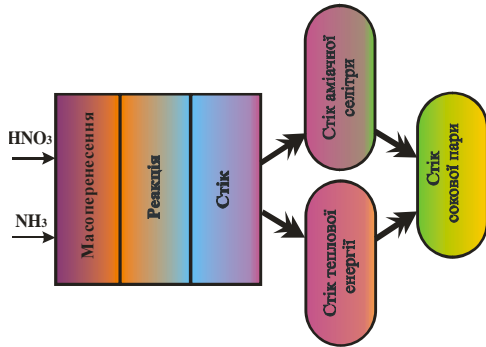


Рис. 1. Структурна схема фізичної моделі реологічних переходів процесу нейтралізації

Фізична модель реологічного переходу НАК і ГПА в ПАС. Нехай у деякій розглядуваній зоні апарату нейтралізації існує неоднорідне тіло (витрата матеріального потоку НАК і ГПА). Неоднорідність розподілення маси перенесення $m(\bar{r}, \theta)$ приводить до відхилення від стану рівноваги системи і є причиною виникнення потоків перенесення маси. У цій зоні має місце макроскопічний рух речовин, який характеризується полем швидкостей $v(\bar{r}, \theta)$, де \bar{r} - вектор направленості руху перенесення; θ - час перенесення [1, 5]. Перенесення маси m матеріального потоку через деяку поверхню S розглядуваного об'єму V реакційної склянки складається з перенесення за рахунок молекулярної дифузії речовин і конвекційного перенесення. Таким чином, рівняння для сумарного потоку перенесення маси матеріального потоку F можна записати у вигляді

$$\bar{F} = m\bar{v} + \bar{q}. \quad (1)$$

В інтегральній формі умовою зберігання маси для даного об'єму V буде

$$\int_V \frac{\partial m}{\partial \theta} dV = -\oint_S F df + \int_V \bar{\gamma} dV, \quad (2)$$

де $df = n dV$ - елемент поверхні; n - одиничний вектор елемента dV ; $\bar{\gamma}$ - вектор стоку аміачної селітри.

Використовуючи теорему Остроградського-Гауса, інтеграл за поверхнею може бути перетворений в інтеграл за об'ємом

$$\oint_{(S)} F df = \int_{(V)} \text{div} F dV. \quad (3)$$

Співвідношення (2) з урахуванням (3) можна записати таким чином

$$\int_{(V)} \left[\frac{\partial m}{\partial \theta} + \text{div} F - \gamma \right] dV = 0. \quad (4)$$

Для того, щоби рівність (4) справджувалася для довільного об'єму V , необхідно, щоби вираз у квадратних дужках тотожно дорівнював нулю. Тобто

$$\frac{\partial m}{\partial \theta} + \text{div} F - \gamma = 0. \quad (5)$$

З урахуванням співвідношення (1) рівняння (5) приймає таку форму

$$\frac{\partial m}{\partial \theta} + \text{div}(m\bar{v}) = -\text{div}\bar{q} + \bar{\gamma}. \quad (6)$$

Так як у розглядуваному об'ємі має місце взаємодія двох речовин, то, позначивши: $m_i(\bar{r}, \theta)$ - маса i -ої речовини; $v_i(\bar{r}, \theta)$ - швидкість руху i -ої речовини в напрямку масоперенесення; $\gamma_C(\bar{r}, t)$ - інтенсивність стоку плаву аміачної селітри в одиниці об'єму і напрямку руху вектора \bar{r} за одиницю часу t , рівняння перенесення маси приймає наступну форму

$$\frac{\partial m_i}{\partial \theta} + \text{div}(m_i \bar{v}_i) = -\text{div}(D_i \nabla m_i) + \gamma_{AC}, \quad (7)$$

де D_i - ефективний коефіцієнт масоперенесення i -ї речовини; ∇ - лінійний оператор.

Нехай макроскопічний рух речовини незначний і швидкість $\bar{v}_i(\bar{r}, \theta) \rightarrow 0$. Тоді рівняння перенесення кількості маси спрощується і приймає вигляд

$$\frac{\partial m_i}{\partial \theta} = -\text{div}(D_i \nabla m_i) + \gamma_C \quad (8)$$

Якщо коефіцієнт дифузії мало залежить від процесу масоперенесення реагуючих речовин, то рівняння (8) спрощується і приймає вигляд

$$\frac{\partial m_i}{\partial \theta} = -D_i \nabla^2 m_i + \gamma_C,$$

або

$$\frac{\partial m_i}{\partial \theta} + D_i \nabla^2 m_i = \gamma_{AC}, \quad (9)$$

де ∇^2 - оператор Лапласа (лапласіан).

Ліва частина рівняння (9) характеризує масоперенесення в рідинній фазі, а права – процес створення нової речовини (плаву аміачної селітри). Якщо прийняти до уваги, що в рідинній фазі молекулярна та конвекційна складова процесу перенесення маси протікають одночасно [14, 15], то рівняння (9) набуває такої форми

$$\frac{\partial m_i}{\partial \theta} + D_i \nabla^2 m_i + v_i \nabla m_i = \gamma_{AC} \cdot \quad (10)$$

Прийmemo до уваги, що процес нейтралізації з моменту початку реакції до її закінчення є неперервним і незворотним. У результаті створюється плав аміачної селітри, який володіє новими фізико-хімічними властивостями, а саме: густиною, в'язкістю, молекулярною масою, розчинністю тощо. Фізична модель такого реологічного переходу показана на рис. 2,а. Графіки незворотних реологічних перетворень реологічного переходу показані на рис. 2, б, в і г. Речовини з масами m_i завдяки молекулярному і конвекційному перенесенню в області фазового переходу зазнають хімічного перетворення (деформації) (рис. 2, б). До області фазового переходу маси речовин мають максимальне значення, а після неї вони відсутні.

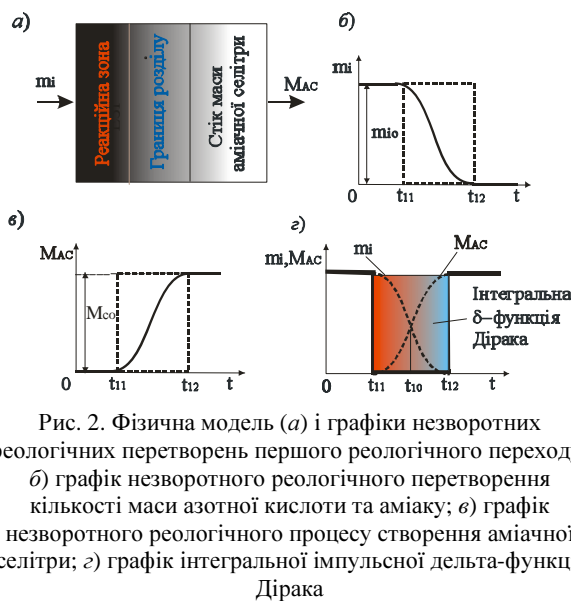


Рис. 2. Фізична модель (а) і графіки незворотних реологічних перетворень першого реологічного переходу: б) графік незворотного реологічного перетворення кількості маси азотної кислоти та аміаку; в) графік незворотного реологічного процесу створення аміачної селітри; г) графік інтегральної імпульсної дельта-функції Дірака

Такий процес є незворотним та описується розривною функцією. Математична модель такого процесу являє собою ступінчасту функцію, що описується таким рівнянням

$$m_i(t) = \begin{cases} 1 & t \leq t_{11}; \quad t_{11} < t_{12}; \\ 0 & t \geq t_{12}; \quad t_{11} < t_{10} < t_{12}, \end{cases} \quad (11)$$

де t - час хімічного перетворення; t_{10} - середнє значення часу фазового переходу; t_{11}, t_{12} - час проходження границь фазового переходу.

Процес утворення ПАС також є незворотним (рис. 2, в). До області фазового переходу маса

аміачної селітри M_{AC} є відсутньою, а після неї набуває максимального значення. Отже, має місце розривний процес, який можна описати таким рівнянням

$$M_{AC}(t) = \begin{cases} 1 & t \geq t_{12}; \\ 0 & t < t_{11}. \end{cases} \quad (12)$$

Реологічне перетворення речовин показано на рис. 2, г. На границі розділу має місце перетворення мас реагуючих речовин у масу ПАС. При цьому можна виділити умовну границю розділу між часом t_{11} і t_{12} . У цій області проходить процес перетворення, який може бути описаний інтегральною імпульсною дельта-функцією Дірака. Згідно з теорією узагальнених функцій похідна ступінчастої функції приводить до символічної рівності

$$\delta(t) = \frac{\partial}{\partial t} f(t), \quad (13)$$

де $\delta(t)$ - дельта-функція Дірака; $f(t)$ - деяка функція, яка описує процес реологічного перетворення в реакційній зоні нейтралізатора.

Якщо функція $f(t)$ описує процес утворення ПАС зі спадковістю, то функція Дірака є асиметричною та описується рівнянням (рис. 2, г)

$$\int_{t_{11}+0_1}^{t_{12}} f_1(\xi) \delta(\xi - t_{10}) d\xi = \begin{cases} 0 & t_{10} < t_{11}, t_{10} \geq t_{12}; \\ f_1(t_{10} + 0_1) & t_{11} < t_{10} < t_{12}, \end{cases} \quad (14)$$

де ξ - деяка змінна; $\delta(\xi - t_{10})$ - ядро лінійного інтегрального перетворення.

Такий фазовий реологічний перехід описується рівнянням у вигляді

$$f_1(\xi) = \frac{\partial m_i}{\partial t} + D_i \nabla^2 m_i + v_i \nabla m_i, \quad (15)$$

де D_i - ефективний коефіцієнт масоперенесення i -ї реагуючої речовини.

Фізична модель перетворення теплоти реакції. Нехай у деякій розглядуваній зоні апарату нейтралізації протікає реакція, в результаті чого створюється ПАС та виділяється значна кількість тепла за рахунок реакції. Тепло використовується для випаровування води, яка вноситься з НАК. Неоднорідність розподілення потенціалу перенесення $\varphi(\bar{r}, \theta)$ призводить до відхилення від стану рівноваги системи і є причиною виникнення потоків перенесення теплової енергії. У цій зоні має місце макроскопічний рух теплової енергії, який характеризується полем швидкостей $v(\bar{n}, \vartheta)$, де \bar{n} - вектор направленості руху перенесення; ϑ - час фазового переходу води в пару [10, 11].

Перенесення теплової енергії через деяку поверхню S розглядуваного об'єму V реакційної

склянки складається з перенесення за рахунок конвекційного перенесення теплової енергії та термодифузії. Таким чином, рівняння для сумарного потоку перенесення теплової енергії F можна записати у вигляді

$$\bar{F} = \bar{\varphi}v + \bar{q}. \quad (16)$$

В інтегральній формі умовою зберігання теплової енергії для даного об'єму V буде

$$\int_V \frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} dV = -\oint_S \bar{F} df + \int_V \bar{\gamma}_T dV, \quad (17)$$

де $df = ndV$ - елемент поверхні; n - одиничний вектор елемента dV ; $\bar{\gamma}_T$ - вектор стоку теплової енергії.

Використовуючи теорему Остроградського-Гауса, інтеграл за поверхнею може бути перетворений в інтеграл за об'ємом

$$\oint_{(S)} \bar{F} df = \int_{(V)} \text{div } \bar{F} dV. \quad (18)$$

Співвідношення (17) з урахуванням (18) може бути записано в такій еквівалентній формі

$$\int_{(V)} \left[\frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} + \text{div } F - \gamma_T \right] dV = 0. \quad (19)$$

Для того, щоб рівність (19) справджувалася для довільного об'єму V , необхідно, щоб підінтегральний вираз тотожно дорівнював нулю. Тобто

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} + \text{div } F - \gamma_T = 0. \quad (20)$$

З урахуванням співвідношення (16), рівняння (20) приймає таку форму

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} + \text{div}(\bar{\varphi}v) = -\text{div} \bar{q} + \bar{\gamma}_T. \quad (21)$$

Прийнявши, що потенціал перенесення теплової енергії $\varphi = M_{AC} c_{AC} T$, і позначивши: $M_{AC}(\bar{n}, \theta)$ - маса теплоносія; $c_{AC}(\bar{n}, \theta)$ - теплоємність ПАС; $T_p(\bar{n}, \theta)$ - температура реакції; $v_T(\bar{n}, \theta)$ - швидкість зміни теплової енергії; $\gamma_T(\bar{r}, t)$ - інтенсивність стоку теплової енергії в одиниці об'єму й напрямку руху вектора \bar{n} за одиницю часу t , рівняння перенесення кількості теплової енергії приймає наступну форму

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta} (M_{ПАС} c_{ПАС} T_p) + \text{div} (M_{ПАС} c_{ПАС} T_p v_T) = -\text{div}(\bar{q}) + \bar{\gamma}_T. \quad (22)$$

В якості співвідношення, яке визначає незворотний потік перенесення, використовується градієнтний закон Фур'є: $q = \lambda \nabla T$. При цих

припущеннях рівняння перенесення теплової енергії має вигляд

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta} (M_{ПАС} c_{ПАС} T_p) + \text{div} (M_{ПАС} c_{ПАС} T_p v_T) = -\text{div}(\lambda_{ПАС} \nabla T_p) + \gamma_T, \quad (23)$$

де $\lambda_{ПАС}$ - коефіцієнт теплопровідності ПАС.

Рівняння перенесення теплоти у формі (23) є нелінійним і достатньо складним для аналізу. Тому при дослідженні вводиться припущення щодо сталості маси й теплоємності. Тоді рівняння приймає наступну форму

$$\frac{\partial T_p}{\partial \vartheta} + \text{div}(T_p v_T) = -\text{div}(a_{ПАС} \nabla T_p) + \frac{\gamma_T}{M_{ПАС} c_{ПАС}}, \quad (24)$$

де $a_{ПАС} = \lambda_{ПАС} / M_{ПАС} c_{ПАС}$ - коефіцієнт температуропровідності ПАС.

Рівняння, яке описує перенесення теплоти в потоці рідини ($\text{div } v_T = 0$), має вигляд:

$$\frac{\partial T_p}{\partial \vartheta} + v_T \nabla T_p = -\text{div}(a_{ПАС} \nabla T_p) + \frac{\gamma_T}{M_{AC} c_{AC}} \quad (25)$$

Якщо коефіцієнт температуропровідності можна вважати сталим, то рівняння теплопровідності спрощується й приймає вигляд

$$\frac{\partial T_p}{\partial \theta} = -a_{ПАС} (\nabla^2 T_p + \lambda_{ПАС}). \quad (26)$$

Якщо прийняти, що в рідинній фазі ПАС молекулярна й конвекційна складова процесу перенесення теплової енергії протікають одночасно [3, 4], то рівняння (26) приймає наступну форму

$$\left(\frac{\partial T_p}{\partial \theta} + a_{AC} \nabla^2 T_p + v_T \nabla T_p + \lambda_{ПАС} \right) = \gamma_T. \quad (27)$$

Рівняння (27) описує фізико-хімічний процес теплоперенесення від реакційної зони до розчину ПАС за лінійними координатами реакційної склянки. Ліва частина рівняння характеризує теплоперенесення в рідинній фазі, а права - процес стоку теплової енергії. Візьмемо до уваги, що хімічний процес з моменту початку реакції до її закінчення є неперервним і незворотним. У результаті реакції виділяється значна кількість теплової енергії, котра витрачається на випаровування води, яка вноситься в апарат з НАК. Фізична модель такого процесу наведена на рис. 3, а. Графіки незворотних реологічних перетворень реологічного переходу показані на рис. 3, б, в, г.

У результаті реакції виділяється значна кількість теплової енергії в області фазового переходу (рис. 3, б). До області фазового переходу тепла енергія реакції відсутня, після неї приймає максимальне значення. Такий процес є незворотним та описується розривною функцією. Математична модель процесу створення теплової енергії $Q_p(t)$

являє собою ступінчасту функцію, яка описується таким рівнянням

$$Q_P(t) = \begin{cases} 1 & t \geq t_{22}; \\ 0 & t < t_{21}, \end{cases} \quad (28)$$

де t - час хімічного перетворення; t_{20} - середнє значення часу фазового переходу; t_{21} , t_{22} - час між вхідною та вихідною границями фазового переходу.

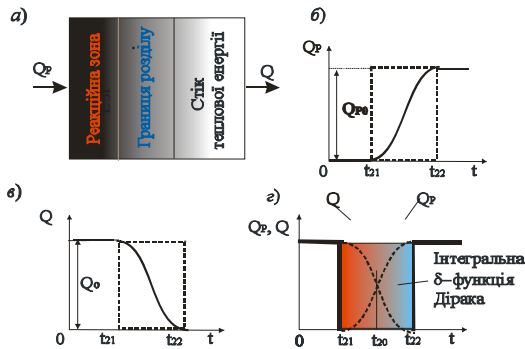


Рис. 3. Фізична модель (а) і графіки незворотних реологічних перетворень другого реологічного переходу: б) графік незворотного реологічного процесу створення теплової енергії за рахунок реакції; в) графік незворотного реологічного процесу стоку теплової енергії, яка витрачається на випаровування; г) графік інтегральної імпульсної дельта-функції Дірака для другого реологічного переходу

Процес стоку теплової енергії $Q(t)$ також є незворотним (рис. 3, в). До області фазового переходу кількість теплоти є максимальною, а після неї вона зменшується на кількість теплоти, яка виходить з отриманим продуктом та соковою парою. Таким чином, має місце розривний процес, який можна описати рівнянням у вигляді

$$Q(t) = \begin{cases} 1 & t \leq t_{21}; \quad t_{21} < t_{22}; \\ 0 & t \geq t_{22}; \quad t_{21} < t_{20} < t_{22}. \end{cases} \quad (29)$$

Реологічне перетворення теплової енергії показано на рис. 3, г. При цьому можна умовно виділити границю розділу між часом t_{21} і t_{22} . У цій області проходить реологічний процес пароутворення, який може бути описаний інтегральною імпульсною δ - функцією Дірака. Згідно з теорією узагальнених функцій похідна ступінчастої функції приводить до символічної рівності

$$\delta(t) = \frac{\partial}{\partial t} f(t), \quad (30)$$

де $\delta(t)$ - дельта функція Дірака; $f(t)$ - деяка функція, яка описує реологічний перехід.

Якщо функція $f(t)$ описує процес перенесення теплової енергії зі спадковістю, то

функція Дірака є асиметричною й описується наступним рівнянням (рис. 2.3, з):

$$\int_{t_{21}+0_2}^{t_{22}} f_2(\xi) \delta(\xi - t_{20}) d\xi = \begin{cases} 0 & t_{20} < t_{21}, t_{20} \geq t_{22}; \\ f_2(t_{20} + 0_2) & t_{21} < t_{20} < t_{22}, \end{cases} \quad (31)$$

де ξ - змінна; $\delta(\xi - t_{20})$ - ядро лінійного інтегрального перетворення.

Такий фазовий перехід описується рівнянням у вигляді

$$f_2(\xi) = M_{AC} c_{AC} \left(\frac{\partial T_P}{\partial t} + a_{AC} \nabla^2 T_P + v_T \nabla T_P \right), \quad (32)$$

де a_{AC} - коефіцієнт температуропровідності розчину аміачної селітри.

Процес перетворення НАК з концентрацією Q_1 в аміачну селітру з концентрацією Q_{AC} може бути описаний наступним рівнянням

$$V \frac{dQ_{AC}}{dt} + \left[F_{AC} + VK_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_P}\right) \right] Q_{AC} =, \quad (33) \\ = F_{AK} Q_{AK} + F_A Q_A$$

де V - об'єм реакційної маси в склянці; F_{AC} - об'ємна витрата стоку аміачної селітри; K_0 - стала швидкості реакції; E - енергія активації; R - універсальна газова стала; T_P - температура реакції; F_{AK} - об'ємна витрата азотної кислоти; Q_{AC} - поточна концентрація аміачної селітри; F_A - масова концентрація аміаку; Q_A - концентрація аміаку.

Нехай $Q_{AK} = k_P Q_{AC}$, де k_P - коефіцієнт перетворення. Якщо $k_P \approx 1$, то при $Q_{AC} = M_{AC} / V$ і $F_{ХП} = VK_0 \exp(-E / RT)$, з (33) рівняння для стоку маси аміачної селітри має вигляд

$$\tau_{12} \frac{dM_{AC}}{dt} + M_{AC} = k_1 M_{ACO}, \quad (34)$$

де $\tau_{12} = V / F_{AC}$ - стала часу стоку; $k_1 = V(F_{ХП} / F_{AC})$ - коефіцієнт передачі, M_{AC}, M_{ACO} - поточна та максимально можлива маса аміачної селітри.

Продиференціювавши рівняння (34) за часом t , знаходимо швидкість стоку аміачної селітри в такому вигляді

$$\gamma_C(t) = \tau_{12} \frac{d^2 M_{AC}}{dt^2} + \frac{dM_{AC}}{dt}. \quad (35)$$

Підставивши (35) у рівняння (15), з врахуванням того, що за лінійними координатами реакційної склянки маса (концентрація) аміачної селітри збільшується, отримуємо

$$\frac{\partial m_i}{\partial \theta} + D_i \nabla^2 m_i + v_i \nabla m_i = \tau_{12} \frac{d^2 M_{AC}}{dt^2} + \frac{dM_{AC}}{dt}. \quad (36)$$

Нехай процес хімічного перетворення в реакційній склянці від барботера по її висоті проходить за принципом поршневої моделі у напрямку x . Тоді диференціальне рівняння, яке описує процес масоперенесення кількості реакційної маси матиме вигляд

$$\frac{\partial m_i(x, \theta)}{\partial \theta} + D_i \frac{\partial^2 m_i(x, \theta)}{\partial x^2} + v_i \frac{\partial m_i(x, \theta)}{\partial x} = \tau_{12} \frac{d^2 M_{AC}}{dt^2} + \frac{dM_{AC}}{dt} \quad (37)$$

Конструктивно реакційна склянка виконана таким чином, що процес хімічного перетворення реакційних компонентів (азотної кислоти та аміаку) проходить при рівномірному русі цієї маси вгору за рахунок створеної пари і закінчується на висоті склянки $L = 4 \text{ м}$. Одночасно рух реакційної маси вгору за висотою $x = L$ визначає час θ її перебування в апараті. Приймаючи до уваги, що рух реакційної маси по висоті склянки є рівномірним і виконується зі швидкістю $v_i = \partial x / \partial \theta$ або $\partial x = v_i \partial \theta$, то рівняння (37) приводиться до такої форми

$$\frac{D_i}{v_i^2} \frac{\partial^2 m_i(\theta)}{\partial \theta^2} + 2 \frac{\partial m_i(\theta)}{\partial \theta} = \tau_{12} \frac{d^2 M_{AC}}{dt^2} + \frac{dM_{AC}}{dt} \quad (38)$$

Диференціальне рівняння (37) є нелінійним і може мати аналітичний розв'язок, використовуючи метод нульового градієнта. Рівняння (37) запишемо в такій формі

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \left[\frac{D_i}{v_i^2} \frac{\partial m_i(\theta)}{\partial \theta} + 2m_i(\theta) \right] = \frac{d}{dt} \left[\tau_{12} \frac{dM_{AC}(t)}{dt} + M_{AC}(t) \right] \quad (39)$$

У рівнянні (39) позначимо:

$$\frac{D_i}{v_i^2} \frac{\partial m_i(\theta)}{\partial \theta} + 2m_i(\theta) = \varphi(\theta)$$

і

$$\tau_{12} \frac{dM_{AC}(t)}{dt} + M_{AC}(t) = \varphi(t),$$

де $\varphi(\theta)$ і $\varphi(t)$ - функції, котрі описують одночасний процес створення та стоку маси аміачної селітри. Підставивши ці функції в (39) і враховуючи, що похідні функцій $\varphi(\theta)$ і $\varphi(t)$ за часом є інтегральними імпульсними дельта-функціями Дірака з ядром $\varphi(x, \theta)$ і $\varphi(t)$ відповідно, отримуємо наступну систему лінійних диференціальних рівнянь:

$$\frac{D_i}{2v_i^2} \frac{\partial m_i(\theta)}{\partial \theta} + m_i(\theta) = M_{0AC}; \quad (40)$$

$$\tau_{12} \frac{dM_{AC}(t)}{dt} + M_{AC}(t) = m_{0i}, \quad (41)$$

де M_{0AC} , m_{0i} - номінальні маси аміачної селітри та реагуючих компонентів відповідно.

Рівняння (40) описує процес одночасного перенесення маси реагуючих компонентів, а (41) - процес стоку готового розчину аміачної селітри. Враховуючи, що в процесі хімічного перетворення побічних продуктів не створюється, то кількість маси реагуючих компонентів буде пропорційною кількості маси створюваної аміачної селітри. Тобто можемо записати наступну рівність: $m_i(\theta) = k_m M_{AC}(t)$. Припускаючи, що часткова похідна при таких умовах дорівнює повній похідній, рівняння (40) набуває такої форми

$$\tau_{22} \frac{dM_{AC}(\theta)}{d\theta} + M_{AC}(\theta) = 0, \quad (42)$$

де $\tau_{22} = D_i / 2v_i^2$ - стала часу процесу хімічного перетворення.

При відповідних початкових умовах рішенням рівняння (41) буде

$$M_{AC}(t) = M_{AC0} [1 - \exp(-t / \tau_{12})], \quad (43)$$

а рішенням рівняння (42)

$$M_{AC}(\theta) = M_{AC}(t) [1 - \exp(-\theta / \tau_{22})]. \quad (44)$$

Підставивши (43) у рівняння (44), отримуємо математичну модель процесу хімічного перетворення азотної кислоти й аміаку в аміачну селітру в такій формі

$$M_{AC}(\theta) = M_{AC0} [1 - \exp(-t / \tau_{12})] [1 - \exp(-\theta / \tau_{22})]. \quad (45)$$

Так як процес хімічного перетворення та стоку протікають практично одночасно, то після відповідних перетворень отримуємо

$$M_{AC}(t) = M_{AC0} \left\{ \frac{1 - \exp(-t / \tau_{12})^*}{[1 + \exp[(t / \tau_{22})(1 - k_{zM})]] + \exp[-(t / \tau_{22})(1 + k_{zM})]} \right\} \quad (46)$$

де

$$k_{zM} = \frac{\tau_{22}}{\tau_{12}} = \frac{D_i}{2F_{AK}} L \left(\frac{S_H}{L} \right) \left[\frac{1}{1 + k_A + k_B} \right]^2 (1 + k_{AC}) \quad (47)$$

- коефіцієнт відношення сталих часу процесу масоперенесення хімічного перетворення τ_{22} та стоку τ_{12} ;

$k_A = F_A / F_{AK}$ - коефіцієнт співвідношення витрат азотної кислоти та аміаку;

$k_{AC} = F_{AC} / F_{AK}$ - коефіцієнт співвідношення витрат аміачної селітри та азотної кислоти;

$k_{XII} = F_{XII} / F_{AK}$ коефіцієнт співвідношення витрати продукту хімічного перетворення та азотної кислоти.

Приймаючи до уваги, що $\tau_{12} = \tau_{22} / k_{am}$, а $\tau_{22} = D_i / 2v_i^2$, рівняння (46) приймає наступну форму

$$M_{AC}(t) = M_{AC0} \left\{ \frac{1 - \exp(-2t(v_i/D_i)k_{am})^*}{1 + \exp[2t(v_i/D_i)(1 - k_{am})]} + \frac{1}{1 + \exp[-2t(v_i/D_i)(1 + k_{am})]} \right\}. \quad (48)$$

З рівняння (48) випливає, що забезпечення загального матеріального балансу процесу нейтралізації можна виконувати не тільки за стабілізацією співвідношення витрати азотної кислоти й аміаку, а також за співвідношенням сталих часу $k_{am} = \tau_{22} / \tau_{12}$, які характеризують власне процес хімічного перетворення та стік аміачної селітри. Окрім того з метою керування процесом нейтралізації можна використовувати лінійну швидкість v_i переміщення розчину аміачної селітри за висотою склянки нейтралізатора.

Рівняння теплового балансу процесу нейтралізації (25) можна записати в такій формі

$$m_H c_H \frac{dT_P(t)}{dt} + F_{AC} c_{AC} T_P(t) + F_{СП} c_{СП} T_P(t) + rV_H K_0 \exp(-E/RT_P) Q_{AC} = F_{AC} T_A + F_{AK} c_{AK} T_{AK}, \quad (49)$$

де c_A - теплоємність газоподібного аміаку; T_A - температура газоподібного аміаку; c_{AK} - теплоємність НАК; T_{AK} - температура НАК; V - об'єм реакційної маси; T_P - температура реакції; r - теплотворна здатність реакції; Q_{AC} - концентрація аміачної селітри в реакційній масі; m_H , c_H - маса та теплоємність реакційної речовини; c_{AC} , T_{AC} - теплоємність і температура розчину аміачної селітри; $c_{СП}$, $T_{СП}$ - теплоємність і температура сокової пари.

Теплова енергія, котра створюється в процесі хімічного перетворення, має накопичувальний характер, так як вона не тільки використовується для проходження реакції, але й накопичується в розчині аміачної селітри та соковій парі. Тому швидкість стоку теплової енергії з реакційної зони можна описати наступним диференціальним рівнянням

$$\gamma_T(t) = \frac{d}{dt} \left(\tau_{T2}^2 \frac{d^2 T_P(t)}{dt^2} + \tau_{T1} \frac{dT_P(t)}{dt} + T_P(t) \right), \quad (50)$$

де τ_{T1} , τ_{T2} - сталі часу.

Використовуючи рівняння (50), маємо

$$\frac{\partial T_P(\xi, \theta)}{\partial \theta} + D_T \frac{\partial^2 T_P(\xi, \theta)}{\partial \xi^2} = \frac{d}{dt} \left(\tau_{T2}^2 \frac{d^2 T_P(t)}{dt^2} + \tau_{T1} \frac{dT_P(t)}{dt} + T_P(t) \right). \quad (51)$$

Згідно з методом нульового градієнта [4] нелінійне диференціальне рівняння (51) можна замінити на систему наступних рівнянь:

$$\frac{\partial T_P(\xi, \theta)}{\partial \theta} = -D_T \frac{\partial^2 T_P(\xi, \theta)}{\partial \xi^2}; \quad (52)$$

$$\tau_{T2}^2 \frac{d^2 T_P(t)}{dt^2} + \tau_{T1} \frac{dT_P(t)}{dt} + T_P(t) = K_T T_P(\xi, \theta). \quad (53)$$

Якщо швидкість зміни температури $T(\xi, \theta)$ як за часом, так і за напрямком є однаковою, то рівняння (52) спрощується і приймає наступну форму

$$\tau_{TD} \frac{\partial T_P(\theta)}{\partial \theta} + T_P(\theta) = T_{P0}, \quad (54)$$

де $\tau_{TD} = S/D_T$ - стала часу конвекційного перенесення теплової енергії через поперечний перетин реакційної склянки; T_{P0} - номінальна температура реакції.

При таких умовах рішенням рівняння (54) буде

$$T_P(\theta) = T_{P0} \exp(-\theta / \tau_{TD}). \quad (55)$$

Так як в реакційній склянці температурний режим стабілізується шляхом введення холодної сокової пари, то температура аміачної селітри, яка виводиться зі склянки, має слабо виражений коливальний характер, а значить можна прийняти, що у рівнянні (53) відношення $\tau_{T1} / \tau_{T2} < 2$. У такому випадку рішення рівняння (53) буде наступним

$$T_P(t) = T_P(\theta) \left[1 - \exp(\alpha t) \left[\cos(\omega_0 t) + \frac{\alpha}{\omega_0} \sin(\omega_0 t) \right] \right], \quad (56)$$

де $\alpha = -\tau_{T1} / 2\tau_{T2}^2$ - ступінь загасання температурного поля в реакційній склянці; $\omega_0 = \sqrt{1/\tau_{T2}^2 - (\tau_{T1} / 2\tau_{T2}^2)^2}$ - частота власних коливань температурного поля.

Підставивши рівняння (55) у (56), отримуємо

$$T_P(t) = k_T T_{P0} \exp(-\theta D_T / S) * \left[1 - \exp(\alpha t) \left[\cos(\omega_0 t) + \frac{\alpha}{\omega_0} \sin(\omega_0 t) \right] \right]. \quad (57)$$

Прийнявши до уваги, що $\theta = V\rho_{AK}(1 - Q_K) / F_{AK}^M$ - час перебування реагентів в реакційній склянці; F_{AK}^M - масова витрата розчину азотної кислоти, яка подається в реакційну зону склянки; V - об'єм реакційної склянки; ρ_{AK} - густина розчину азотної кислоти; Q_{AC} - концентрація аміачної селітри, рівняння (57) приймає наступний вигляд

$$T_p(t) = k_T T_{p0} \exp \left[-\frac{L \rho_{AK} (1 - Q_{AC}) D_T}{F_{AK}^M} \right] * \left\{ 1 - \exp(-\alpha t) \left[\cos(\omega_0 t) + \frac{\alpha}{\omega_0} \sin(\omega_0 t) \right] \right\}, \quad (58)$$

де L - висота розчину аміачної селітри в реакційній склянці.

Висновки. Технологічний процес створення аміачної селітри за рахунок нейтралізації азотної кислоти газоподібним аміаком є складним багатопараметричним об'єктом управління. У першому наближенні такий процес описується системою двох нелінійних диференціальних рівнянь, що призводить до ускладнення побудови систем автоматичного регулювання. Встановлено, що процес нейтралізації супроводжується трьома фазовими реологічними переходами, котрі являють собою інтегральні імпульсні дельта-функції Дірака з ядром у вигляді нелінійних диференціальних рівнянь перенесення кількості маси і тепла. Розроблені математичні моделі процесу нейтралізації на основі теорії реологічних перетворень з використанням методу нульового градієнта.

Література

- Поркуян О. В. Реологічні моделі технологічного контролю параметрів з внутрішніми зв'язками у виробництві аміачної селітри / О. В. Поркуян, Й. І. Стенцель, О. І. Проказа // Збірник наукових праць «Вісник національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». «Електроенергетика та перетворювальна техніка». – 2010. – № 12. – С. 21-28.
- Нелінійні моделі багатопараметричних хімічних об'єктів керування з реологічними перетвореннями / Й. І. Стенцель, О. В. Поркуян, О. І. Проказа, О. В. Кузнецова. // Матеріали 6-ї Міжнародної науково-практичної конференції “Розвиток наукових досліджень-2010”, Полтава, 22 - 24 листопада 2010 р. – Полтава, 2010. – Т. 8. – С. 108- 110.
- Поркуян О. В. Дослідження математичної моделі апарату нейтралізації у виробництві аміачної селітри / О. В. Поркуян, Й. І. Стенцель, О. І. Проказа // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2010. – № 5/6 (47). – С. 19-21.
- Стенцель Й. І. Дослідження вимірювального контролю технологічних параметрів при реологічних перетвореннях хімічних процесів / Й. І. Стенцель, О. В. Поркуян, О. І. Проказа // Збірник наукових праць «Вісник національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». «Електроенергетика та перетворювальна техніка». – 2011. – № 19. – С. 31-36.
- Стенцель Й. І. Основи теорії багатопараметричних об'єктів керування з реологічними переходами / Й. І. Стенцель, О. В. Поркуян, О. І. Проказа // Технологічні комплекси. – 2010. – № 2. – С. 46-51.
- Патент на корисну модель №62220, МПК F02C9/26. Спосіб керування багатопараметричними технологічними об'єктами / Й.І. Стенцель, О.В. Поркуян, О.І. Проказа; заявник та патентовласник Технологічний інститут СХУ ім. В.Даля (м. Северодонецьк). – №а 2010 13764 ; заявл. 19.11.2010 ; опубл. 25.08.2011, Бюл. № 16.
- Патент на корисну модель №73954, МПК F02C9/16. Спосіб управління процесом нейтралізації кислоти у виробництві аміачної селітри / Й. І. Стенцель, О. І. Проказа, О. В. Поркуян, К. А. Літвінов ; заявник та патентовласник Технологічний інститут СХУ ім. В.Даля (м. Северодонецьк). – №и 2012 04391 ; заявл. 09.04.2012 ; опубл. 10.10.2012, Бюл. № 19.
- Стенцель Й. І. Математичні моделі апарату нейтралізації за витратою аміачної селітри / Й. І. Стенцель, О. І. Проказа, О. В. Поркуян // Збірник наукових праць «Вісник національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». «Електроенергетика та перетворювальна техніка». – 2012. – № 41. – С. 24-33.
- Стенцель Й. І. Математичні моделі управління апаратом нейтралізації кислоти за температурою реакції у виробництві аміачної селітри / Й. І. Стенцель, О. І. Проказа, О. В. Поркуян // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. Володимира Даля. – 2012. – № 15 (186), Ч. 2. – С. 114-122.
- Стенцель Й. І. Дослідження оптимальності процесу нейтралізації азотної кислоти аміаком за температурою в реакційній зоні / Й. І. Стенцель, О. І. Проказа, О. В. Поркуян // Матеріали 8-ї Міжнародної науково-практичної конференції “Розвиток наукових досліджень - 2012”, Полтава, 19-21 листопада 2012 р. – Полтава, 2010. – Т. 9. – С. 73-75.
- Stentsel I. Researche softhe system of neutralization process control intheproduction of ammonium nitrate onthebasis of rheologic altransitions principles / I. Stentsel, O. Porkuyan, E. Prokaza //An International journal on motorization, vehicle, operation, energy efficiency and mechanical engineering “ТЕКА Commission of motorization and Energetics in Agriculture”. – 2012. – Vol. 12, № 4. – P.274-278.
- Проказа О. І. Теоретичні основи управління апаратом нейтралізації азотної кислоти за температурною депресією у виробництві аміачної селітри / О. І. Проказа // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. Володимира Даля. – 2013. – № 15 (194), Ч. 1 – С. 222-228.
- Перов В. Л. Управление химико-технологическими системами / В. Л. Перов, А. Ф.Егоров, А. Ю. Хабарин. – М.: МХТИ им. Д.И.Менделеева, 1981. – 52 с.
- Справочник азотчика: в т.2. / под общей редакцией Е.Я. Мельникова. – М.: Химия, 1987. – 464 с.
- Основы автоматизации и автоматизации химических производств / П. А. Обновленский, П.А. Коротков, А.Л. Гуревич, Б.В. Ильин. – М.-Л.: Химия, 1965. – 608 с.
- Производство аммиачной селитры в агрегатах большой единичной мощности / М. Е. Иванов, В. М. Олевский, Н. Н. Поляков и др. – М.: Химия, 1990. – 228 с.
- Направления модернизации производственного комплекса азотная кислота – аммиачная селитра / А. П. Митронов, А.П. Мудрый, А.Н. Кочерги, А.Г. Удовенко // Хімічна промисловість України - 2000. – № 1-2. – С. 30-34.
- Система управления технологическим процессом производства слабой азотной кислоты и аммиачной селитры в агрегатах АК-72М и АС-72М на ферганском ПО «Азот» / Ф.Т. Адылов, Н.Н. Турапина, В.В.

- Перекрестов, Н. Р. Юсупбеков // Промышленные контроллеры АСУ. – 2004. – № 4. – С.1-6.
19. Азотные удобрения. Пути производства аммиачной селитры улучшенного качества / Л. Н. Щегров, В. В. Манк, И. Н. Новиков, Н. М. Антрапцева // Хімічна промисловість України. – 2004. – № 6 (65). – С. 6.
 20. Миниович М. А. Производство аммиачной селитры / М. А. Миниович. – М.: Химия, 1974. – 239 с.
 21. Таганов И. Н. Моделирование процессов массо- и энергопереноса / И. Н. Таганов. – Л.: Химия, 1979. – 203 с.
 22. Стенцель Й. І. Математичне моделювання хімічних процесів на основі теорії реологічних переходів / Й. І. Стенцель // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля: Науковий журнал. – Луганськ, 2007. – № 5 (111), Ч.2. – С. 91-96.
 23. Стенцель Й. І. Математичне моделювання технологічних об'єктів керування / Й. І. Стенцель – К.: ІСДО, 1993. – 328 с.
- ### References
1. Porkujan O. V. Reologichni modeli tehnologichnogo kontrolju parametriv z vnutrishnimi zv'jazkami u virobničtvi amiachnoї selitri / O.V. Porkujan, J.I. Stencel', O. I. Prokaza // Zbirnik naukovih prac' «Visnik nacional'nogo tehničnogo universitetu «Harkivskij politehničnij institut». «Elektroenergetika ta peretvorjuval'na tehnika». – 2010. – № 12. – S. 21-28.
 2. Nelinijni modeli bagatoparametričnih himičnih ob'ektiv keruvannja z reologichnimi peretvorennyami / J. I. Stencel', O. V. Porkujan, O. I. Prokaza, O. V. Kuznecova. // Materiali 6-ї Mizhnarodnoї naukovopraktičnoї konferencії “Rozvitok naukovih doslidzen'-2010”, Poltava, 22-24 listopada 2010 r. – Poltava, 2010. – T. 8. – S. 108-110.
 3. Porkujan O.V. Doslidzhennja matematičnoї modeli aparatu nejtralizacії u virobničtvi amiachnoї selitri / O.V. Porkujan, J.I. Stencel', O.I. Prokaza // Shidno-Cvropejs'kij zhurnal peredovih tehnologij. – 2010. – № 5/6 (47). – S. 19-21.
 4. Stencel' J. I. Doslidzhennja vimirjuval'nogo kontrolju tehnologichnih parametriv pri reologichnih peretvorennyah himičnih procesiv / J.I. Stencel', O.V. Porkujan, O.I. Prokaza // Zbirnik naukovih prac' «Visnik nacional'nogo tehničnogo universitetu «Harkivskij politehničnij institut». «Elektroenergetika ta peretvorjuval'na tehnika». – 2011. – № 19. – S. 31-36.
 5. Stencel' J. I. Osnovi teorii bagatoparametričnih ob'ektiv keruvannja z reologichnimi perehodami / J. I. Stencel', O. V. Porkujan, O.I. Prokaza // Tehnologichni kompleksy. – 2010. – № 2. – S. 46-51.
 6. Patent na korisnu model' №62220, MPK F02C9/26. Sposib keruvannja bagatoparametričnimi tehnologichnimi ob'ektami / J.I. Stencel', O.V. Porkujan, O.I. Prokaza; zajavnik ta patentovlasnik Tehnologičnij institut SNU im. V.Dalja (m. Severodonec'k). – №a 2010 13764; zajavl. 19.11.2010; opubl. 25.08.2011, Bjul. № 16.
 7. Patent na korisnu model' №73954, MPK F02C9/16. Sposib upravlinnja procesom nejtralizacії kisloti u virobničtvi amiachnoї selitri / J. I. Stencel', O. I. Prokaza, O. V. Porkujan, K. A. Litvinov; zajavnik ta patentovlasnik Tehnologičnij institut SNU im. V.Dalja (m. Severodonec'k). – №u 2012 04391; zajavl. 09.04.2012; opubl. 10.10.2012, Bjul. № 19.
 8. Stencel' J. I. Matematični modeli aparatu nejtralizacії za vitratuju amiachnoї selitri / J. I. Stencel', O. I. Prokaza, O. V. Porkujan // Zbirnik naukovih prac' «Visnik nacional'nogo tehničnogo universitetu «Harkivskij politehničnij institut». «Elektroenergetika ta peretvorjuval'na tehnika». – 2012. – № 41. – S. 24-33.
 9. Stencel' J. I. Matematični modeli upravlinnja aparatom nejtralizacії kisloti za temperaturoju reakcії u virobničtvi amiachnoї selitri / J.I. Stencel', O.I. Prokaza, O.V. Porkujan // Visnik Shidnoukraїns'kogo nacional'nogo universitetu im. Volodimira Dalja. – 2012. – № 15 (186), ch. 2. – S. 114-122.
 10. Stencel' J. I. Doslidzhennja optimal'nosti procesu nejtralizacії azotnoї kisloti amiakom za temperaturoju v reakcijnij zoni / J. I. Stencel', O. I. Prokaza, O. V. Porkujan // Materiali 8-ї Mizhnarodnoї naukovopraktičnoї konferencії “Rozvitok naukovih doslidzen' - 2012”, Poltava, 19-21 listopada 2012 r. – Poltava, 2010 – T. 9. – S. 73-75.
 11. Stentsel I. Researche softhe system of neutralization process control in the production of ammonium nitrate on the basis of rheologic al transitions principles / I. Stentsel, O. Porkujan, E. Prokaza // An International journal on motorization, vechicle, operation, energy efficiency and mechanical engineering “TEKA Commission of motorization and Energetics in Agriculture”. – 2012. – Vol. 12, № 4. – R.274-278.
 12. Prokaza O.I. Teoretichni osnovi upravlinnja aparatom nejtralizacії azotnoї kisloti za temperaturoju depresijeju u virobničtvi amiachnoї selitri / O.I. Prokaza // Visnik Shidnoukraїns'kogo nacional'nogo universitetu im. Volodimira Dalja. – 2013. – № 15 (194), Ch. 1 – S. 222-228.
 13. Perov V.L. Upravlenie himiko-tehnologičeskimi sistemami / V.L. Perov, A.F. Egorov, A. Ju. Habarin. – M.: MHTI im. D.I. Mendeleeva, 1981. – 52 s.
 14. Spravochnik azotčhika: v t.2. / pod obshhej redakciej E. Ja. Mel'nikova. – M.: Himija, 1987. – 464 s.
 15. Osnovy avtomatiki i avtomatizacії himičeskijh proizvodstv / P.A. Obnovlenskij, P.A. Korotkov, A.L. Gurevich, B. V. Il'in. – M.-L.: Himija, 1965. – 608 s.
 16. Proizvodstvo ammiachnoj selitry v agregatah bol'shoj edinichnoj moshhnosti / M.E. Ivanov, V.M. Olevskij, N.N. Poljakov i dr. – M.: Himija, 1990. – 228 s.
 17. Napravlenija modernizacії proizvodstvennogo kompleksa azotnaja kislota – ammiachnaja selitra / A. P. Mitronov, A. P. Mudryj, A.N. Kocherghi, A.G. Udovenko // Himična promislivist' Ukraїni – 2000. – № 1–2. – S. 30-34.
 18. Sistema upravlenija tehnologičeskimi processom proizvodstva slaboj azotnoj kisloty i ammiachnoj selitry v agregatah AK-72M i AS-72M na ferganskom PO «Azot» / F. T. Adylov, N. N. Turapina, V. V. Perekrestov, N. R. Jusupbekov // Promyshlennye kontrollery ASU. – 2004. – № 4. – S.1–6.
 19. Azotnye udobrenija. Puti proizvodstva ammiachnoj selitry uluchshennogo kachestva / L. N. Shhegrov, V. V. Mank, I. N. Novikov, N. M. Antrapceva // Himična promislivist' Ukraїni. – 2004. – № 6 (65). – S. 6.
 20. Miniovich M. A. Proizvodstvo ammiachnoj selitry / M. A. Miniovich. – M.: Himija, 1974. – 239 s.
 21. Taganov I. N. Modelirovanie processov masso- i jenergooperenosa / I. N. Taganov. – L.: Himija, 1979. – 203 s.
 22. Stencel' J.I. Matematične modeljuvannja himičnih procesiv na osnovi teorii reologichnih perehodiv / J.I. Stencel' // Visnik Shidnoukraїns'kogo nacional'nogo universitetu imeni Volodimira Dalja: Naukovij zhurnal. – Lugans'k, 2007. – № 5 (111), Ch.2. – S. 91-96.

23. Stencel' J.I. Matematichne modeljuvannja tehnologich-nih ob'ektiv keruvannja / J.I. Stencel' – K.: ISDO, 1993. – 328 s.

Стенцель И. И., Поркуян О. В., Проказа Е. И.
Реологические преобразования при управлении
аппаратом нейтрализации в производстве аммиачной
селитры

Показано, что в аппарате нейтрализации неконцентрированной азотной кислоты газообразным аммиаком имеют место реологические преобразования массы реагирующих веществ, тепловой энергии и количества движения, которые обуславливают эффективность работы аппарата. Приведены физические модели и графики необратимых реологических переходов и показано, что такие переходы имеют ступенчатый вид и описываются интегральными импульсными дельта-функциями Дирака. Получены математические модели аппарата нейтрализации по концентрации раствора аммиачной селитры и температуре в реакционном стакане.

Ключевые слова: *нейтрализация, кислота, аммиак, селитра, реология, превращение, переход, функция, модель, масса, температура, реакция.*

Stencel J. I., Porkuyan O. V., Prokaza O. I.
Rheological transformations in the control of
neutralization apparatus in the production of ammonium
nitrate

It is shown that rheological mass conversions of reactants, thermal energy and momentum take place in the

neutralization apparatus of dilute nitric acid with gaseous ammonia determining the efficiency of the apparatus. The physical models and graphs irreversible rheological transitions are given and it's shown that such transitions have a stair-step view and is described by the integral impulse Dirac delta function. The mathematical models of neutralization apparatus by the solution concentration of ammonium nitrate and the temperature in the reaction beaker are obtained.

Keywords: *neutralization, acid, ammonia, nitrate, rheology, transformation, transition, function, model, mass, temperature, reaction.*

Стенцель Йосип Іванович – д.т.н., професор, завідувач кафедри комп'ютерно-інтегрованих систем управління, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Сєверодонецьк) kafedraKISU@gmail.com

Поркуян Ольга Вікторівна – д.т.н., професор, директор, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Сєверодонецьк) OLGA.PORKUIAN@gmail.com

Проказа Олена Іванівна – к.т.н., доцент кафедри комп'ютерно-інтегрованих систем управління, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Сєверодонецьк) kafKISU.Elena@gmail.com

Рецензент: **Суворін О. В.** - д.т.н., доцент

Стаття подана 10.10.2014

УДК 661.961.1.097.3

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОДГОТОВКИ СЫРЬЯ НА СОСТАВ И СРОК ЭКСПЛУАТАЦИИ АЛЮМОНИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Суворин А. В.

INFLUENCE OF RAW MATERIAL TERMS PREPARATION OF ON COMPOSITION AND TERM OF EXPLOITATION OF Al-Ni CATALYSTS FOR METHANE CONVERSION

Suvorin A. V.

В статье представлены результаты химического анализа состава 10-ти проб отработанных алюмоникелевых катализаторов конверсии метана, которые эксплуатировались на различных предприятиях в близких технологических условиях, но при разных способах подготовки сырья. Рассмотрено влияние качества подготовки сырья, которое подается на конверсию, на качественный и количественный состав примесей, нанесенных при эксплуатации катализаторов и срок их эксплуатации.

Ключевые слова: алюмоникелевые катализаторы, конверсия метана, качество сырья, срок эксплуатации, состав отработанных катализаторов.

1. Введение. Известно, что качество подготовки сырья, подаваемого на каталитическую конверсию, является залогом продолжительного срока эксплуатации катализаторов так же, как и нормальное ведение технологического режима.

Рассмотрим как влияют режимы подготовки природного газа и воды для получения пара на качественный и количественный состав примесей, нанесенных в катализаторы при эксплуатации и срок эксплуатации.

2. Основные материалы. Пробы никелевых катализаторов нанесенного типа ГИАП-8, НИАП-3-6Н, REFORMEX-8, К-905-Д2 отобраны из партий, использовавшихся в паро-воздушно-кислородной и паровой конверсии метана различных производств. Катализаторы эксплуатировались в условиях действующих технологических режимов. Отклонения от нормального режима в сторону повышенной на $10 \div 15^\circ\text{C}$ температуры отмечены только в отношении пробы 3. Условия и срок эксплуатации катализаторов приведены в таблице 1, химический состав – в таблице 2.

Таблица 1

Характеристика источников образования отработанных алюмоникелевых катализаторов нанесенного типа, срока и условий их эксплуатации

№ пробы	Срок эксплуатации, лет	Агрегат, условия эксплуатации
1	5	Одноступенчатая паро-воздушно-кислородная конверсия метана, совмещенная с конверсией монооксида углерода (шахтный конвертор). $T=950^\circ\text{C}$, $P=1,7 \text{ МПа}$
2	4	Одноступенчатая паро-воздушно-кислородная конверсия метана, совмещенная с конверсией монооксида углерода (шахтный конвертор). $T=950^\circ\text{C}$, $P=1,7 \text{ МПа}$
3	2	Одноступенчатая паро-воздушно-кислородная конверсия метана, совмещенная с конверсией монооксида углерода (шахтный конвертор). $T=960^\circ\text{C}$, $P=1,7 \text{ МПа}$
4	4	Двухступенчатая паровоздушная конверсия метана (шахтный конвертор) $T=950^\circ\text{C}$, $P=1,7 \text{ МПа}$
5	2	Одноступенчатая паро-воздушно-кислородная конверсия метана, совмещенная с конверсией монооксида углерода. $T=950^\circ\text{C}$, $P=1,7 \text{ МПа}$
6	3	Одноступенчатая конверсия метана водяным паром (трубчатый конвертор) $T=800^\circ\text{C}$, $P=1,4 \text{ МПа}$
7	5	Двухступенчатая паровоздушная конверсия метана (шахтный конвертор) $T=950^\circ\text{C}$, $P=1,7 \text{ МПа}$
8	5	Двухступенчатая паровоздушная конверсия метана (шахтный конвертор) $T=950^\circ\text{C}$, $P=3,3 \text{ МПа}$
9	5	Одноступенчатая конверсия метана водяным паром (трубчатый конвертор) $T=950^\circ\text{C}$, $P=1,4 \text{ МПа}$ (производство защитной атмосферы)
10	4	Двухступенчатая паровоздушная конверсия метана (шахтный конвертор) $T=950 \div 1000^\circ\text{C}$, $P=3,4 \text{ МПа}$

Таблица 2

Расчетное максимальное содержание примесей, вносимых сырьем при приготовлении свежих катализаторов ГИАП-8 и ГИАП-3-6Н

Наименование сырья – источника примесей	Массовая доля примесей в катализаторе, %					
	$N_2O + K_2O$	Fe_2O_3	Cl	SO_3	SiO_2	Тяжелые металлы
Глинозем (ГОСТ 30558-98)						
Марка Г-0	0,5	0,05	не норм	не норм	0,03	0,042
Марка Г-00	0,4	0,03	не норм	не норм	0,02	0,022
Никель (II) азотнокислый 6-водный (ГОСТ 4055-78)	0,04	0,001	0,003	0,01	не норм	0,029
Алюминий азотнокислый 9-водный ГОСТ 3757-75	0,05	0,01	0,05	0,02	не норм.	0,01
Никель углекислый основной (ГОСТ 4466-78)	0,3	0,002	0,01	0,05		0,52

Условия пассивации, предшествующей выгрузке катализатора, как это показано, например, в работе [3], существенно различаются характером сред, последовательностью их ввода и скоростью охлаждения: в пробах 1, 4, 5 и 10 катализатор пассивировали в среде водяного пара до температуры 350÷400°C (образец 5 – до температуры 180 °C), а затем технического азота со скоростью охлаждения 30÷40°C/ч; в пробах 2 и 3 – вначале в атмосфере азота до температуры 300÷350°C и затем в паре при скорости охлаждения 30÷40°C/ч в первом случае и 15°C/ч – во втором случае; в пробах 6 и 8 – в азоте, а затем в атмосфере воздуха со скоростью 20÷30 °C/ч в первом и 15 °C/ч во втором случае. Катализатор пробы 7 не пассивировался, только охлаждался паром до температуры 120°C, пробы 9 – паром до температуры 350°C и воздухом.

По информации предприятий (пробы 1, 3, 5) природный газ не очищался от серосодержащих соединений и их концентрация, в пересчете на H_2S , составляла: 0,46 (проба 1); 0,91 (проба 3) и 9,6 мг/м³ (проба 5). В других предприятиях газ подвергается специальной очистке непосредственно поглотителем ГИАП-10 (проба 4) до остаточного содержания соединений серы в пересчете на H_2S – не более 1 мг/м³. Конверсией серосодержащих примесей на катализаторе АКМ с последующей хемосорбцией H_2S на поглотителе ГИАП-10 или их аналогах до остаточного содержания H_2S 0,001÷0,005 мг/м³ (пробы 2, 6, 7, 8, 9 и 10). Воздух, забираемый из атмосферы, проходил на всех предприятиях только стадию пылеулавливания (степень и способы очистки предприятиями не уточнялись).

Водоподготовка на предприятиях тоже осуществляется по-разному. Например, производства (пробы 3, 4, 6, 7 и 9) ограничиваются известкованием и двухступенчатым ионитным умягчением. Солеосодержание колеблется от 1,2 (пробы 7 и 9) до 2,5 мг/л в остальных пробах; жесткость – от 0,04 (проба 7) до 5 мг-экв/л (пробы 3 и 9); содержание $Fe_{общ}$ – от 0,05 (пробы 6 и 9) до 0,6 мг/л (проба 7); концентрация хлоридов – на уровне 0,2 мг/л. Другие производства (пробы 1, 8 и 10) проводят глубокое (трехступенчатое)

обессоливание. Солеосодержание в воде для производства пара колеблется в интервале 0,1÷0,15 мг/л; жесткость находится на уровне 0,003 мг-экв/л; содержание $Fe_{общ}$ – 0,02÷0,03 мг/л; концентрация хлоридов находится на уровне 0,2 мг/л. Трехступенчатая схема обессоливания воды, по сравнению с двухступенчатой, обеспечивает не менее, чем на порядок меньшее солеосодержание (верхний предел солеосодержания составляет 0,1 вместо 2,5 мг/л) [4, 5]. Третья группа предприятий (пробы 2 и 5) в качестве питательной воды котлов применяет смесь (1:1) парового конденсата и химически очищенной по двухступенчатой схеме воды. Однако, такая система водоподготовки дает гораздо худшие результаты: солеосодержание увеличивается до 30÷130 мг/л, жесткость – до 7 мг-экв/л, содержание $Fe_{общ}$ – до 80 мг/л, концентрация хлоридов – до 10÷50 мг/л, а сульфатов – до 55 мг/л.

Существенное различие в показателях качества природного газа и воды для пара, различие в схемах конверсии и условиях пассивации, возможные нарушения режима конверсии, а также разный срок эксплуатации катализатора (от 2 до 5 лет) создают предпосылки для неодинакового состава и свойств партий отработанных катализаторов. Поэтому необходим сравнительный анализ образцов для получения предельных и среднестатистических значений основных показателей качества выгруженных катализаторов, предназначенных для утилизации. Кроме того, такой анализ позволит сделать выводы о необходимости качественной подготовки сырья, подаваемого на конверсию.

По среднестатистическим данным в составе свежего катализатора массовая доля основных компонентов [1, 3] составляет: NiO 6,5 ÷ 7,5 и Al_2O_3 – 85% масс. Из примесей в свежем катализаторе регламентируется только сера – не более 0,005% масс. Однако, кроме серы, в состав катализатора могут входить и другие примеси, ассортимент которых определяется составом катализаторного сырья. Такие примеси как щелочные металлы, железо, хлор, кремний регламентируются в сырье для катализаторов. Исходя из ожидаемого и согласно стандартам [4] содержания примесей в сырье (табл. 2) был проведен ориентировочный

расчет верхнего предела содержания этих примесей в свежем катализаторе по формуле:

$$C = \sum_{i=1}^n \lambda_i C_{ij}, \quad (1)$$

где C_i - ожидаемое содержание i -той примеси в свежем катализаторе, обусловленное качеством сырья;

λ_j - доля сырьевого компонента j , содержащего i -ю примесь;

C_{ij} - содержание i -той примеси в компоненте j .

Наибольшее расчетное содержание примесей в катализаторах нанесенного типа (при использовании в качестве сырья глинозема марки Г-00) может составить: N_2O и K_2O – 0,36; Fe_2O_3 – 0,04; Cl – 0,0011; SO_3 – 0,004; SiO_2 – 0,024; тяжелых металлов – 0,036 % массовых.

Эти данные позволяют выявить долю примесей, образующихся при эксплуатации. Определение никеля, алюминия, кальция и серы проводили по методикам, изложенным в технических условиях на алюмоникелевый катализатор конверсии природного газа [5 – 7]. В полученных после растворения катализаторов растворах определяли также содержание соединений железа, натрия, фосфора и кремния, определение которых не предусмотрено техническими условиями на катализатор.

Для определения общей серы, а также углерода, использовали метод выжигания [8], а для определения хлора - азотнокислую вытяжку. Кремний и фосфор определяли фотокolorиметрическим методом [9].

Химический состав [1, 2] отработанных катализаторов нанесенного типа приведен в табл. 3. Содержание никеля в пересчете на NiO в исследованных пробах колеблется в пределах 6,0-9,6 %. Остальное - соединения алюминия и примеси. Примесями, внесенными в катализатор

при эксплуатации, считались те, которые выявлялись только в отработанных катализаторах или фактическое содержание которых превысило расчетное максимальное, имеющееся в свежих образцах (соединения S , Cl , Fe , Na , K , Ca , Si , P , а также C). Сравнивая данные таблицы 3 с расчетным максимальным содержанием примесей в свежих катализаторах (табл. 2.), следует отметить, что в отработанных катализаторах превышение содержания примесей составляет: серы от 3 до 30, железа от 6 до 12, хлора от 15 до 40 и кремния от 9 до 15 раз.

Примеси соединений натрия и калия находятся на верхнем уровне регламентируемых в сырье концентраций. Характерным является (табл. 4) неравномерное распределение примесей между наружной поверхностью и объемом гранулы катализатора [3]. Например, в большинстве проб в наружном слое катализатора (соскобе толщиной 0,5 мм) содержание соединений железа и серы выше почти в два раза, чем в объеме.

Неравномерность распределения примесей может быть обусловлена отложением аэрозолей, приносимых водяным паром, природным газом и воздухом, а также возможной миграцией примесей, внесенных катализаторным сырьем, из объема на поверхность, а нанесенных конвертируемым сырьем - с поверхности в объем под влиянием реакционной среды. В пользу первого говорит, например, то, что наибольшее содержание серы обнаружено в пробах катализаторов 3 и 5, взятых в производствах, где природный газ от соединений серы не очищался, (ее содержание составляло 0,91 и 9,6 мг/м³ соответственно). Этим катализаторам свойственно также наибольшее суммарное содержание блокирующих примесей, приносимых с паром из-за недостаточно качественной водоподготовки и, как следствие, наименьший срок эксплуатации – 2 года. В пользу второго – относительно равномерное распределение соединений кремния и фосфора.

Таблица 3

Химический состав отработанных катализаторов нанесенного типа

Компонент	Тип катализаторов, номер пробы									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NiO	7,2	6,4	6,7	6,8	7,2	6,4	6,3	7,7	9,6	6,2
Al_2O_3	89,4	87,2	85,7	86,8	83,6	87,3	86,7	85,0	89,8	84,8
CaO	0,098	0,130	0,120	0,082	0,164	0,113	0,075	0,110	0,10	0,20
Fe_2O_3	0,31	0,26	0,51	0,28	0,29	0,53	0,44	0,27	0,28	0,25
C	0,018	Не обн.	0,018	Не обн.	0,018	0,018	0,030	0,018	<0,01	<0,01
Cl	0,04	0,04	0,03	0,04	0,07	0,04	0,03	0,02	следы	следы
SO_3	0,047	0,087	0,170	0,110	0,250	0,032	0,032	0,040	0,020	0,020
P_2O_5	0,049	0,041	0,036	0,033	0,028	0,025	0,031	0,043	Не обн.	Не обн.
$Na_2O + K_2O$	0,10	0,30	0,41	0,20	0,23	0,25	<0,01	0,10	<0,01	0,042
SiO_2	0,278	0,278	0,278	0,235	0,450	0,410	0,260	0,260	0,320	0,260
ППП	0,90	0,35	0,38	1,10	1,10	1,20	1,27	1,15	1,32	0,24

Таблица 4

Содержание примесей в наружном соскобе и в объеме катализатора

№ пробы	Содержание примесей по слоям (наружный/внутренний), % масс.				
	P_2O_5	S	SiO_2	SO_3	Fe_2O_3
1	0,057/0,044	0,02/0,02	0,3/0,28	0,14/0,04	1,52/0,18
2	0,046/0,037	не опр	0,31/0,28	0,19/0,08	не опр.
3	0,037/0,032	0,038/0,018	0,47/0,26	0,38/0,15	1,72/0,38
4	не опр	не опр	0,32/0,22	0,28/0,09	не опр
5	0,028/0,019	0,018/0,018	0,47/0,45	0,42/0,25	не опр
6	0,025/0,023	0,018/0,018	0,49/0,41	0,06/0,03	0,92/0,50
7	0,032/0,027	0,076/0,025	0,3/0,26	0,06/0,03	1,46/0,36
8	0,072/0,036	0,02/0,02	0,28/0,26	0,08/0,04	1,34/0,15
9	не опр	не опр	0,38/0,32	0,06/0,02	1,15/0,08
10	не опр	не опр	0,27/0,26	0,05/0,02	1,18/0,03

Наибольший срок эксплуатации (4-5 лет) имеют катализаторы второй степени конверсии метана (пробы 4, 7, 8 и 10), поскольку, даже при недостаточно качественной газо- (проба 4) и водоподготовке (пробы 4 и 7), основная часть примесей, вносимых с конвертируемым сырьем, задерживается на катализаторах первой степени конверсии [11].

3. Выводы. Таким образом, для минимизации количества примесей, вносимых с конвертируемым сырьем, и обеспечения продолжительного срока эксплуатации катализаторов необходима двухступенчатая очистка природного газа от сернистых соединений, обеспечивающая остаточное содержание сернистых соединений в пересчете на H_2S не более $0,005 \text{ мг/м}^3$ и трехступенчатая водоподготовка, обеспечивающая солесодержание на уровне $0,1 \text{ мг/л}$.

Литература

1. Суворин А. В. Характеристика отработанных никель-содержащих катализаторов / Суворин А. В., Савенков А. С. // Тезисы докладов IV Российской конференции «Проблемы дезактивации катализаторов» г. Омск, 6-9 сентября 2004 г. – Омск, 2004. – С. 288-290.
2. Substitution of alumina by spent catalyst carrier in the refractory production / Vladislav M. Sokolov, Luydmila G. Litvin, Valeriy V. Martynenko, Alexander V. Suvorin, Alexander N. Mekhed // GLOBAL SYMPOSIUM ON RECYCLING, WASTE, TREATMENT AND CLEAN TECHNOLOGY “REWAS – 04” Madrid, Spain, September 26-29, 2004 – Madrid, 2004. – P. 381-390.
3. Отработанные алюмоникелевые катализаторы нанесенного типа. Влияние условий пассивации на их физико-химические и технические характеристики / А. В. Суворин, В. В. Казаков, А. В. Роменский и др. // Хімічна промисловість України. – 2009. – № 5 (94). – С. 13-16.
4. Технологія аміаку / [Янковський М.А., Демиденко І.М., Мельников Б.І. і др.]. – Дніпропетровськ: ВПК УДХТУ, 2004. – 293 с.
5. Аммиак. Вопросы технологии / [Демиденко И.М., Янковский Н.А., Степанов В.А. и др.]; под ред. Янковского Н.А. – Горловка: ОАО «Концерн Стирол», 2001. – 497 с.
6. Химические продукты для производства катализаторов азотной промышленности. Каталог /

[сост. В.В. Роденко, А.Г. Шкуров, Н.М. Страхова]. – Черкассы: НИИТЭХИМ, 1986. – 20 с.

7. Катализатор никелевый для конверсии газообразных углеводородов ГИАП 3-6Н. Технические условия. ТУ У 6-04687873.035-97. – [Срок введения с 1998-01-30, срок действия – не ограничен. ОКП 21 7132]. – К.: М-во пром. политики, 1997. – 47 с.
8. Мухина З. С. Методы анализа металлов и сплавов. / Мухина З. С., Никитина Е. И. – М.: Металлургия, 1987. – 243 с.
9. ТУ У 6-04687873.035-97. Катализатор ГИАП-3-6Н никелевый для конверсии газообразных углеводородов. Технические условия.
10. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 447 с.
11. Суворин О. В. Пориста структура, склад та залишкова активність спрацьованих катализаторів парової конверсії метану / В. О. Суворін, О. В. Суворін. // Хімічна промисловість України. – 2000. – № 6 (41). – С. 41-44.

References

1. Suvorin A. V. Charakteristika otrabotannyh nikel'-soderzhashhih katalizatorov / Suvorin A. V., Savenkov A. S. // Tezisy dokladov IV Rossijskoj konferencii «Problemy dezaktivacii katalizatorov» g. Omsk, 6-9 sentjabrja 2004 g. – Omsk, 2004. – S. 288-290.
2. Substitution of alumina by spent catalyst carrier in the refractory production / Vladislav M. Sokolov, Luydmila G. Litvin, Valeriy V. Martynenko, Alexander V. Suvorin, Alexander N. Mekhed // GLOBAL SYMPOSIUM ON RECYCLING, WASTE, TREATMENT AND CLEAN TECHNOLOGY “REWAS – 04” Madrid, Spain, September 26-29, 2004 – Madrid, 2004. – R. 381-390.
3. Otrabotannye aljumonikelevye katalizatory nanesennogo tipa. Vlijanie uslovij passivacii na ih fiziko-himicheskie i tehniczeskie harakteristiki / A. V. Suvorin, V. V. Kazakov, A. V. Romenskij i dr. // Himichna promislovist' Ukraini. – 2009. – № 5 (94). – S. 13-16.
4. Tehnologija amiaku / [Jankovskij M.A., Demidenko I.M., Mel'nikov B.I. i dr.]. – Dnipropetrovsk: VPK UDHTU, 2004. – 293 s.
5. Ammiak. Voprosy tehnologii / [Demidenko I.M., Jankovskij N.A., Stepanov V.A. i dr.]; pod red. Jankovskogo N.A. – Gorlovka: OAO «Koncern Stirol», 2001. – 497 s.
6. Himicheskie produkty dlja proizvodstva katalizatorov azotnoj promyshlennosti. Katalog / [sost. V.V. Rodenko, A.G. Shkurov, N.M. Strahova]. – Cherkassy: NIITeHIM, 1986. – 20 s.

7. Katalizator nikelovij dlja konversii gazoobraznyh uglevodorodov GIAP 3-6N. Tehnicheskie uslovija. TU U 6-04687873.035-97. – [Srok vvedenija s 1998-01-30, srok dejstvija – ne ogranichen. OKP 21 7132]. – K.: M-vo prom. politiki, 1997. – 47 s.
8. Muhina Z. S. Metody analiza metallov i splavov. / Muhina Z. S., Nikitina E. I. - M.: Metallurgija, 1987. – 243 s.
9. TU U 6-04687873.035-97. Katalizator GIAP-3-6N nikelovij dlja konversii gazoobraznyh uglevodorodov. Tehnicheskie uslovija.
10. Lur'e Ju. Ju. Analiticheskaja himija promyshlennyh stochnyh vod. – M.: Himija, 1984. – 447 s.
11. Suvorin O. V. Porista struktura, sklad ta zalishkova aktivnist' sprac'ovanih katalizatoriv parovoї konversii metanu / V. O. Suvorin, O. V. Suvorin. // Himichna promislovist' Ukraїni. – 2000. – № 6 (41). – S. 41-44.

Суворін О. В. ВПЛИВ УМОВ ПІДГОТОВКИ СИКОВИНИ НА СКЛАД ТА ТЕРМІН ЕКСПЛУАТАЦІЇ АЛЮМОНІКЕЛЕВИХ КАТАЛІЗАТОРІВ КОНВЕРСІЇ МЕТАНУ

У статті представлені результати хімічного аналізу 10-ти проб відпрацьованих алюмонікелевих каталізаторів конверсії метану, які експлуатувалися на різних підприємствах в близьких технологічних умовах, але при різних способах підготовки сировини. Розглянутий вплив якості підготовки сировини, яка подається на конверсію, на якісний та кількісний склад домішок, що наносяться при експлуатації каталізаторів та на термін їх експлуатації.

Ключові слова: алюмонікелеві каталізатори, конверсія метану, якість сировини, термін експлуатації, склад відпрацьованих каталізаторів.

Suvorin A. V. INFLUENCE OF RAW MATERIAL TERMS PREPARATION OF ON COMPOSITION AND TERM OF EXPLOITATION OF Al-Ni CATALYSTS FOR METHANE CONVERSION

In the article the results of chemical analysis of composition are presented 10 tests of spent aluminum-nickel catalysts conversions of methane, which was exploited on different enterprises in near technological terms, but at the different methods of preparation of raw material. Influence of quality of preparation of raw material, which is given on conversion on high-quality and quantitative composition of admixtures, inflicted during exploitation of catalysts and term of their exploitation, is considered. The necessity of the use of three-stage method of preparation of water is rotined for the production of steam, and also insufficiency of the single-stage cleaning of natural gas and air for providing of long term of exploitation of catalysts.

Key words: aluminum-nickel catalysts, conversion of methane, quality of raw material, term of exploitation, composition of spent catalysts.

Суворін Олександр Вікторович – д.т.н., доцент, завідувач кафедри технології неорганічних речовин і екології, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк) avsuvorin@rambler.ru

Рецензент: Глікін М. А. - д.т.н., професор,

Стаття надана 15.10.2014

УДК 661.874

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ ОСНОВНОГО КАРБОНАТА НИКЕЛЯ**Танцюра Э. В.****THE INVESTIGATIONS OF BASIC NICKEL CARBONATES PRECIPITATION PROCESS****Tantsyura E. V.**

В работе изучен химизм и особенности методов получения основного карбоната никеля. Проведен термодинамический анализ данных процессов и представлены кривые потенциометрического титрования, характерные для изучаемых процессов, по которым рассчитаны необходимые количества осадителя. Особое внимание уделено гомогенному осаждению из раствора с использованием карбамида в качестве осадителя. По результатам исследований можно сделать выводы о некоторых аспектах механизма образования осадка основного карбоната никеля (ОКН).

Проанализированы основные достоинства и недостатки описанных способов.

Ключевые слова: основной карбонат никеля, осаждение, потенциометрия, титрование, гидролиз, карбамид.

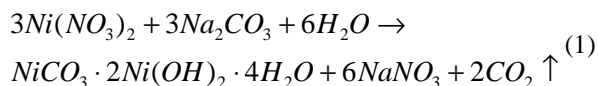
1. Введение. Развитие важнейших областей науки и техники предъявляет принципиально новые требования к большому числу неорганических веществ, производимых промышленностью для нужд народного хозяйства. Они должны обладать комплексом заранее заданных физико-химических свойств и определенной физической структурой [1]. Особенно выполнение этих условий актуально в производстве катализаторов, а также в производстве компонентов для них. Одной из важных задач промышленного катализа является разработка новых экологически безопасных, ресурсо- и энергосберегающих технологий производства катализаторов для эксплуатации в различных отраслях промышленности химии, нефтехимии, энергетике, металлургии, пищевой промышленности, фармакологии) [2]. В то же время, затраты катализатора, как правило, составляют лишь доли процента в себестоимости целевого продукта производства. Поэтому при их производстве, в отличие от большинства крупнотоннажных продуктов, определяющей характеристикой является не себестоимость, а активность и устойчивость в работе [3]. Одним из основных параметров, определяющих каталитическую активность, является развитие поверхности, т.е. высокая дисперсность активных

компонентов катализатора [4]. Метод приготовления должен обеспечивать получение катализаторов и их компонентов, обладающих заданным химическим составом, заданной величиной поверхности и оптимальной структурой [5]. Этими условиями и следует руководствоваться при получении таких осадков как, например, ОКН. ОКН нерастворим в воде, растворим в солях аммония и аммиаке [6], имеет вид светло-зеленых кристаллов с кубической решеткой [7]. Его, как правило, используют в производстве никельвольфрамсульфидных катализаторов для гидрогенизационных процессов нефтепереработки [8], никельхромовых катализаторов (для гидрирования пропионового альдегида), никельалюмохромовых и др. ОКН также используют в производстве ферритов, радиокерамических изделий и порошкообразного никеля [6].

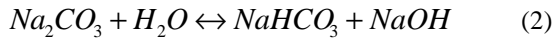
2. Химизм процессов получения ОКН.

Основными методами получения ОКН в промышленности являются методы гетерогенного осаждения.

1. Известно получение основного карбоната никеля взаимодействием водных растворов солей никеля и карбоната щелочного металла [9]. Обычно в качестве осадителя используют соду, осаждение протекает по реакции (1):



При реакции с солями металлов наблюдают, как правило, неполное использование карбоната натрия, что дает основание предположить сложный механизм процесса. Не вся израсходованная сода используется в процессе химического осаждения. В маточном растворе, полученном в процессе осаждения, присутствует бикарбонат натрия, что вызвано протеканием гидролиза карбоната натрия по реакции (2):



Следовательно, процесс взаимодействия из-за частичного гидролиза карбоната натрия протекает в системе $Ni(NO_3)_2 - Na_2CO_3 - NaHCO_3 - H_2O$.

Изменение состава маточного раствора в процессе химического осаждения связано с протеканием в системе вторичных реакций. Действительно, составляющие систему соли, находящиеся в разных фазах, различны по своему химическому характеру: в осадке – основная соль (основной карбонат никеля), в маточном растворе – кислая соль (бикарбонат натрия). Накопление бикарбоната натрия в маточных растворах свидетельствует о том, что в определенных условиях он не участвует в реакции образования основного карбоната никеля и тем самым обуславливает низкую степень использования карбоната натрия в процессе осаждения [1]. К недостаткам данного метода можно также отнести наличие ионов натрия, которые отрицательно воздействуют на активность получаемых из ОКН катализаторов. Это приводит к необходимости промывки продукта, и как следствие, образованию большого количества сточных вод, содержащих натрий и недоосажденный никель. Однако, несмотря на недостатки, содовым осаждением широко пользуются при получении основного карбоната никеля, поскольку он позволяет достаточно эффективно осадить никель из раствора. Для изучения данных процессов использовали осадительное потенциометрическое титрование. На рис. 1 представлены кривые потенциометрического титрования (КПТ) нитрата никеля содой.

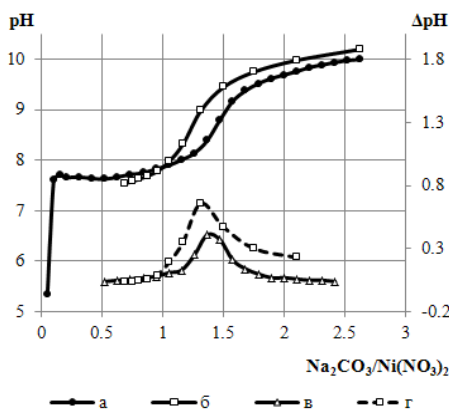
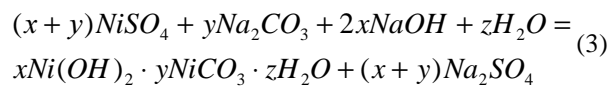


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования нитрата никеля раствором карбоната натрия:
 а – прямое титрование, б – обратное титрование,
 в – дифференциальная кривая прямого титрования,
 г – дифференциальная обратного титрования

Как показывает обработка КПТ, первые порции раствора карбоната натрия были использованы для повышения pH среды, также, на этом этапе прошла первая ступень осаждения. 0,12 моль карбоната натрия необходимо добавить на 1 моль соли никеля, для того чтобы инициировать осаждение основных

солей никеля. Далее осаждение проходит при постоянном значении pH до почти 0,5 – 0,6 молей карбоната натрия на 1 моль соли никеля. После этого pH увеличивается, сначала постепенно, а затем более быстро к точке перегиба. Перегиб на кривой pH титрования был получен при значении 1,4 моля. Это соответствует оптимальному соотношению осадитель:соль, при котором происходит полное осаждение ОКН [10].

2. Другим похожим методом является получение ОКН из никельсодержащих промывных вод линии никелирования гальванических производств. Промывные сточные воды на гальванических производствах образуются при промывке металлоизделий после их химической и электрохимической обработки [11]. Предлагается комплексная технология очистки никельсодержащих промывных сточных вод с регенерацией никеля. К преимуществам данного метода можно отнести его экономичность, возможность эффективной обработки образующегося осадка. Основными реагентами, применяющимися для нейтрализации и осаждения тяжелых металлов из кислых растворов, являются едкий натр и карбонат натрия. При осаждении никеля содой образуется практически нерастворимый, плотный осадок гидроксокарбоната никеля, который легко отделяется от раствора. Образование основной соли переменного состава происходит по реакции (3):



На рис. 2 представлены КПТ сульфата никеля содой.

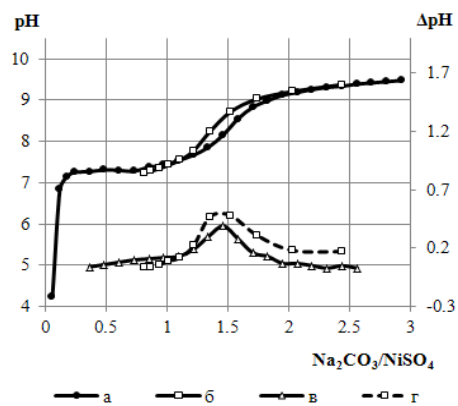
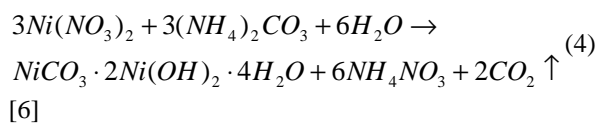


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования сульфата никеля раствором карбоната натрия:
 а – прямое титрование, б – обратное титрование,
 в – дифференциальная кривая прямого титрования,
 г – дифференциальная обратного титрования

Механизм образования ОКН из сульфата никеля схож с таким же процессом с использованием нитрата. Соотношение осадитель:соль составляет 1,46 моль/моль. Однако

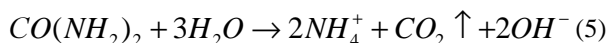
применение этих реагентов не лишено ряда недостатков. Для наиболее полного выделения ионов никеля из раствора целесообразно применять соду и избегать пользоваться такими реагентами, как щелочи [12]. Поскольку сульфаты являются каталитическими ядами, то использование сульфата никеля для получения ОКН как сырья для катализаторов имеет существенный недостаток, который заключается в необходимости отмывки продукта.

3. Осаждение углеаммонийными солями (УАС). Реакция протекает по следующему механизму:

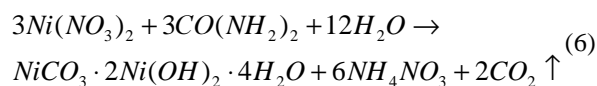


Процесс проводят при температуре 60⁰С и рН рабочей среды около 7. Скорость осаждения влияет на выход целевого продукта. Так, при медленном осаждении осадок состоит из влаги и ОКН, в таком случае возможно наличие незначительного количества других составляющих – 2-5% (Ni(OH)₃, NiOOH, азотнокислый нитрат никеля). При быстром сливании растворов количество этих составляющих увеличивается (10-24%), соответственно уменьшается количество основного компонента. Преимущество данного метода в том, что УАС не содержат натрия. К недостаткам можно отнести необходимость отмывки осадка от аммиачной селитры. Наличие и количество аммиачной селитры в полученных отмытых осадках зависит от степени отмывки.

4. Гомогенное осаждение карбамидом. При нагревании водного раствора до температуры выше 70⁰С мочевины разлагается с выделением аммиака, диоксида углерода с одновременным повышением рН раствора по схеме:



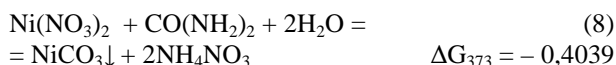
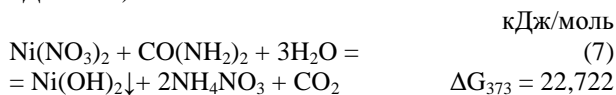
Вследствие того, что образование ОН происходит равномерно во всем объеме, что легко достигается простым перемешиванием, то и образование осадка также происходит во всем реакционном объеме. Это позволяет избежать локальных пересыщений и неоднородности осадка. Суммарная реакция выглядит следующим образом:



С достаточной скоростью гидролиз карбамида протекает при нагреве раствора до температуры 90-100⁰С [6], т.к. мочевины является весьма слабым основанием [1]. Осадки, полученные данным способом, имеют, как правило, кристаллы совершенной формы [13] и легко отмываются от

водорастворимых примесей. К недостаткам данного метода можно отнести относительно дорогую стоимость осадителя.

Термодинамические расчеты показали, что никель в водном растворе взаимодействует лишь с продуктами гидролиза карбамида, и существует лишь небольшая вероятность образования карбоната при температуре 357,9 – 373 К (0 – (-0,4039) кДж/моль).



За основу для определения количества осадителя был выбран метод потенциометрического титрования, поскольку водородный показатель является главным параметром процесса химического осаждения, и варьирование его величины сильно сказывается на физико-химических свойствах и составе осадков [1]. По результатам титрования были построены кривые потенциометрического титрования в координатах рН – соотношение эквивалентов осадитель - катион металла. Также было проведено обратное титрование, поскольку этапы образования основной соли в обратном порядке, как правило, в других интервалах рН (так называемый гистерезис). На Рис. 3 а, б, в, г приведены кривые титрования нитрата никеля раствором гидролизованного карбамида.

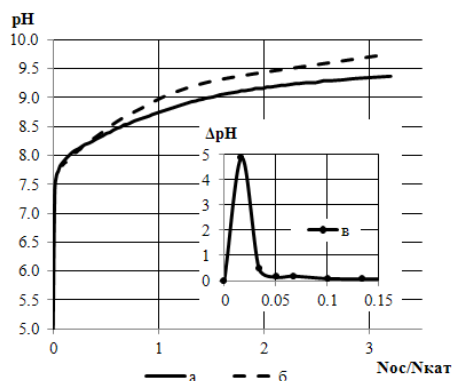


Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования нитрата никеля раствором гидролизованного карбамида: а – прямое титрование, б – обратное титрование, в – дифференциальная кривая прямого титрования

В результате обработки потенциометрических кривых были получены следующие результаты. N_{ос}/N_{кат} рассчитанное на свободный аммиак составляет 1,03.

3. Выводы. Таким образом, в настоящей работе рассмотрены методы получения ОКН, а также выполнено потенциометрическое осадительное титрование в системе соль–осадитель. Исходя из значений произведения растворимости, для гидроксида никеля $3,1 \cdot 10^{-16}$, для карбоната никеля $1,63 \cdot 10^{-7}$, можно сделать вывод, что вначале происходит образование гидроксида, а затем – карбоната никеля. Соотношение осадитель–соль для содового метода 1,40–1,46, для карбамидного осаждения 1,03 (рассчитанное на свободный аммиак) молей осадителя на моль соли никеля. Вышеприведенные данные показывают, что качество осадка напрямую зависит от способа его получения. Так, при осаждении содой в осадке присутствуют ионы натрия, что может негативно сказаться на получаемых из ОКН катализаторах. Применение сульфата никеля требует дополнительные расходы на отмывку продукта. Карбамидное осаждение позволяет получить высокодисперсный легкофильтрующийся осадок. Дальнейшие исследования будут направлены на поиск оптимальных условий осаждения.

Л и т е р а т у р а

1. Вассерман И. М. Химическое осаждение из растворов / Вассерман И. М. – Л.: Химия, Ленинград. отд-ние, 1980. – 280 с.
2. Пармон В. Н. Катализ в промышленности / Пармон В. Н., Носков А. С. – 2001. – № 1. – С.6.
3. Технология катализаторов / [Мухленов И. П., Добкина Е. И., Дерюжкина В. И., Сороко В. Е.] ; под ред. И. П. Мухленова. — [3-е изд.]. – Л.: Химия, 1989. – 272 с.
4. Боресков Г. К. Катализ. Вопросы теории и практики. Избранные труды. / Боресков Г. К. – Новосибирск: Наука, 1987. – 538 с.
5. Дзисько В. А. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов / Дзисько В. А., Карнаухов А. П., Тарасова Д. В. – Новосибирск: Наука, 1978. – 384 с.
6. Осаждение гидрокарбоната никеля из раствора азотнокислого никеля карбамидом / Суворин В. А., Дьяконов Я. И., Корчуганова Е. Н., Руденко В. Д. // Исследования и разработка сырья для приготовления катализаторов. Труды ГИАП. – М., 1990. – С. 43–47.
7. Федоров И. П. Никеля карбонат // Химическая энциклопедия: в 5 т. – М., 1992. – Т 3. – С. 480.
8. Радченко Е. Д. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки / Радченко Е. Д., Нефедов Б. К., Алиев Р. Р. – М.: Химия, 1987. – 224 с.
9. Пат. 116020 СССР. Способ осаждения основного карбоната никеля / Вассерман И. М., Петрова В. П., Щербачев А. А. № 591185 ; заявл. 01.01.1958 ; опубл. 03. 02. 1958.
10. Mallya R. M. Studies on the basic carbonates of nickel. Part III: Potentiometric Study of Precipitation / Mallya R. M., Vasudeva Murthy A. R. // Journal of the Indian institute of science. – 1961. – Vol. 43. – P. 76–86.
11. Запольский А. К. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства. / Запольский А. К., Образцов В. В. – К.: Техніка, 1989. – 188 с.
12. Терновцев В. Е. Замкнутая система очистки промывных вод линии никелирования гальванических производств / Терновцев В. Е., Кочетов Г. М. // Коммунальное хозяйство городов.: науч.-техн. сб. – 2002. – № 47. – С. 162–167.
13. Пахомов Н. А. Научные основы приготовления катализаторов / Пахомов Н. А. – Новосибирск, 2009. – 282с.

References

1. Vasserman I. M. Himicheskoe osazhdenie iz rastvorov / Vasserman I. M. – L.: Himiya, Leningrad. otd-nie, 1980. – 280 s.
2. Parmon V. N. Kataliz v promyshlennosti / Parmon V. N., Noskov A. S. – 2001. – № 1. – S.6.
3. Tehnologiya katalizatorov / [Muhlenov I. P., Dobkina E.I., Deryuzhkina V. I., Soroko V. E.] ; pod red. I. P. Muhlenova. — [3-e izd.]. – L.: Himiya, 1989. – 272 s.
4. Boreskov G. K. Kataliz. Voprosi teorii i praktiki. Izbrannii trydi / Boreskov G. K. – Novosibirsk: Nayka, 1987. – 538 s.
5. Dzis'ko V.A. Fiziko-himicheskie osnovi sinteza oksisnyh katalizatorov / Dzis'ko V.A., Karnayhov A.P., Tarasova D. V. – Novosibirsk: Nayka, 1978. – 384 s.
6. Osazhdenie gidroksokarbonata nikelya iz rastvora azotnokislogo nikelya karbamidom / Suvorin V. A., D'yakonov Ya. I., Korchyganova E. N., Rydenko V. D. // Issledovaniya i razrabotka sir'ya dlya prigotovleniya katalizatorov. Trudi GIAP. – M., 1990. – S. 43–47.
7. Fedorov I. P. Nikelya karbonat // Himicheskaya entsiklopediya: v 5 t. – M., 1992. – Т 3. – С. 480.
8. Radchenko E. D. Promyshlennyye katalizatori gidrogenizatsionnyh processov neftepererabotki / Radchenko E. D., Nefedov B. K., Aliev R. R.. – М.: Himiya, 1987. – 224 s.
9. Patent 116020 SSSR, 1958. Sposob osazhdeniya osnovnogo karbonata nikelya / Vasserman I. M., Petrova V. P., Shherbakov A. A. № 591185 ; zayavl. 01.01.1958 ; opubl. 03. 02. 1958.
10. Mallya R. M. Studies on the basic carbonates of nickel. Part III: Potentiometric Study of Precipitation / Mallya R. M., Vasudeva Murthy A. R. // Journal of the Indian institute of science. – 1961. – Vol. 43. – P. 76–86.
11. Zapol'skij A. K. Kompleksnaya pererabotka stochnyh vod gal'vanicheskogo proizvodstva / Zapol'skij A. K., Obrazcov V. V. – К.: Tehnika, 1989. – 188 s.
12. Ternovcev V. E. Zamknyataya Sistema ochistki promyvnyh vod linii nikelirovaniya gal'vanicheskikh proizvodstv / Ternovcev V. E., Kochetov G. M. // Kommunal'noe hozyajstvo gorodov: nauch.-tehn. sb. – 2002. – № 47. – S. 162–167.
13. Pahomov N. A. Nauchnie osnovi prigotovleniya katalizatorov / Pahomov N. A. – Novosibirsk, 2009. – 282 s.

Танцюра Е. В. Дослідження процесів осадження основного карбонату нікелю

У роботі вивчено хімізм та особливості методів отримання основного карбонату нікелю. Проведений термодинамічний аналіз даних процесів і представлені криві потенціометричного титрування, характерні для досліджуваних процесів, за якими розраховані необхідні кількості осадника. Особливу увагу приділено гомогенному осадженню з розчину з використанням карбаміду в якості осадника. За результатами досліджень можна зробити висновки про деякі аспекти

механізму утворення осаду ОКН. Проаналізовані основні переваги і недоліки описаних способів.

Ключові слова: основний карбонат нікелю, осадження, гідроліз, потенціометрія, титрування, карбамід.

Tantsyura E. V. The investigations of basic nickel carbonates precipitation process

The chemism and the features of the basic nickel carbonate obtaining methods are studied in the paper. The thermodynamic analysis of processes data is carried out. The potentiometric titration curves, typical for the studying processes, are presented. due to these curves the required precipitant amount is calculated. Particular attention is paid to the homogeneous precipitation from solution with carbamide as a precipitant. Conclusions about some aspects

of BNC precipitate formation mechanism can be made by the results of researches. the main advantages and disadvantages of the described methods are analyzed.

Key words: basic nickel carbonate, precipitation, hydrolysis, potentiometry, titration, carbamide.

Танцюра Емілія Володимирівна - аспірант кафедри загальної та фізичної хімії, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Сєвєродонецьк) mila.tansyra@yandex.ua.

Рецензент: **Суворін О. В.** - д.т.н., доцент

Стаття подана 03.10.2014

УДК 66.021.1

**ВИЗНАЧЕННЯ НИЖНЬОЇ МЕЖИ РОБОТИ ТАРІЛОК ПРОВАЛЬНОГО ТИПУ
З РІЗНИМИ ГЕОМЕТРИЧНИМИ ПАРАМЕТРАМИ****Тараненко Г. В.****DETERMINATION OF LOW LIMIT OF WORK OF TRAYS WITH DIFFERENT
GEOMETRICAL PARAMETERS****Taranenko G. V.**

У статті наведено результати дослідження нижньої межі роботи тарілок провального типу з різними геометричними характеристиками. Запропоновано рівняння для розрахунку нижньої межі роботи тарілок провального типу для колонни діаметром 0,057 м.

Ключові слова: тарілка провального типу, межа роботи, швидкість газу та рідини, вільний переріз тарілки, діаметр, отвір, колонна.

1. Вступ. В останній час вітчизняні і зарубіжні дослідники та промисловці приділяють велику увагу роботі різноманітних конструкцій контактних тарілок для проведення процесів масопередачі. Серед контактних тарілок особливе місце займають дірчасті та решітчасті тарілки провального типу без переливних пристроїв. До переваг останніх відносяться висока продуктивність і ефективність роботи, простота конструкції, низька собівартість виготовлення, монтажу та експлуатації. Крім цього, тарілки провального типу можуть працювати тривалий час із забрудненими потоками рідини та газу без забиття отворів чи щілин.

Останнім часом почали використовуватись тарілки провального типу з великим діаметром отворів [1–3]. У содовому виробництві [1] були використані дірчасті тарілки провального типу з отворами діаметром $d_0 = 0,09 - 0,14$ м і вільним перерізом $f = 0,2 - 0,4$. Діаметр колони складав $D = 3,0$ м. В коксівному виробництві [2] використані тарілки провального типу з вільним перерізом $f = 0,3$ і діаметром отворів $d_0 = 0,07$ м. Діаметр колони складав $D = 5,0$ м. В роботі [3] розглядалося використання великодірчастих тарілок провального типу в пінних апаратах для очищення газу від пилу. Наголошується, якщо для барботажного апарату типові отвори в тарілках діаметром $d_0 = 0,001 - 0,008$ м при вільному перерізі $f = 0,02 - 0,1$, то для пінного промислового апарату з тарілками провального типу діаметр отворів складає $d_0 = 0,05 - 0,1$ м, а вільний переріз досягає $f = 0,7$. Із наведеного вище можна зробити висновок, що

тарілки провального типу з успіхом застосовуються в апаратах великої одиничної потужності. Спостерігається тенденція використання тарілок провального типу великого вільного перерізу з отворами великого діаметру.

Метою даної роботи є дослідження режимів роботи тарілок провального типу різного вільного перерізу в колоні діаметром $D = 0,057$ м, визначення нижньої межі роботи тарілок, а також порівняння отриманих дослідних даних із розрахунковими. Досліджувалися тарілки провального типу різного вільного перерізу та з різними діаметрами отворів в плато тарілки. Зазвичай у колоннах таких діаметрів досліджуються кінетичні характеристики масообмінних тарілок.

2. Аналіз останніх досліджень та публікацій.

Головним недоліком провальних тарілок є необхідність точного регулювання заданого режиму (особливо по витраті газу) і малий діапазон сталої роботи, що виключає їхнє застосування у виробництвах, де можливі різкі коливання складу й кількості сировини, що перероблюється.

Широкому використанню цих тарілок значною мірою перешкоджає відсутність надійного методу їх розрахунку. Рішенню цієї проблеми присвячені роботи [4, 5].

У роботі [4] розглядається гідродинаміка тарілок провального типу, та інтервал стійкої роботи тарілок провального типу.

На рис. 1 представлена характерна залежність опору зрошувальних тарілок провального типу від швидкості газу в перерізі колонни при постійних витратах рідини.

З графіка видно, що при зміні швидкості газу на тарілках провального типу можна виявити декілька гідродинамічних режимів, які характеризуються критичними точками А і Б. При незначних швидкостях газу до моменту, відповідного точці А, рідина на тарілці не затримується.

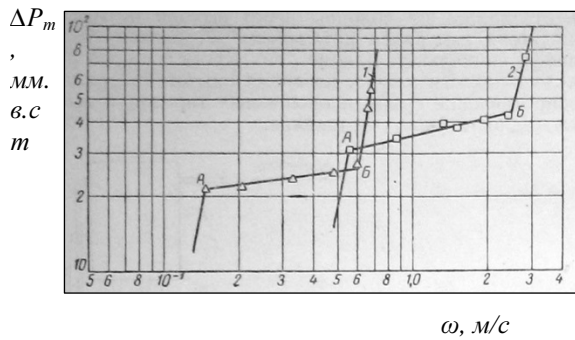


Рис. 1. Залежність опору ΔP_m тарілок провального типу від швидкості газу ω в перетині колони:

1 – система: вода – повітря; $L = 10800 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{год}$,
 $D_k = 0,24 \text{ м}$, $f = 0,15$;

2 – система: миш'яково-содовий розчин – коксівний газ;
 $L = 18000 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{год}$, $D_k = 0,075 \text{ м}$, $f = 0,3$

Із збільшенням швидкості газу (точка А і вище) відбувається накопичення рідини і виразно видно шар, через який барботують бульбашки газу. При подальшому збільшенні швидкості газу шар рідини на тарілці провального типу зменшується і унаслідок більшої аерації рідини зростає висота пінного шару. Проте різкого підвищення опору тарілки не спостерігається, оскільки спільний запас рідини на тарілці збільшується не набагато. Деяке збільшення загального опору тарілки (яке складається з опору рідини на тарілці, опору сухої тарілки і втрати тиску на подолання поверхневого натягнення рідини) пояснюється зростанням опору сухої тарілки і частково збільшенням висоти піни на тарілці.

При подальшому збільшенні швидкості газу (вище точки Б) настає захлинання колони. Слід зазначити, що інколи (зазвичай на тарілках з великими вільними перерізами) злам прямої в точці Б не виявляється. Однак в цих випадках при швидкостях газу декілька вище точки Б можна спостерігати утворення нового гідродинамічного режиму званого струменевим або ежекційним. Цей режим характерний тим, що газові струмені пробивають на тарілці шар рідини, а піна, що раніше утворилася, руйнується, і рідина знаходиться в стані крупних бризок і струменів. При цьому умови масообміну погіршуються. Звідси витікає, що працювати на тарілках провального типу при швидкостях вищих за точку захлинання недоцільно. Таким чином, знання швидкості газу (пара), при якій колона працює в оптимальному режимі, представляє значний інтерес. Для визначення залежності граничних швидкостей в колоні з тарілками провального типу від різних чинників був побудований графік (рис. 2).

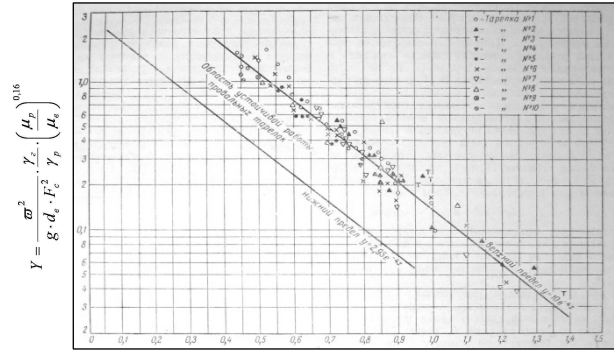


Рис. 2. Залежність граничної швидкості газу (пара) (швидкості захлинання) в колонах з тарілками провального типу від відношення вагових швидкостей потоків, їх фізичних властивостей і визначальних розмірів тарілок ($D_k = 0,075$ і $0,24 \text{ м}$, $f = 0,13 - 0,4$)

На осі абсцис нанесений комплекс

$$X = \left(\frac{L}{G}\right)^{1/4} \cdot \left(\frac{\gamma_g}{\gamma_p}\right)^{1/8} \quad (1)$$

а на осі ординат комплекс

$$Y = \frac{\omega^2}{g \cdot d_e \cdot F_c^2} \cdot \frac{\gamma_g}{\gamma_p} \cdot \left(\frac{\mu_p}{\mu_g}\right)^{0,16}, \quad (2)$$

де: L і G – вагові швидкості рідини і газу (пара), $\text{кг/м}^2 \cdot \text{год}$;

γ_r і γ_p – питомі ваги газу (пара) і рідини, кг/м^3 ;

g – прискорення сили тяжіння, м/с^2 ;

d_e – еквівалентний діаметр щілини (отвору в тарілці), м ;

F_c – вільний переріз тарілки, $\text{м}^2/\text{м}^2$;

μ_p – густина рідини, сп ;

μ_v – густина води при 20°C , сп .

Відношення L/G в дослідях мінялося від 2,5 до 148, а швидкість газу від 0,20 до 3,78 м/с . Гранична швидкість газу, або швидкість захлинання, ω , м/с , визначалася візуально по різкому зростанню висоти піни на тарілці і по різкому збільшенню опору тарілки.

Для перевірки отриманих результатів на графік були нанесені також дослідні дані інших авторів. Як впливає з графіка, точки, які відповідають отриманим даним щодо швидкості захлинання тарілками провального типу, що отримані на чотирьох системах газ – рідина а також дані інших авторів для систем пар – рідина досить задовільно укладаються на одній прямій (у напівлогарифмічних координатах), яка описується рівнянням

$$Y = 10 \cdot e^{-4x}, \quad (3)$$

де: e – основа натуральних логарифмів.

Таким чином, за рівнянням (3) можна визначити граничну швидкість газу (пари). Проте робоча швидкість має бути вибрана декілька

нижчою розрахованої за рівнянням (3), оскільки у виробничих умовах можливе збільшення швидкості вище граничної, що призведе до порушення режиму роботи апарату. Нижня межа роботи тарілок провального типу обумовлюється повним зливом рідини з тарілок. Значення цієї швидкості може бути визначене на підставі дослідних даних, представлених нижньою похилою прямою (рис. 2). Ця пряма має однаковий нахил з прямою для верхньої межі роботи (захливання) тарілок і задовольняє рівнянню

$$Y = 2,95 \cdot e^{-4x} \quad (4)$$

У роботі [6] були проведені гідравлічні дослідження роботи тарілок провального типу в широкому діапазоні зміни вільного перерізу тарілок від $f = 16$ до 36% на колонах різного діаметру $D = 0,057, 0,15, 0,4$ і $2,0$ м. Діаметр отворів тарілок в колоні $D = 0,057$ м складає $d_0 = 0,005$ м. В решті колон – $d_0 = 0,012$ м. Навантаження за рідиною змінювалися в межах $L = 4 - 150$ м³/(м²·год), швидкість газу в перерізі колони досягала $w = 4$ м/с. Були також проведені гідравлічні і кінетичні дослідження тарілок провального типу на стенді з колоною $D = 0,3$ м при ректифікації системи метанол-вода (50 мол.%). На стенді з колоною $D = 0,15$ м досліджували масообмін при десорбції двоокису вуглецю з води азотом. На стенді з колоною $D = 0,057$ м вивчали теплообмін у барботажному шарі між нагрітим повітрям і водою.

У процесі досліджень вимірювали гідравлічний опір тарілок, висоту барботажного шару і ефективність тарілок при різних співвідношеннях між газовою і рідкою фазами.

Було встановлено три гідродинамічні режими роботи тарілок провального типу:

- режим однорідного барботажного шару;
- режим рухомого газорідного шару;
- режим руйнування газорідного шару.

Режим рівномірного барботажного шару характеризується однорідною по всіх напрямках структурою чарункуватої піни, горизонтальною вільною поверхнею барботажного шару, висота якої не змінюється в часі для одних і тих самих швидкостей газової і рідкої фаз. Це говорить про те, що в барботажному шарі сили тяжіння перевищують сили інерції рідини.

При висоті барботажного шару $H = 0,8 - 0,1$ м настає режим рухомого барботажного шару, який характеризується відсутністю структурованої чарункуватої піни, криволінійною вільною поверхнею барботажного шару. Локальні висоти вільної поверхні барботажного шару змінюються в часі, мають амплітуду і частоту для одних і тих самих швидкостей газової і рідкої фази.

Режим руйнування газорідного шару призводить до захливання масообмінної колонни.

В роботі експериментально встановлено, що режим рухомого барботажного шару починається при висоті барботажного шару $H = 0,08 - 0,1$ м, коли

рідинна фаза барботажного шару є суцільною, а газова (парова) – дисперсною. Перш за все це стосується тарілок провального типу звичайного вільного перерізу (до $f = 25\%$).

У роботі робляться наступні висновки:

- максимальна ефективність тарілок провального типу досягається при режимі рухомого барботажного шару;
- режим рухомого барботажного шару починається при висоті барботажного шару $H = 0,08 - 0,1$ м для всіх досліджених тарілок провального типу і навантаженнями за газом і рідиною, коли рідинна фаза барботажного шару є суцільною, а газова (парова) – дисперсною;
- початок максимально ефективної роботи тарілок провального типу необхідно вважати тоді, коли настає режим рухомого барботажного шару.

За методикою роботи [4] була розрахована нижня межа роботи тарілок провального типу різного вільного перерізу та з різними діаметрами отворів в плато тарілок.

Результати розрахунків представлені на рис. 3-5.

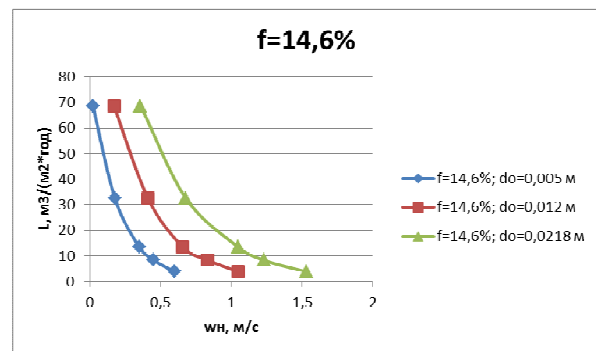


Рис. 3. Залежність $w_n = f(L)$ для тарілок провального типу з вільним перерізом $f = 14,6\%$ і різним діаметром отворів

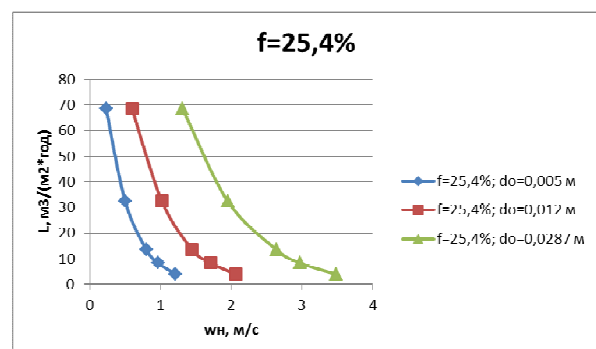


Рис. 4. Залежність $w_n = f(L)$ для тарілок провального типу з вільним перерізом $f = 25,4\%$ і різним діаметром отворів

На графіках:

L – щільність зрошування, м³/(м²·год);

w_n – швидкість газу в повному перерізі колони, що відповідає нижній межі роботи тарілок провального типу, м/с.

З графіків (рис. 3-5) видно, що розрахунок за рівняннями (1, 2, 4) суттєво залежить від діаметру

отворів в плато тарілки для одного і того самого вільного перерізу тарілок провального типу.

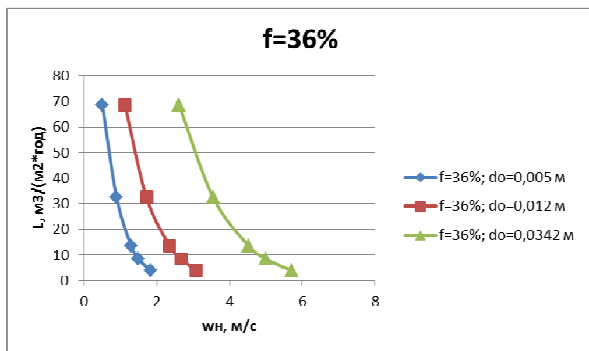


Рис. 5. Залежність $w_n = f(L)$ для тарілок провального типу з вільним перерізом $f = 36\%$ і різним діаметром отворів

За нижню межу роботи тарілок провального типу, на підставі літературних даних [6], приймаємо швидкість газу у перерізі колони, що відповідає початку режиму рухомого барботажного шару на тарілках провального типу (точці біфуркації).

3. Результати досліджень та розрахунки

Одержані експериментальні дані обробляли за допомогою кореляції, наведеній у роботі [3]. Обробка даних здійснювалась за допомогою методу найменших квадратів, що наведена у роботі [7].

Отримували рівняння кореляції виду

$$y_p = b - c \cdot X \quad (5)$$

де y_p – розрахункове значення величини $y = \lg Y$;
 y – розрахункове значення за експериментальними даними;
 b, c – коефіцієнти кореляції.

Середню відносну похибку розраховували за рівнянням:

$$A = \frac{1}{n} \cdot \sum \left| \frac{y - y_p}{y} \right| \cdot 100\% \quad (6)$$

де n – кількість розрахункових точок.

На рис. 6 представлена кореляція за рівнянням (7) для тарілок з вільним перерізом тарілок $f = 16; 25; 36\%$ і діаметром отворів у плато тарілки $d_0 = 0,012$ м.

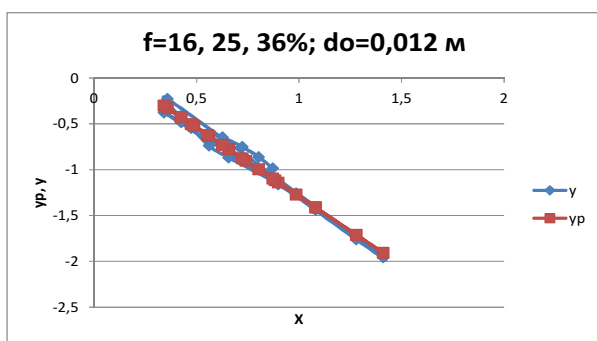


Рис. 6. Порівняння розрахункових та експериментальних даних за рівнянням (7) для розрахунку $w_n = f(L)$

Середня відносна похибка становить: $A = 9\%$.

Аналітичний вид кореляції представлений рівнянням

$$y_p = 0,2084 - 1,5X \quad (7)$$

Інша форма кореляції (7):

$$Y = 1,62 * e^{-4,15 * X} \quad (8)$$

Рівняння (7-8) відповідають діаметру отворів в плато тарілки $d_0 = 0,012$ м. Вільний переріз тарілки провального типу може змінюватись від $f = 16\%$ до $f = 36\%$. Діаметр колони дорівнює $D = 0,057$ м.

Рівняння для кореляцій, які одержані для інших діаметрів отворів в плато тарілки, мають значно більшу відносну похибку для того ж діапазону зміни вільного перерізу тарілок провального типу і діаметру колонни.

4. Висновки. Існуючі у літературних джерелах рівняння для розрахунку діапазону стійкої роботи тарілок провального типу не можуть бути застосовані для розрахунку тарілок діаметром $D = 0,057$ м. Нижня межа роботи тарілок провального типу суттєво залежить від діаметра отворів в плато тарілки для одного і того самого вільного перерізу. Для розрахунку $w_n = f(L)$ можна використовувати рівняння (8) з середньою відносною похибкою $A = 9\%$, яка є доброю.

Л і т е р а т у р а

1. Зайцев И. Д. Производство соды / Зайцев И. Д., Ткач Г. А., Строев Н. Д. – М.: Химия, 1986. – 312 с.
2. Опыт использования тарельчатого абсорбера для улавливания бензолных углеводородов из коксового газа / [Кузнецов В. Я., Шебастюк И. М., Большакова Л. Н., Конкина И. Н.] // Кокс и Химия. – 2005. – № 2. – С. 22-23.
3. Взаимодействие газов с жидкостями в пенном режиме / [И. П. Мухленов, Г. А. Ткач, И. Д. Зайцев и др.] // Химическая промышленность. – 1983. – № 3. – С. 38-41.
4. Касаткин А. Г., Дитнерский Ю. И., Умаров С. У. // Химическая промышленность. – 1958. – №3. – С. 38-45.
5. Тарат Э. Я., Вальберг А. Ю. // ЖПХ. – 1970. – Т. 43, №8. – С. 1706-1711.
6. Тараненко Г. В. Гидравлические и массообменные характеристики тарелок провального типа с различным диаметром отверстий: монография. - Луганск: изд-во ВНУ им. В. Даля, 2013. – 174 с.
7. Рузинов Л. П. Статистические методы оптимизации химических процессов – М. Химия, 1972. 200 с.

References

1. Zaycev I. D. Proizvodstvo sody / Zaycev I. D., Tkach G. A., Stroeve N. D.; M.: Himiya, 1986. – 312 s.
2. Opyt ispolzovanija tarelchatogo absorbera dlja ulavlivanija benzolnyh uglevodorodov iz koksovogo gaza / [Kuznetsov V. Ja., Shebastuk I. M., Bolshakova L. N., Konkina I. N.] – Koks i Himija. – 2005. – № 2. – S. 22-23.
3. Vzaimodeystvie gazov s zhydkostjami v pennom rezhyme / I. P. Muhlionov, G. A. Tkach, I. D. Zayev i dr.] – Himicheskaja promyshlennost. – 1983. – № 3 – S. 38-41.

4. Kasatkin A. G., Dytnerskiy Ju., Umarov S. U. – Himicheskaja promyshlennost. – 1958. – №3. – S. 38-45.
5. Tarat E. Ja., Valberg A. Ju. – ZhPH. – 1970. – Т. 43, №8. – С. 1706-1711.
6. Taranenko G. V. Gidravlicheskie I masoobmennye harakteristiki tarellok provalnogo tipa s razlichnym diametrom otverstiy: monografija. – Lugansk: Izd-vo VNU im. V. Dalia, 2013. – 174 s.
7. Ruzinov L. P. Statisticheskije metody optimizacii himicheskikh procesov – М.: Himija, 1972. – 200 s.

Тараненко Г. В. Определение нижнего предела работы тарелок провального типа с различными геометрическими параметрами

В статье приведены результаты исследования нижнего предела работы тарелок провального типа с различными геометрическими характеристиками. Предложено уравнение для расчета нижнего предела работы тарелок провального типа для колонны диаметром 57 мм.

Ключевые слова: тарелка провального типа, предел работы, скорость газа и жидкости, свободное сечение тарелки, диаметр, отверстие, колонна.

Taranenko G.V. Determination of low limit of work of trays with different geometrical parameters

The results of research of lower limit of work of trays with different geometrical descriptions are resulted in the article. Equalization for the calculation of lower limit of work of trays is offered for kolumn by a diameter 57 mm.

Key words: tray, limit of work, speed of gas and liquids, free section of tray, diameter, opening, column.

Тараненко Геннадій Володимирович – к.т.н., доцент, доцент кафедри обладнання хімічних підприємств, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Сєверодонецьк). gtaranenko@ukr.net

Рецензент: Суворін О. В. - д.т.н., доцент.

Стаття подана 08.10.2014

УДК 681.128.82

РЕОЛОГІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ЕЛЕКТРИЧНОГО СТРУМОВОГО СИГНАЛУ В НАПРУЖЕНІСТЬ ЕЛЕКТРОМАГНІТНОГО ПОЛЯ МАГНІТОСТРИКЦІЙНОГО ХВИЛЕВОДУ

Шаповалов О. І.

RHEOLOGICAL CONVERSION OF ELECTRICAL CURRENT SIGNAL TO THE ELECTROMAGNETIC FIELD STRENGTH MAGNETOSTRICTIVE WAVEGUIDE

Shapovalov A. I.

Показано, що фізичні процеси в магнітострикційному хвилеводі при перенесенні електричного струмового імпульсу (ЕСІ) протікають за рахунок реологічних переходів і можуть бути описані нелінійними інтегро-диференціальними рівняннями енергоперенесення. Кожний перехід має зону реологічного перетворення, яка являє собою інтегральну імпульсну дельта-функцію Дірака. Описуються принципи перетворення ЕСІ в інші форми енергоперенесення за рахунок процесів перетворення електромагнітної енергії, яка створюється у хвилеводі. Показано, що такі процеси супроводжуються перенесенням магнітного потоку, а також кількості руху.

Ключові слова: хвилевод, магнітострикція, модель, функція, струм, ультразвук, реологія.

Вступ. Рівень відноситься до одних з основних параметрів, який підлягає вимірюванню контролю з метою забезпечення загального матеріального балансу рідинних середовищ (РС) у різноманітних технологічних процесах хімічних, нафтопереробних, харчових та інших виробництв, а також складських резервуарах і ємкостях. Вимірювальний контроль рівня (ВКР) засновано на різних фізичних явищах речовин [1, 3-5]. Технічні засоби ВКР повинні бути нечутливими до дії зовнішніх впливів. Для ВКР РС широке розповсюдження отримали безконтактні засоби, з яких найбільш високонадійними й простими в експлуатації є магнітострикційні. До сучасних магнітострикційних засобів ВКР висуваються високі вимоги щодо точності й діапазону вимірювального контролю (ДВК), його вірогідності, а також лінійності статичних характеристик, оскільки вони найчастіше використовуються в госпрозрахункових системах управління обліку кількості рідин на складах, сховищах тощо [6-10]. Аналіз науково-технічної та патентної літератури показує, що широкий ДВК у магнітострикційних рівнемірах можна досягти за рахунок використання хвилеводів,

котрі дозволяють отримувати порівняно низьку ультразвукову частоту. З іншої сторони, вказується, що використання таких хвилеводів призводить до зменшення точності ВКР. З метою її підвищення необхідно збільшувати амплітуду ЕСІ. Але її підвищення призводить до збільшення нелінійності статичної характеристики, що погіршує точність ВКР за рахунок появи значних нелінійних складових похибок. Такі фактори звужують область використання магнітострикційних рівнемірів. До основних недоліків також відноситься залежність точності контролю таких засобів від зміни параметрів газового та рідинного середовищ. Як правило, магнітострикційні засоби контролю рівня (МСЗК) РС, які серійно випускаються промисловістю, будуються за одним і тим же принципом, суть якого полягає в тому, що в них вимірюється час перетворення ЕСІ в ультразвуковий сигнал (УЗС) електромагнітним перетворювачем, який плаває на поверхні РС.

Аналіз досліджень. Магнітострикційний метод вимірювання рівня є одним з напрямків ультразвукового методу контролю рівня РС. Відомі магнітострикційні засоби контролю (МСЗК) рівня РС, які працюють за принципом вимірювання часу проходження УЗС відстані від поверхні РС до приймача УЗС та визначення рівня за часом проходження цього сигналу. Теоретичних та експериментальних досліджень МСЗК рівня в зарубіжній і вітчизняній науковій РС надзвичайно мало. В основному вони стосуються дослідження деяких магнітострикційних параметрів, як наприклад: коефіцієнт магніто механічного зв'язку k , динамічної магнітострикційної сталої α , відносної магнітної проникності μ , магнітострикційного насичення λ_s . Магнітострикційні перетворювачі (МСП) широко використовуються на підприємствах різних галузей народного господарства для неруйнівного контролю

виробів, у дефектоскопії, а також для контролю рівня РС. Вказується [8, 9], що магніострикційні рівнеміри можуть використовуватися при температурах від мінус 40⁰С до плюс 120⁰С. Як правило, МСЗК випускаються зарубіжними фірмами для контролю рівня рідин в резервуарах, трубах та інших технологічних апаратах, які працюють при температурі від -4⁰С до 120⁰С, для вимірювання рівня різноманітних органічних рідинних середовищ і води. Враховуючи достатньо високу рекламну точність вимірювання рівня РС і нечутливість до зміни хімічного складу рідинного й газового середовищ, МСЗК рівня РС та системи стали широко використовуватися на вітчизняних підприємствах. Особливо широке використання вони отримали для контролю рівня нафтопродуктів як на нафтопереробних заводах, так і на заправних станціях.

Явище магніострикції полягає в тому, що при зміні стану намагніченості тіла його об'єм і лінійні розміри змінюються. Зміна форми тіла може виявлятися, наприклад, в розтягуванні, стискуванні, зміні об'єму, що залежить як від магнітного поля, так і від кристалічної структури тіла. Найбільші зміни розмірів відбуваються у сильномагнітних матеріалів. Їх відносне подовження $\Delta L/L$ змінюється в межах $10^{-5} \dots 10^{-2}$. Як видно з наведених вище даних, відносна величина магніострикції у більшості феромагнітних матеріалів є достатньо малою. Але відомі рідкоземельні матеріали та їх сполуки, котрі володіють великими коефіцієнтами магніострикції, наприклад нікель, пермандур та інші. Як правило, залежність відносної магнітної проникності μ від відносного подовження хвилеводу є нелінійною. При подачі у хвилевід ЕСІ створюється поздовжній електромагнітний імпульс (ЕМІ), котрий рухається одночасно з ЕСІ. У результаті взаємодії ЕМІ з поперечним магнітним полем постійного магніту у місці розташування останнього проходить відхилення доменів магніострикційного матеріалу від їх нормального стану. Після проходження ЕМІ цього місця домени (за аналогією пружного елемента) починають коливатися з ультразвуковою частотою (УЗЧ). Так як домени є провідниковими елементами, то, перетинаючи силові магнітні лінії постійного магніту, створюють електрорушійну силу (ЕРС) з такою ж УЗЧ. Створена ЕРС згідно з законом правої руки відштовхується від магнітного поля постійного магніту і рухається у вигляді УЗІ до початку хвилеводу (місця подачі ЕСІ), де розташовується вихідний перетворювач, котрий перетворює цей УЗІ в електричний сигнал з такою ж УЗЧ. Таким чином, аналізуючи принцип роботи МСП, можна відмітити наступні реологічні перетворення:

1. Електричного струмового імпульсу в електромагнітне поле (ЕМП) хвилеводу.

2. ЕМП хвилеводу у лінійне відхилення доменів магніострикційного матеріалу.

3. Лінійне відхилення доменів у вільні механічні їх коливання.

4. Вільних механічних коливань доменів у силовому магнітному полі постійного магніту в змінну ЕРС з такою ж частотою.

5. Змінної ЕРС в електричний УЗС, котрий сприймається електричною вимірювальною схемою.

Фізичні моделі реологічних переходів ЕСІ у хвилеводі. У хвилеводі протікають електромагнітні процеси, котрі супроводжуються перетвореннями електричної енергії в механічну та навпаки [11-14]. Нехай у деякій розглядуваній області хвилеводу існує неоднорідне фізичне тіло (домени, які формуються у вигляді мембрани круглої форми). Неоднорідність розподілення потенціалу перенесення електричної енергії ЕСІ приводить до створення ЕМП напруженістю $H(\vec{r}, \vartheta)$, що приводить до відхилення від стану рівноваги і є причиною виникнення потоків перенесення. У цій області має місце механічний рух доменів, який характеризується полем швидкостей $v(\vec{r}, \vartheta)$, де \vec{r} - вектор напрямку руху доменів; ϑ - час перенесення механічної енергії доменів. Джерела, або стоки потенціалу перенесення γ , визначаються напруженістю електричного поля $E(\vec{r}, \vartheta)$ хвилеводу. Перенесення потенціалу φ визначається електромагнітним потоком перенесення \vec{Q} . Таким чином, електромагнітний потік \vec{Q} , який створюється ЕСІ, витрачається на механічний рух доменів зі швидкістю \vec{v} і дорівнює

$$\vec{Q} = \vec{\varphi} \cdot \vec{v} + \vec{q}. \quad (1)$$

В інтегральній формі умова зберігання електричного потенціалу для даного об'єму V має наступну форму

$$\int_V \frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} dV = \int_S Q df + \int_V \gamma dV, \quad (2)$$

де S - поверхня об'єму, охопленого ЕСІ; $df = \vec{n} d\zeta$ - елемент поверхні; \vec{n} - одиничний вектор елемента $d\zeta$.

Для довільного об'єму рівняння (2) приймає наступну форму

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} + \text{div} Q - \gamma = 0. \quad (3)$$

де γ - джерело перенесення ЕМП ЕСІ.

Стік напруженості ЕМП обумовлений вторинними механічними коливаннями доменів. Тому його можна розділити на дві частини: стік γ_M , який обумовлений тертям доменів при його механічному русі, і стік γ_E , який обумовлений гальмуючою дією створюваної в цьому елементі ЕРС. З врахуванням сказаного отримуємо

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} + \operatorname{div}(\varphi, \bar{v}) = -\operatorname{div} \bar{q} + \gamma_M + \gamma_E. \quad (4)$$

Якщо в розглядуваному об'ємі має місце перетворення електричної енергії ЕСІ в ЕМП, то, позначивши $H(\bar{r}, \vartheta)$ - напруженість ЕМП, $v_i(\bar{r}, \vartheta)$ - швидкість зміни ЕМП і $\gamma_M(\bar{r}, t)$ - інтенсивність стоку механічної енергії в одиницю об'єму за одиницю часу t , $\gamma_E(\bar{r}, t)$ - інтенсивність стоку електромагнітної енергії (ЕМЕ) в одиницю об'єму за одиницю часу t , рівняння перенесення напруженості ЕМП приймає наступну форму

$$\frac{\partial H}{\partial \vartheta} + \operatorname{div}(H, \bar{v}) = \operatorname{div}(D_H \nabla H) + \gamma_M(\bar{r}, t) + \gamma_E(\bar{r}, t), \quad (5)$$

де D_H - коефіцієнт перенесення ЕМЕ.

Нехай механічний рух доменів в ЕМП незначно відрізняється від зміни ЕМП, створеним їх механічними коливаннями. Тоді можна прийняти, що різниця зміни швидкості механічного руху та зміни ЕМП дорівнює нулю. При такому припущенні рівняння перенесення напруженості ЕМП в хвилеводі приймає наступну форму

$$\frac{\partial H}{\partial \vartheta} = \operatorname{div}(D_H \nabla H) + \gamma_E(\bar{r}, t). \quad (6)$$

Якщо параметр D_H мало залежить від процесу перенесення, то рівняння (6) спрощується і приймає наступну форму

$$\frac{\partial H}{\partial \vartheta} = D_H \nabla^2 H + \gamma_E. \quad (7)$$

Припустимо, що в деякому елементарному об'ємі хвилеводу знаходяться домени, котрі в момент часу $t > 0$ пов'язуються ЕМП напруженістю H_0 . При часі $t \rightarrow \infty$ перехідний процес перенесення електричної енергії закінчується. Так як параметр γ_E є пропорційним напруженості H ЕМП, тобто $\gamma_E = k_H H$, то його зміна в часі може мати тільки дві форми. Першою формою є механічна енергія, яка створювана ЕСІ, а другою формою є ЕМЕ, яка створюється рухом доменів. Враховуючи, що хвилевід є електропровідним та характеризується активним опором, індуктивністю та ємністю, і по ньому протікає електричний струм I , то вільна складова перехідного процесу, яка характеризує втрату електричної потужності, має вигляд

$$\tau_{2\Pi}^2 \frac{d^2 i}{d\theta^2} + \tau_{1\Pi} \frac{di}{d\theta} + i = 0, \quad (8)$$

де $\tau_{2\Pi}, \tau_{1\Pi}$ - сталі часу перехідного процесу, котрі при вище прийнятих припущеннях дорівнюють сталим часу механічного коливання доменів.

Нехай напруженість ЕМП в активній ділянці хвилеводу (АДХ) довжиною ЕСІ $H_{\Pi} = k_{\Pi} i$, де k_{Π} -

стала. Підставимо це рівняння у (8). У результаті маємо

$$\tau_{2\Pi}^2 \frac{d^2 H_{\Pi}}{d\theta^2} + \tau_{1\Pi} \frac{dH_{\Pi}}{d\theta} + H_{\Pi} = 0, \quad (9)$$

де $\tau_{1K} = k_{\Pi} \tau_{1\Pi}$, $\tau_{2\Pi} = k_{\Pi} \tau_{2\Pi}$.

Якщо рахувати, що напруженість ЕМП в області АДХ повністю передається хвилеводу, то повинна виконуватися умова

$$H_{\Pi}(\theta) = \Psi \frac{\partial H}{\partial \vartheta}, \quad (10)$$

де Ψ - стала часу процесу перенесення.

Знайдемо похідну лівої та правої частини рівняння (10) за θ . У результаті отримуємо

$$\frac{\partial H_{\Pi}}{\partial \theta} = \Psi \frac{\partial^2 H}{\partial \vartheta \partial \theta}. \quad (11)$$

З врахуванням (10) і (11) рівняння (7) приймає наступну форму.

$$\frac{\partial H}{\partial \theta} + \Psi \frac{\partial^2 H}{\partial \vartheta \partial \theta} = D_H \nabla^2 H + \gamma_E. \quad (12)$$

Якщо стала $\Psi \rightarrow \infty$, а $\theta \approx \vartheta$, то $\partial^2 H / \partial \vartheta^2 \rightarrow 0$. У цьому випадку перенесення напруженості ЕМП в АДХ відсутнє. При $\Psi = \tau_{\Pi}$ і $\theta = \vartheta$ рівняння (12) приймає наступну форму

$$\tau_{\Pi} \frac{\partial^2 H_{\Pi}}{\partial \vartheta^2} + \frac{\partial H_{\Pi}}{\partial \vartheta} = D \nabla^2 H + \gamma_E. \quad (13)$$

Після переходу від повної похідної до часткової рівняння (13) приймає вигляд

$$\tau_{2\Pi}^2 \frac{d^3 H_{\Pi}}{d\vartheta^3} + \tau_{1\Pi} \frac{d^2 H_{\Pi}}{d\vartheta^2} + \frac{dH_{\Pi}}{d\vartheta} = D \nabla^2 H + \gamma_E. \quad (14)$$

Ліва частина рівняння (14) характеризує зміну напруженості ЕМП АДХ, яка викликає механічну дію доменів, а права - зміну напруженості цього поля при випромінюванні доменами УЗК. Так як в АДХ мають місце втрати напруженості ЕМП, то, приймаючи, що $\gamma_E = \partial H / \partial t$, де t - час стоку ЕМЕ, рівняння (14) набуває такого вигляду

$$\tau_{2\Pi}^2 \frac{d^3 H_{\Pi}}{d\vartheta^3} + \tau_{1\Pi} \frac{d^2 H_{\Pi}}{d\vartheta^2} + \frac{dH_{\Pi}}{d\vartheta} = -D \nabla^2 H - \frac{\partial H}{\partial \theta}. \quad (15)$$

ЕСІ формується генератором імпульсів з амплітудою I_0 тривалістю t_I . У процесі активізації АДХ енергія ЕСІ, яка передається хвилеводу, зменшується, а енергія, яка накопичена цим елементом, зростає до деякого максимального значення. Взаємодія двох енергій згідно із законом Ампера створює електродинамічне зусилля (ЕДЗ), яке приводить до переміщення доменів на відстань $x_0 = k_I I_0$. Графіки незворотних реологічних переходів для перетворення ЕСІ в напруженість ЕМП АДХ показані на рис. 1.

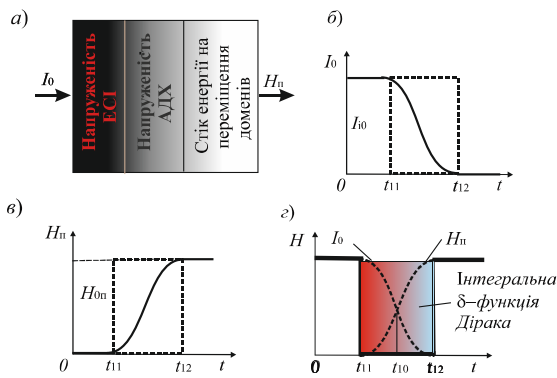


Рис. 1. Фізична модель (а) і графіки незворотних реологічних перетворень: б) графік незворотного реологічного перетворення ЕСІ; в) графік незворотного реологічного накопичення напруженості ЕМП АДХ; г) графік інтегральної імпульсної δ -функції Дірака для першого реологічного переходу

Таким чином, електромагнітний процес, який протікає в хвилеводі, описується нелінійним диференціальним рівнянням. Знак «мінус» у рівнянні (15) показує, що має місце зменшення ЕМЕ, а відповідно й зменшення її за довжиною хвилеводу. Так як на вхід хвилеводу подається електричний сигнал імпульсної форми, то всі електромагнітні процеси в ньому теж будуть імпульсної форми, та описуються інтегральною імпульсною дельта-функцією Дірака. Тому, приймаючи до уваги метод нульового градієнта [14], рівняння (15) розділяється на систему наступних диференціальних рівнянь:

$$\frac{\partial H(x, \vartheta)}{\partial \vartheta} + D_E \frac{\partial^2 H(x, \vartheta)}{\partial x^2} = 0; \quad (16)$$

$$\tau_{2K} \frac{d^2 H_C}{d\vartheta^2} + \tau_{1K} \frac{dH_C}{d\vartheta} + H_C = H(x, \theta). \quad (17)$$

При граничних умовах: $x = 0 \quad H(0, \theta) = H_0$, а при $\theta = \infty \quad \frac{\partial H(x, \infty)}{\partial \theta} = 0$ рішенням (16) буде

$$H(x, \theta) = H_0 \operatorname{erf}\left(x / 2\sqrt{D_E \theta}\right). \quad (18)$$

Початковими умовами для рівняння (17) будуть: $\vartheta = t = 0 \quad H(0) = H(x, \vartheta)$, а при $\vartheta = \infty \quad \frac{dH(\infty)}{d\vartheta} = 0$. Приймаючи до уваги, що відношення сталих часу $\tau_{1K} / \tau_{2K} > 2$, маємо

$$H(\vartheta) = H(x, \theta) \left[\frac{p_1}{p_2 - p_1} \exp(-\vartheta p_1) + \frac{p_2}{p_2 - p_1} \exp(-\vartheta p_2) \right], \quad (19)$$

де $p_{1,2} = -\frac{\tau_{1K}}{2\tau_{2K}} \pm \sqrt{\left(\frac{\tau_{1K}}{2\tau_{2K}}\right)^2 - \frac{1}{\tau_{2K}}}$ - корені

характеристичного рівняння.

Підставивши (18) у рівняння (19), отримуємо

$$H(\vartheta) = H_0 \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_E \theta}}\right) \left[\frac{p_1}{p_2 - p_1} \exp(-\vartheta p_1) + \frac{p_2}{p_2 - p_1} \exp(-\vartheta p_2) \right]. \quad (20)$$

Якщо $p_1 \ll p_2$, то рівняння (20) приводиться до вигляду, який описує критичний режим перенесення ЕМЕ, тобто

$$H(\vartheta) \approx H_0 \left[\left(1 + \frac{\vartheta}{\tau_{1K}}\right) \exp\left(-\frac{\vartheta}{\tau_{2K}}\right) \right] \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_E \theta}}\right). \quad (21)$$

Так як швидкість розповсюдження ЕСІ $v = x / \vartheta = -\Re_x / \sqrt{L_0 C_0}$, де \Re_x - довжина хвилеводу, то відстань $x = vt = \vartheta / \sqrt{L_0 C_0}$. Враховуючи, що $\tau_{1K} = K_C L_0 / R_0$, а $\tau_{2K} = K_C \sqrt{L_0 C_0}$, рівняння (21) приймає наступний вигляд

$$H(\vartheta) \approx H_0 \left[\left(1 + \frac{R_0 C v^2}{\Re_x K_C} \vartheta\right) \exp\left(-\frac{v}{\Re_x K_C} \vartheta\right) \right]^* \operatorname{erf}\left(\frac{v}{2\sqrt{D_E \theta}} \vartheta\right) \quad (22)$$

Приймаючи до уваги, що $x = vt$, рівняння (22) приймає таку форму

$$H(x) \approx H_0 \left[\left(1 + \frac{R_0 C v}{\Re_x K_C} x\right) \exp\left(-\frac{x}{\Re_x K_C}\right) \right]^* \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_E \theta}}\right) \quad (23)$$

Рівняння (23) є математичною моделлю реологічного переходу і показує, як змінюється напруженість ЕМП в хвилеводі за його довжиною. Враховуючи, що напруженість $H(x)$ у хвилеводі створює магнітну індукцію $B(x) = \mu_a H(x)$, де μ_a - магнітна проникливість магнітострикційного матеріалу, а остання в площині S поперечного перетину магнітного поля створює магнітний потік $\Phi(x) = \pi B(x) r_C^2$, де r_C - радіус хвилеводу, то напруженість ЕМП, яку створює ЕСІ амплітудою I_0 у хвилеводі в момент його подачі, $H_0 = I_0 / \Pi$, де $\Pi = 2\pi r_C$ - периметр хвилеводу. Підставляючи вирази для $H(x)$ і H_0 у рівняння (23), отримуємо рівняння для магнітного поля АДХ у такому вигляді

$$\Phi(x) \approx 2\mu_a r_C I_0 \left[\left(1 + \frac{R_0 C v}{\Re_x K_C} x\right) \exp\left(-\frac{x}{\Re_x K_C}\right) \right]^* \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_E \theta}}\right) \quad (24)$$

Так як відрізок x хвилеводу являє собою відстань від поверхні РС до місця розташування приймача УЗС МСП, а фактично - товщину газового середовища в технологічному апараті, то

позначивши цю відстань $x = \Omega_{\Gamma}(x)$, а вимірювальний рівень $l_p = l_{p0} - \Omega_{\Gamma}(x)$, де l_{p0} - товщина рідини, отримуємо математичну модель АДХ у такій формі

$$\Phi(l_p) = 2\mu_a r_c I_0 \left[\left(1 + \frac{R_0 C_V}{\Re_x K_C} \Delta l \right) \exp \left(- \frac{\Delta l}{\Re_x K_C} \right) \right]^* \cdot \text{erf} \left(\frac{\Delta l}{2\sqrt{D_E \theta}} \right) \quad (25)$$

де $\Delta l = l_{p0} - l_p$ - зміна вимірювального рівня.

Магнітне поле $\Phi(l_p)$, котре формується на певній відстані x хвилеводу згідно з рівнянням (25), при його досягненні магнітного поля постійного магніту, який знаходиться в поплавку, взаємодіють між собою, викликаючи відповідні механічні дії. Як показують теоретичні та експериментальні дослідження МЗКР, довжина, на яку розповсюджується ЕМП хвилеводу, є достатньо обмеженою. Аналіз МЗКР показує, що такі засоби використовуються для ВКР висотою не більшою 18 метрів. Це свідчить про те, що загасання магнітного поля в хвилеводі є достатньо суттєвим. ЕМП хвилеводу в першу чергу визначається магнітною проникливістю матеріалу, його діаметром, амплітудою ЕСІ і залежить від його електричних параметрів. Якщо припустити, що активний опір хвилеводу є незначним, котрим можна знехтувати, то ЕМП хвилеводу описуватиметься наступним рівнянням

$$\Phi(l_p) = 2\mu_a r_c I_0 \left[\exp \left(- \frac{\Delta l}{\Re_x K_C} \right) \right] \text{erf} \left(\frac{\Delta l}{2\sqrt{D_E \theta}} \right) \quad (26)$$

Результати досліджень. Експериментальними дослідженнями підтверджено, що ЕМП АДХ зменшується за законом близьким до експоненціального зі зменшенням рівня РС. Тому у першому наближенні можна припустити, що множник $\text{erf} \left(\frac{\Delta l}{2\sqrt{D_E \theta}} \right)$ є незначним і для практичних розрахунків АДХ та його ЕМП ним можна знехтувати. Тоді математична модель зміни ЕМП спрощується. З рівняння (26) видно, що для досягнення необхідного ЕМП потрібно збільшувати амплітуду ЕСІ. Але, як показали результати експериментів, при підвищенні амплітуди ЕСІ у хвилеводі збільшуються вторинні ЕМП, котрі приймають форму стоячих електромагнітних хвиль, що призводить до хаотичної зміни доменів в АДХ, а відповідно, до появи вторинних УЗК. Установлено, що нехтувати активним опором хвилеводу можна тільки при достатньо невеликій його довжині та значному поперечному перетині.

Висновки. Результати досліджень можна використовувати при розробці нових магнітострикційних засобів контролю рівня рідинних середовищ, а також при ремонтних роботах, коли необхідно робити заміну хвилеводу з

іншого магнітострикційного матеріалу. Для попереднього розрахунку необхідної робочої довжини хвилеводу, його форми, а також амплітуди ЕСІ та ЕМП необхідно експериментально визначити його електричні параметри.

Література

1. Дж. Фрайден. Современные датчики: справочник / Фрайден Дж. ; пер. с англ. Ю.А. Заболотной; под ред. Е.Л. Свицова. – Москва: Техносфера, 2006. – 592 с.
2. Жданкин В.К. Приборы для измерения уровня / В.К. Жданкин // Современные технологии автоматизации. – 2002. - № 2. – С. 6-19.
3. Уровнемеры. Тематический каталог № 5. Выпуск 6 / ПГ «Метран». – Челябинск, 2007. – 206 с.
4. Кузьмичев В.Е. Законы и формулы физики / В.Е. Кузьмичев ; отв. ред. В.К. Тартаковский. – К.: Наук. думка, 1989. – 864 с.
5. Siemens. Контрольно-измерительные приборы. Уровень: Каталог FI 01 / SiemensAG. – 2007. – 188 с.
6. ЗАО «Альбатрос». Устройства уровнемерии и средства автоматизации: каталог / ЗАО «Альбатрос». – М.: 2000. – 162 с.
7. Измерение в промышленности: справочное пособие: пер. с нем. / под ред. Профоса. – М.: Металлургия, 1980. – 648 с.
8. Каталог компании EmersonProcessManagement и Промышленной группы «Метран». Выпуск 10 «Уровнемеры». – М.: Изд-во каталогов, 2011. – 206 с.
9. Каталог FI 01 фирмы Siemens. Контрольно-измерительные приборы. Уровень. 2007. – 188 с.
10. Гораздовський Т.Я. Наукові основи реології: монографія / Т.Я. Гораздовський – Луганськ: Вид.-во Східноукр.- нац. ун-ту ім. В. Даля, 2012. – 775 с.
11. Стенцель Й. І. Аналіз магнітострикційних засобів контролю рівня рідинних середовищ / Й. І. Стенцель, А. В. Томсон, О. І. Шаповалов // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2010. – № 3/5 (45) – С. 53-56.
12. Стенцель Й. І. Експериментальні дослідження ультразвукових сигналів магнітострикційного засобу контролю рівня рідинних середовищ / Й. І. Стенцель, О. І. Шаповалов // Вісник національного технічного університету «ХП». Збірник наукових праць «Електроенергетика і перетворювальна техніка». – 2010. – № 12 – С. 15-21.
13. Основи теорії магнітострикційного засобу контролю рівня рідинних середовищ / Й. І. Стенцель, О. І. Шаповалов, А. В. Томсон, А. С. Янішина // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». Збірник наукових праць «Електроенергетика та перетворювальна техніка». – 2011. – № 41 – С. 18-23.
14. Шаповалов О. І. Фізичні моделі перетворень електричного імпульсу в магнітострикційному перетворювачі / О. І. Шаповалов // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». Збірник наукових праць «Електроенергетика та перетворювальна техніка». – 2014. – № 41 – С. 18-23.

References

1. Dzh. Frajden. Sovremennyye datchiki: spravochnik / Frajden Dzh. ; per. s angl. Ju.A. Zabolotnoj; pod red. E.L. Svincova. – Moskva: Tehnosfera, 2006. – 592 s.

2. Zhdankin V.K. Pribory dlja izmerenija urovnja / V.K. Zhdankin // *Sovremennye tehnologii avtomatizacii*. – 2002. – № 2. – S. 6-19.
3. Urovnemery. Tematicheskij katalog № 5. Vypusk 6 / PG «Metran». – Cheljabinsk, 2007. – 206 s.
4. Kuz'michev V.E. Zakony i formuly fiziki / V.E. Kuz'michev ; otv. red. V.K. Tartakovskij. – K.: Nauk. dumka, 1989. – 864 s.
5. Siemens. Kontrol'no-izmeritel'nye pribory. Uroven': Katalog FI 01 / SiemensAG. – 2007. – 188 s.
6. ZAO «Al'batros». Ustrojstva urovnemetrii i sredstva avtomatizacii: katalog / ZAO «Al'batros». – M.: 2000. – 162 s.
7. Izmerenie v promyshlennosti: spravocnoe posobie: per. s nem. / pod red. Profosa. – M.: Metallurgija, 1980. – 648 s.
8. Katalog kompanii EmersonProcessManagement i Promyshlennoj grupy «Metran». Vypusk 10 «Urovneme-ry» – M.: Izd-vo katalogov, 2011. – 206 s.
9. Katalog FI 01 firmy Siemens. Kontrol'no-izmeritel'nye pribory. Uroven'. 2007. – 188 s.
10. Gorazdovs'kij T.Ja. Naukovi osnovi reologii: monografija / T.Ja. Gorazdovs'kij – Lugans'k: Vid.-vo Shidnoukr.- nac. un-tu im. V. Dalja, 2012. – 775 s.
11. Stencil' J. I. Analiz magnitostrikcijnih zasobiv kontrolju rivnja ridinnih seredovishh / J. I. Stencil', A. V. Tomson, O. I. Shapovalov // *Shidno-Cvroejs'kij zhurnal peredovih tehnologij*. – 2010. – № 3/5 (45) – S. 53-56.
12. Stencil' J. I. Eksperimental'ni doslidzhennja ul'trazvukovih signaliv magnitostrikcijnogo zasobu kontrolju rivnja ridinnih seredovishh / J. I. Stencil', O. I. Shapovalov // *Visnik nacional'nogo tehničnogo universitetu «HPI»*. Zbirnik naukovih prac' «Elektroenergetika i peretvorjuval'na tehnika». – 2010. – № 12 – S. 15-21.
13. Osnovi teoriji magnitostrikcijnogo zasobu kontrolju rivnja ridinnih seredovishh / J. I. Stencil', O. I. Shapovalov, A. V. Tomson, A. S. Janishina // *Visnik Nacional'nogo tehničnogo universitetu «Harkivs'kij politehničnij institut»*. Zbirnik naukovih prac'. «Elektroenergetika ta peretvorjuval'na tehnika». – 2011. – № 41 – S. 18-23.
14. Shapovalov O. I. Fizichni modeli peretvoren' elektrichnogo impul'su v magnitostrikcijnomu peretvorjuvachi / O. I. Shapovalov // *Visnik Nacional'nogo tehničnogo universitetu «Harkivs'kij politehničnij institut»*. Zbirnik naukovih prac'. «Elektroenergetika ta peretvorjuval'na tehnika». – 2014. – № 41 – S. 18-23.

Шапвалов А. И. Реологические превращения электрического токового сигнала в напряженность электромагнитного поля магнитострикционного волновода.

Показано, что физические процессы в магнитострикционном волноводе при переносе электрического токового импульса (ЭТИ) протекают за счет реологических переходов и могут быть описаны нелинейными интегро-дифференциальными уравнениями энергопереноса. Каждый переход имеет зону реологического преобразования, которая представляет собой интегральную импульсную дельта-функцию Дирака. Описываются принципы преобразования ЭТИ в другие формы энергопереноса за счет процессов преобразования электромагнитной энергии, которая образуется в волноводе. Показано, что такие процессы сопровождаются переносом магнитного потока, а также количества движения.

Ключевые слова: волновод, магнитострикция, модель, функция, ток, ультразвук, реология.

Shapovalov A. I. Rheological conversion of electrical current signal to the electromagnetic field strength magnetostrictive waveguide.

It is shown that the physical processes in the magnetostrictive waveguide when carrying electric current pulse flowing through rheological transitions and can be described by nonlinear integro-differential equations of energy transfer. Each transition zone has a rheological transformation which represents an integral pulse Dirac delta function. Describes the principles converting an electric current pulse in other forms of energy transfer through the processes of conversion of electromagnetic energy that is generated in the waveguide. It is shown that such processes are accompanied by the transfer of magnetic flux, and the amount of movement. A physical model for the transformation of the current pulse in the electromagnetic field strength and shows graphics of irreversible rheological transitions. The mathematical model for the rheological converting electrical current pulse in the electromagnetic field strength and the magnetic flux of the waveguide.

Keywords: waveguide, magnetostriction, model, function, current, ultrasound, rheology.

Шаповалов Олександр Іванович – аспірант кафедри комп'ютерно-інтегрованих систем управління, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк) stencil@sti.lg.ua

Рецензент: Суворін О. В. - д.т.н., доцент

Стаття подана 06.10.2014

УДК 66.084.2: 661.7

ОБЩИЙ ПОДХОД ПРИ АНАЛИЗЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ В АЭРОЗОЛЬНОМ НАНОКАТАЛИЗЕ. СИСТЕМА БАЗОВЫХ ПОНЯТИЙ И ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ НА ПРИМЕРЕ КРЕКИНГА N-ПЕНТАНА

Шершнёв С. А.

A GENERAL APPROACH TO THE ANALYSIS OF THE RESULTS OF MECHANOCHEMICAL ACTIVATION IN AEROSOL NANOCATALYSIS. THE SYSTEM OF BASIC CONCEPTS AND LAWS ON THE EXAMPLE OF N-PENTANE CRACKING

Shershnev S. A.

Приведены результаты первых этапов анализа и определения общего подхода к объяснению механохимии в условиях технологии аэрозольного нанокатализа. На примере результатов крекинга n-пентана в условиях аэрозольного нанокатализа предложена альтернативная схема механохимической активации. Представлено условное распределение стадий диспергирования и агрегации каталитического материала в результате соударения между мелющими телами. Дополнена база понятий, предназначенная для описания механохимии процессов, протекающих в условиях аэрозольного нанокатализа.

Ключевые слова: механохимия, активация, аэрозольный нанокатализ, диспергирование, агрегация

1. Введение. Со времени открытия первых элементов технологии аэрозольного нанокатализа [1] (AnC – Aerosol nanoCatalysis) накопился достаточно обширный [2-6] практический материал, требующий выбора общего и формально простого подхода к пониманию логики осуществляемых процессов. Также немаловажным является предположение возможных путей поведения химической системы (ХС), состоящей из реагентов и каталитической системы (КС), присущей AnC: диспергирующего материала (ДМ) и катализатора.

Сама способность ХС в условиях AnC генерировать частицы нанометровых размеров является однозначной и не может быть поставлена под сомнение. Это объясняется тем, что реактор аэрозольного нанокатализа представляет собой симбиоз мельницы (об этом свидетельствует наличие ДМ или мелющих тел, амплитуда колебаний и т.п.) и химического реактора. В частности, в [7] указывается, что средний размер порошков, получаемых в планетарных, вибрационных и шаровых мельницах может составлять от 200 до 5-10 нм. Так, при помоле в шаровой мельнице борида β -FeV удалось получить

порошок α -FeV со средним размером кристаллитов 8 нм [7]. И подобных примеров достаточно много. Однако эффекты, способствующие направленному протеканию химических реакций в условиях динамического и непрерывного механохимического воздействия, в контексте основных принципов аэрозольного нанокатализа в полной мере не исследовались. Различие процессов диспергирования в мельницах различных типов и технологии аэрозольного нанокатализа состоит в конечной цели: для AnC – это ускорение целевых химических реакций с вытекающими из этого последствиями, а для классического измельчения – получение нанопорошков для строительства и других отраслей. Причем, получаемые порошки затем могут быть также использованы в химической промышленности в качестве катализаторов. Таким образом, в химической отрасли образуется лишняя стадия по получению катализатора, без которой в определенных случаях можно обойтись. Значительные средства в ряде государств направляются на получение нанокатализаторов с сохраняющимися свойствами вместо того, чтобы обеспечить непрерывную генерацию этих свойств

Тем не менее, до настоящего времени в работах по AnC отсутствует общая и достаточно четкая гипотеза о возможном поведении химической реакции в условиях механохимической активации (МХА). Основным положением, которое указывается во всех предыдущих работах в этом направлении, является колебательный характер зависимостей показателей эффективности химической реакции от изменяемых параметров. Однако дальше экспериментально исследованного интервала параметров суждения не распространяются.

Целью исследований является расширение научных и теоретических основ в технологии

аэрозольного нанокатализа, формулирование нового подхода к пониманию механохимии процесса на примере уже исследованных процессов и новых достижений в этом направлении.

Для этой цели необходимо решить следующие задачи:

- проанализировать уже существующие результаты наиболее показательных исследований в области применения технологии АпС, определить вопросы, не нашедшие своего объяснения до настоящего времени;

- расширить систему понятий в технологии АпС и сформировать общий подход при обработке данных о механохимическом воздействии на протекание химической реакции в условиях АпС;

- развить полученную систему и систематизировать полученные закономерности.

2. Материалы и результаты исследований.

На основании анализа литературы, предыдущих исследований в области АпС и собственного опыта, для формирования правильного представления общего пути, который осуществляет каталитический материал, находясь в ХС со свойствами АпС, автором представлена его альтернативная схема.

Стадия зарождения активной частицы. На этой стадии происходит соударение между частицами ДМ друг с другом либо с поверхностью реактора. При этом между этими контактирующими поверхностями должен находиться катализатор.

Основным спорным элементом этой стадии является момент наивысшей активности образующихся наночастиц. На данный момент, с технической точки зрения, не представляется возможным измерить столь малые процессы в динамической обстановке. Исходя из начального представления в [2-6] об активности образующихся наночастиц, сделано предположение, что они создают квазиструктуру катализатора в реакционном объеме. И это вполне закономерно и логично. Тем не менее, ничего не сказано о вкладе частиц более мелких нанодисперсий в общий каталитический эффект. Иначе говоря, первоначально квазиструктура условно представлялась как общая активная структура без разграничений на зоны меньшей и большей активности. Автором утверждается, что наивысшая активность КС заложена именно в момент времени после соударения ДМ и разрушения катализатора, находящегося между ними, до начала образования агрегатов катализатора, обладающего более низкой активностью (по направлению: мелкая – средняя – крупная нанодисперсии – агрегаты выше 100 нм). Под понятием «нанодисперсии» следует понимать агрегат, состоящий из наночастиц определенных размерных рядов, например 1-10 нм, 10-50 нм, 50-100 нм или любых других (до 100 нм), характеризующихся необходимыми свойствами в целом или для каждой отдельно взятой реакции в частности. Такой принцип деления и определения «нанодисперсии» до настоящего времени отсутствует в литературе по

аэрозольному нанокатализу. Движущей силой процесса является релаксация всевозможных напряжений, возникающих в частице и на ее поверхности. Эти процессы более глубоки, нежели образование классических дефектов структуры катализатора и образование активных центров, к которым все привыкли. Даже само понятие «дефект структуры поверхности» с огромной натяжкой подходит к размерам частиц 0,1-10 нм и менее. Это область, где начинают проявляться «квантово-размерные эффекты» [8]. В ней возможно увеличение доли «поверхностных» атомов, находящихся в иных условиях (координационное число, симметрия локального окружения и т.п.) по сравнению с атомами в объеме фазы. Также это соизмеримость геометрического размера с одной или несколькими фундаментальными величинами или характерными длинами какого-либо процесса в нем (длиной волны де-Бройлевских электронов, фононов, размером дислокаций и т.п.) [9].

Автором предполагается, что в идеализированном виде (в отсутствие других внешних факторов: смещения плоскостей соударения, наличия других агрегатов вблизи зоны удара и т.п.) образование активных наночастиц происходит во всех направлениях аналогично взрыву с постепенным (в условном кратковременном интервале жизни наночастиц) затуханием активности от центра к окраинам. Таким образом, при разрушении, например, большого наноагрегата катализатора, от него отлетают более крупные куски, уже обладающие определенной активностью, которая больше, нежели у исходной частицы, однако меньше, чем у последующих за ней частиц. По сути, принцип тот же, что и при столкновении макрообъектов. Энергия в точке соударения может быть достаточной для разрушения более слабых объектов, находящихся в зоне контакта, до размеров менее 0,1 нм.

Стадия химического взаимодействия с реагентами.

Таким образом, на основании общего принципа – образование наночастиц → взаимодействие с реагентами → агрегация с образованием слабо- или неактивного агрегата впервые предлагается условная схема (рис.1) диспергирования-агрегации

Зона 1 представляет собой точки, в которых соприкасаются между собой взаимодействующие поверхности. Наибольший интерес, с точки зрения химического взаимодействия, представляет собой зона 2 и, возможно, в меньшей степени зона 3. Автор считает, что доминирующее влияние на столь высокие показатели скоростей химических реакций, а также их избирательности в АпС оказывают мелкие нанодисперсии, находящиеся в наибольшей концентрации в зоне 2. Передача энергии к этой зоне осуществляется из зоны 1. Основная масса химических актов происходит (в сторону уменьшения) в зоне 2 и зоне 3.

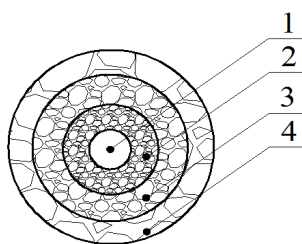


Рис. 1. Условное распределение стадий диспергирования и агрегации каталитического материала в результате соударения между элементами ДМ:
1 – зона соприкосновения поверхностей ДМ с находящимся между ними катализатором; 2 – зона с максимальным содержанием мелких нанодисперсий;
3 – зона, содержащая нанодисперсии средних размеров;
4 – зона крупных нанодисперсий каталитического материала в химическом реакторе в условиях АпС

Таким образом, все эффекты, возникающие в условиях АпС, происходят именно здесь. В пространстве за пределами зоны 4 доминируют агрегаты, выходящие за пределы нанометрового диапазона (выше 100 нм).

Зональное деление условно, поскольку не отражает всех динамических изменений в процессе механохимического взаимодействия:

- не учитывается влияние соседних элементов ДМ (взаимное влияние за счет столкновений образовавшихся по соседству зон);
- не принимается во внимание смещение зон по плоскости скольжения ДМ о поверхность;
- упрощены переходные зоны между основными зонами диспергирования-агрегации.

Представленное деление специально упрощено для более эффективного и быстрого понимания, а также обоснования некоторых явлений в АпС, продемонстрировавших свою значимость на практике [2, 4, 5, 11]. При этом структура образовавшихся нанодисперсий имеет аморфный характер и четкие границы зон отсутствуют. Это значит, что частицы из зоны 2 могут присутствовать и в зоне 3 и 4, и за ней, однако в значительно меньшем количестве, нежели в зоне своего образования.

Стадия агрегации. После прохождения основного этапа химического взаимодействия с наиболее активной частью квазиструктуры катализатора происходит дальнейший рост его агрегатов и снижение каталитической активности (зона 4). Это происходит до тех пор, пока агрегаты не приобретут типичную низкую активность и не станут доминировать каталитические особенности, присущие катализаторам на макроуровне. Эта стадия по химическому взаимодействию представляет наименьший интерес, поскольку ее вклад в общую скорость реакции минимален. Здесь важно то, насколько долго катализатор может находиться в максимально активном состоянии с минимальным переходом в третью стадию в зону 4. Важность этого аспекта объясняется тем, что, помимо естественного процесса агрегации

квазиструктуры катализатора, этот процесс может ускоряться (особенно при таких высоких активностях наночастиц) под влиянием продуктов, как целевых, так и побочных реакций. Еще одной и не менее важной проблемой является естественное повышение энергетических характеристик каталитического материала и скорости его агрегации при изменении управляющих параметров аэрозольного нанокатализа.

При исследовании процессов измельчения в [10], с одной стороны, утверждается, что наличие большого количества контактов между частицами измельчаемого материала и их пластическое течение являются вредными, так как повышают энергетические затраты. Однако с точки зрения активации такие процессы приводят к повышению реакционной способности вещества и механохимическим реакциям [10]. Фактически была показана проблема резкого увеличения скорости агрегации при достижении ХС определенных энергетических параметров. Решение этого вопроса в этом источнике предложено в виде добавления поверхностно-активных веществ или снижения температуры диспергирования. Схожая картина наблюдается и для аэрозольного нанокатализа (рис.2) [4].

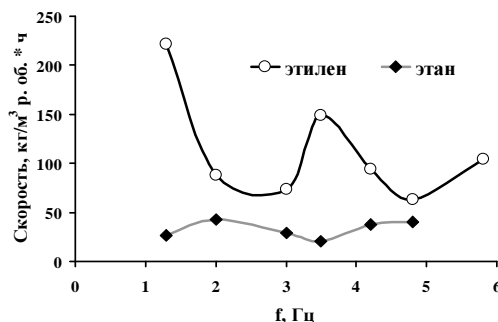


Рис. 2. Зависимость скоростей реакции образования продуктов крекинга n-пентана от частоты колебаний каталитической системы.

Условия: катализатор Fe_2O_3 , $t = 500^\circ\text{C}$, время контакта 2,8 с, объем реактора 42 cm^3 , ДМ – предварительно запыленные катализатором стеклянные шарики $d = 1-1,2 \text{ mm}$ и $V = 20 \text{ cm}^3$

На рис.2 колебательный характер зависимости может быть объяснен также и с учетом данных, представленных в [10]. Так, снижение дисперсности частиц при повышении энергии, вносимой в систему для их диспергирования, связывают с образованием молекулярно-плотных агрегатов (МПК). Фактически тот же принцип заложен и в АпС, однако отличительной особенностью аэрозольного нанокатализа является незначительная масса катализатора (10^{-5} грамм на 1 m^3 реакционного объема и менее) в реакционном пространстве, что снижает степень влияния адгезии между соседними частицами из-за больших пространств между ними. Это, в свою очередь, позволяет генерировать

больше частиц мелких размеров, что невозможно при значительных массах катализатора в реакторе при классическом катализе.

Таким образом, автором впервые выдвигается предположение о том, что систематическое снижение и повышение каталитической активности в АпС, помимо других факторов, следует также связывать со следующими процессами.

1. *Доминирующая коагуляция.* При переходе ХС в определенное энергетическое состояние под влиянием управляющих параметров наступает момент, когда количество образующихся наноагрегатов определенного размерного ряда коагулируют быстрее, чем происходит их механохимическая активация (МХА). Следовательно, дальнейшего уменьшения агрегатов и повышения реакционной способности наблюдаться не будет. Процесс доминирующей коагуляции прерывается, когда дальнейшее увеличение вносимой в ХС энергии превысит скорость коагуляции частиц и позволит образовываться частицам меньших размерных рядов. При этом доля частиц меньших размеров (чем до первой доминирующей коагуляции) увеличивается.

2. *Цикличность.* Ситуация повторяется в момент, когда с ростом числа более мелких нанодисперсий скорость их коагуляции вновь превысит энергии, способствующие протеканию целевых процессов, вносимые МХА. Однако теперь образующиеся крупные агрегаты по размерам будут меньше тех, что образовались после первого падения.

3. *Предел.* Процесс имеет свой предел. Число подобных циклов может быть индивидуально для каждой реакции в отдельности, могут иметься и общие сходства для групп реакций и т.п. Тем не менее процесс ограничен по количеству подобных циклов. Эта стадия является наименее изученной и наиболее перспективной в аэрозольном нанокатализе. Ниже представлены лишь некоторые из причин объясняющих это явление.

3.1. При постепенном переходе к наиболее малым размерным рядам «квантово-размерные эффекты» и т.п. будут усиливаться, что может привести к доминированию побочных реакций.

3.2. Переход катализатора в неактивное состояние. При достижении определенных характеристик измельчаемого материала возможно изменение его сорбционной способности по отношению к молекулам исходных реагентов или промежуточных соединений [12]. В подтверждение этого на примере гетерогенных каталитических процессов в [12] приведена информация о том, что для объяснения особенностей окисления СО на кластерах палладия, нанесенных на α - Al_2O_3 [13,14], был использован установленный ранее механизм [15] этой реакции на грани (111) палладия. Причиной трехкратного увеличения скорости образования CO_2 в области температур более >500 К

при изменении размеров кластера палладия от 4,9 до 1,5 нм посчитали повышение коэффициента прилипания СО к краевым и реберным атомам палладия, число которых возрастает по мере уменьшения размера частицы [13]. Это объяснение нашло подтверждение и в работе [16]. Это позволяет сделать вывод, что образование слабосвязанных форм монооксида углерода свойственно малым частицам палладия [12]. В то же время противоположные закономерности наблюдались при температурно-программированной десорбции молекул СО с частиц платины, нанесенных на Al_2O_3 [17] и слюду: уменьшение размера частиц платины (>4 нм) приводило к снижению интенсивности низкотемпературного пика десорбции СО. Был сделан вывод, что молекула СО прочнее сорбируется на малых частицах. Этим объясняли уменьшение скорости окисления СО на малых частицах платины ($< 2,5$ нм) [18, 12]. В контексте этих данных следует отметить, что динамические воздействия в АпС способны интенсифицировать наблюдаемые явления. Так, в работе [4] при исследовании влияния частоты колебаний каталитической системы на селективность крекинга н-пентана в условиях АпС в продуктах был обнаружен этилен, что несвойственно исследуемому процессу при таких условиях (рис. 3).

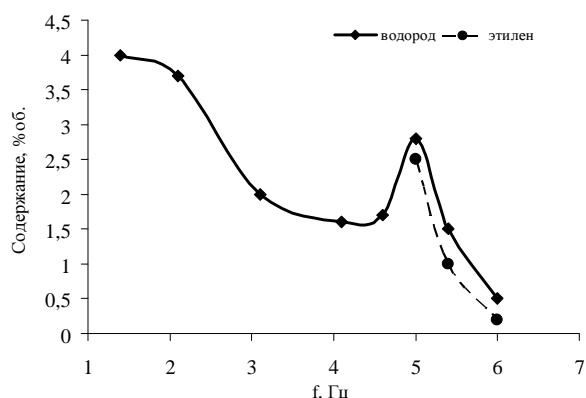


Рис. 3. Зависимость состава реакционных газов процесса крекинга н-пентана на катализаторе Fe_2O_3 от частоты колебаний при 450°C .

Условия: время контакта 2,8 с, объем реактора 42 см^3 , ДМ – запыленные катализатором стеклянные шарики $d= 1-1,2 \text{ мм}$ и $V= 20 \text{ см}^3$

При отсутствии вибрации в продуктах реакции фиксировался только водород. Повышение частоты вибрации (f) до 5 Гц привело к появлению в продуктах реакции наряду с водородом этилена.

3.3. Существуют определенные ограничения, связанные с повышением частоты колебаний КС до величины взаимного гашения. В этом случае колебания корпуса реактора будут взаимно гасить колебания каталитической системы. Это состояние можно преодолеть при изменении параметров вибрации.

Следует отметить, что отмеченные особенности являются лишь частью возможных причин необычного поведения ХС, работающей в условиях АnC. Некоторые из них будут рассмотрены более подробно в дальнейшем.

Выводы. В результате глубокого анализа данных работ [1-18]:

- выявлены общие проблемы в объяснении результатов исследований по технологии АnC различных процессов;

- предложена альтернативная стадийная схема общего пути, осуществляемого каталитическим материалом, находящимся в ХС со свойствами АnC, которая отличается от предыдущих предположений в этой области порядком протекания процессов внутри каждой стадии и причинно-следственными связями между стадиями;

- впервые предложена идеализированная модель распределения стадий диспергирования и агрегации каталитического материала в результате соударения между элементами ДМ;

- введен ряд новых понятий, составляющих основу создаваемой концепции, способных дать более точное представление о характере происходящих в системе АnC изменений;

- проведен анализ и сравнение литературных данных [7,10,12-18] с данными одного из наиболее показательных процессов, успешно реализуемого по технологии АnC - крекинга n-пентана.

Л и т е р а т у р а

1. Гликин М. А. Аэрозольный катализ / М. А. Гликин // Теоретические основы химической технологии. – 1996. – Т. 30, № 4. – С. 430-435.
2. A new way to increase catalytic activity / Glikin M. A., Kutakova D. A., Glikina I. M., Volga A. I. // Adsorption science and technology. – 2001. – Vol. 19, N. 2. – P. 101-115.
3. Глікіна І. М. Основи технології аерозольної нанокаталітичної переробки органічних сполук у віброзрізженому шарі: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.17.04 «Технологія продуктів органічного синтезу» / І. М. Глікіна. – Львів, 2005. – 24 с.
4. Кудрявцев С. А. Основы технологии получения бензиновой фракции и этилена аэрозольным нанокатализом.: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Кудрявцев Сергей Александрович. – Л., 2006. – 160 с.
5. Баранова Л. А. Основы технології оксидегідрохлорування хлорорганічних сполук в умовах аерозольного нанокаталізу: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.17.04 «Технологія продуктів органічного синтезу» / Л. А. Баранова. – Луганськ, 2010. – 23 с.
6. Гетерогенный катализ на пористой структуре и в аэрозоле / М. А. Гликин, Д. А. Кутакова, Е. М. Принь, И. М. Гликина, А. И. Волга // Катализ и нефтехимия. – 2000. – № 5-6. – С. 92-100.
7. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы / А. И. Гусев, А. А. Ремпель – М.: Физматлит, 2001. – 224 с.
8. Структура и свойства малых металлических частиц / И. Д. Морохов, В. И. Петин, Л. И. Трусов, В. Ф. Петрунин // Успехи физических наук. – 1981. – Т. 133, № 4. – С. 653-692.

9. Шабанова Н. А. Химия и технология нанодисперсных оксидов: учеб. пособие / Н. А. Шабанова, В. В. Попов, П. Д. Саркисов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 309 с.
10. Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов / Е.Г. Аввакумов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 305 с.
11. Шершнёв С. А. Получение углеводородов из синтез-газа по технологии аэрозольного нанокатализа : дисс... канд. техн. наук: 05.17.04. / Шершнёв Сергей Анатольевич – Луганск, 2012. – 129 с.
12. Бухтияров В. И. Металлические наносистемы в катализе / В. И. Бухтияров, М. Г. Слинко // Успехи химии. – 2001. – № 70 (2). – С. 167-181.
13. Ladas S. The adsorption and catalytic oxidation of carbon monoxide on evaporated palladium particles / Ladas S., Poppa H., Boudart M. // Surf. Sci. – 1981. – Vol. 102. – 1. – P. 151-171.
14. Rumpf F Oxidation of carbon monoxide on palladium: role of the alumina support / F. Rumpf, H. Poppa, M. Boudart // Langmuir. – 1988. – Vol. 4. – P. 722-728.
15. Engel T. A molecular beam investigation of the catalytic oxidation of CO on Pd (111) / Engel T., Ertl G. // J. Chem. Phys. – 1978. – Vol. 69, № 3. – P. 1267.
16. Stara I. The influence of particle size on CO adsorption on Pd/alumina model catalysts / Stara I., Matolin V. // Surf. Sci. 1994. – Vol. 313. – 1/2. – P. 99-106.
17. Altman E.I. The desorption of CO from small Pt particles on Al₂O₃ / E.I. Altman, R.J. Gorte // Surface Science. – 1986. – Vol. 172, iss. 1. – P. 71-80.
18. Effect of metal dispersion in CO oxidation on supported Pt catalysts / M. Herskowitz, R. Holliday, M.B. Cutlip, C.N. Kenney // Journal of. Catalysis. – 1982. – Vol. 74. – P. 408-410.

R e f e r e n c e s

1. Glikin M. A. Aerazolnyy kataliz / M. A. Glikin // Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii. – 1996. – Т. 30, № 4. – С. 430-435.
2. Glikin M. A. A new way to increase catalytic activity / Glikin M. A., Kutakova D. A., Glikina I. M., Volga A. I. // Adsorption science and technology. – 2001. – Vol. 19, N. 2. – P. 101-115.
3. Glikina I. M. Osnovi tehnologiyi aerazolnoyi nanokatalitichnoyi pererobki organichnih spoluk u vibrozridzhenomu shari: avtoref. dis. na zdobuttya nauk. stupenya kand. tehn. nauk: spets. 05.17.04 «Tehnologiya produktiv organichnogo sintezu»/ I. M. Glikina. – Lviv. - 2005. – 24 s.
4. Kudryavtsev S. A. Osnovy tekhnologii polucheniya benzinovoy fraktsii i etilena aerazolnym nanokatalizom. Diss... kand. tekhn. nauk: 05.17.07. / Kudryavtsev Sergey Aleksandrovich. – L., 2006. – 160 s.
5. Baranova L. A. Osnovi tehnologiyi oksidegidrohloruvannya hlororganichnih spoluk v umovah aerazolnogo nanokatalizu: avtoref. dis. na zdobuttya stupenya kand. tehn. nauk: spets. 05.17.04 «Tehnologiya produktiv organichnogo sintezu» / L. A. Baranova. – Lugansk, 2010. – 23 s.
6. Glikin M. A. Geterogenyy kataliz na poristoy strukture i v aerazole / M. A. Glikin, D. A. Kutakova, Ye.M. Prin, I. M. Glikina, A. I. Volga // Kataliz i neftekhimiya. – 2000. – № 5-6. – С. 92-100.
7. Gusev A. I. Nanokristallicheskiye materialy / A. I. Gusev, A. A. Rempel – М.: Физматлит, 2001. – 224 с.

8. Struktura i svoystva malykh metallicheskih chastits / I.D. Morokhov, V.I. Petinov, L.I. Trusov, V.F. Petrunin // Usp.fiz.nauk. – 1981. – T.133, №4. – S. 653-692.
9. Shabanova N. A. Khimiya i tekhnologiya nanodispersnykh oksidov: uchebnoye posobiye / N.A. Shabanova, V.V. Popov, P. D. Sarkisov. – M.: IKTs «Akademkniga». – 2007. – 309 s.
10. Avvakumov Ye. G. Mekhanicheskiye metody aktivatsii khimicheskikh protsessov / Ye.G. Avvakumov. – Novosibirsk: Nauka, 1986. – 305 s.
11. Shershnev S. A. Polucheniye uglevodorodov iz sintez-gaza po tekhnologii aerolnogo nanokataliza. Diss... kand. tekhn. nauk: 05.17.04. / Shershnev Sergey Anatolyevich – Lugansk, 2012. – 129 s.
12. Bukhtiyarov V. I. Metallicheskiye nanosistemy v katalize / V.I. Bukhtiyarov, M.G. Slinko // Uspekhi khimii. – 2001. – № 70 (2). – S. 167-181.
13. Ladas S. The adsorption and catalytic oxidation of carbon monoxide on evaporated palladium particles / Ladas S., Poppa H., Boudart M. // Surf. Sci. – 1981. – Vol. 102. – 1. – P. 151-171.
14. Rumpf F. Oxidation of carbon monoxide on palladium: role of the alumina support / F. Rumpf, H. Poppa, M. Boudart. // Langmuir. – 1988. – Vol. 4. – P. 722-728.
15. Engel T. A molecular beam investigation of the catalytic oxidation of CO on Pd (111) / Engel T., Ertl G. // J. Chem. Phys. – 1978. – Vol. 69, № 3. – P. 1267.
16. Stara I. The influence of particle size on CO adsorption on Pd/alumina model catalysts / Stara I., Matolin V. // Surf. Sci. 1994. – Vol. 313. – 1/2. – P. 99-106.
17. E.I. Altman The desorption of CO from small Pt particles on Al₂O₃ / E.I. Altman, R.J. Gorte // Surface Science. – 1986. – Vol. 172, iss. 1 – P. 71-80.
18. Herskowitz M. Effect of metal dispersion in CO oxidation on supported Pt catalysts / M. Herskowitz, R. Holliday, M.B. Cutlip, C.N. Kenney // Journal of. Catalysis. – 1982. – Vol. 74. – P. 408-410.

Шершньов С. А. Загальний підхід при аналізі результатів механохімічної активації в аерозольному нанокаталізі. Система базових понять і закономірностей на прикладі крекінгу n-пентану

Наведено результати перших етапів аналізу і визначення загального підходу до пояснення механохімії в умовах технології аерозольного нанокаталізу. На прикладі результатів крекінгу n-пентану в умовах аерозольного нанокаталізу запропоновано альтернативна схема механохімічної активації. Представлено умовний розподіл стадій диспергування та агрегації каталітичного матеріалу в результаті зіткнення між мелючими тілами. Доповнена база понять, призначена для опису механохімії процесів, що протікають в умовах аерозольного нанокаталізу.

Ключові слова: механохімія, активація, аерозольний нанокаталіз, диспергування, агрегація.

Shershnev S. A. A general approach to the analysis of mechanochemical activation in aerosol nanocatalysis. The system of basic concepts and laws on the example of n-pentane cracking

The results of the first stages of analysis and determination of a common approach to the explanation of mechanochemistry in conditions of aerosol nanocatalysis technology are brought. A number of unsolved problems in explanation of the mechanochemical transformations are determined.

On an example of n-pentane cracking results in conditions of aerosol nanocatalysis alternative mechanochemical activation scheme is proposed. The conditional distribution between dispersion and aggregation stage of the catalytic material as a result of the collision between the grinding media is presented. Basic concepts for mechanochemistry processes describing in conditions of aerosol nanocatalysis are supplemented. The conclusions about direction for the future investigations are made.

Keywords: mechanochemistry, activation, aerosol nanocatalysis, dispersion, aggregation.

Шершньов Сергій Анатолійович – к.т.н., старший викладач кафедри технології органічних речовин, палива і полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк). stencil@sti.lg.ua

Рецензент: Суворін О. В. - д.т.н., доцент

Стаття подана 14.10.2014

УДК 661.185:677.041.517

ТЕХНОЛОГИЯ ПАВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОЛА**Юсибова Ю. М., Исак А. Д., Попов Е. В.****TECHNOLOGY BASED SURFACTANTS PHENOL DERIVATIVES****Yusibova Y. M., Isak A. D., Popov E. V.**

Разработана технология сульфометилирования фенола и его производных в условиях межфазного катализа. Экспериментальная проверка технологических свойств полученных диспергаторов на основе сульфометилированной фенолоформальдегидной и крезолоформальдегидной смол (диспергатор ФС и диспергатор КС соответственно) подтвердила их высокие коллоидно-химические свойства. Полученные продукты могут быть использованы в качестве анионоактивных поверхностно-активных веществ. Преимуществами данной технологии являются – безотходное, одностадийное производство, отечественное сырье.

Ключевые слова: *поверхностно-активные вещества (ПАВ), межфазный катализ, фенолоформальдегидная смола, крезолоформальдегидная смола, межфазный катализ.*

1. Введение. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) занимают важное место в различных областях промышленности, народного хозяйства, строительной индустрии. Они снижают поверхностное натяжение на границе раздела фаз. Это свойство ПАВ позволяет применять их для множества практических целей [1].

Наиболее распространенными являются анионные ПАВ на основе продуктов конденсации фенола и его производных с формальдегидом.

Фенол и его производные являются одним из важнейших сырьевых продуктов химической промышленности. В виде отдельных соединений фенолы используются ограниченно, зато их различные производные применяют широко. Фенолы способны вступать в химические реакции как по гидроксильной группе, так и по ароматическому кольцу [2].

Сульфометилирование бисульфитными производными обычно проводят путем смешения: альдегида, водного бисульфита натрия и органического соединения.

В нашем случае были использованы: формальдегид, водный бисульфит натрия и фенол или крезолы.

Продукты взаимодействия формальдегида с

бисульфитом натрия или сульфитом натрия имеют структуру оксиметансульфоната натрия, который в свою очередь вступает в реакцию с фенолом и крезолом, чтобы сформировать сульфированные производные:



Полученную смесь выдерживают в течение нескольких часов при нейтральной или слабощелочной реакции среды при комнатной или более высокой температуре.

Эксперимент проводили при мольном соотношении формальдегид: бисульфит натрия, равном 1: 1,25. Незначительный избыток сульфита натрия вводится для смещения равновесия обратимой реакции 2 в сторону образования оксиметансульфоната натрия.

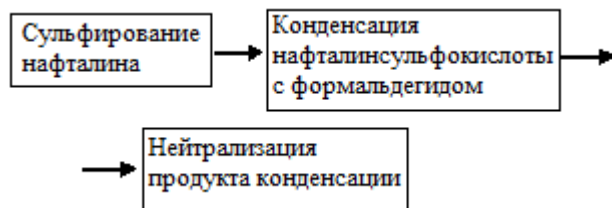
Добавление избыточного количества сульфита натрия по сравнению с формальдегидом дает продукт с пониженной молекулярной массой.

Увеличение мольного отношения сульфита натрия к формальдегиду приводит к образованию большего количества оксиметансульфоната натрия за счет оставшихся количеств не прореагировавшего формальдегида.

2. Анализ последних исследований и публикаций. При наличии обширного патентного материала по получению диспергаторов на основе сульфометилированных феноло- и крезолоформальдегидных смол [3], практически отсутствуют данные о влиянии состава этих продуктов на их физико-химические свойства, что затрудняет использование данных продуктов.

Наиболее изученными и распространенными являются диспергаторы на основе продуктов конденсации нафталин-2-сульфокислоты с формальдегидом. Такие продукты широко применяются в качестве компонента пластифицирующих добавок в строительной индустрии. В настоящее время выпускаются в России под торговым названием диспергатор НФ.

Технология получения диспергатора НФ состоит из следующих основных стадий:



Существенными недостатками данной технологии является многостадийность, сложное аппаратное оформление процесса, использование в качестве основного сырья дорогостоящего и дефицитного нафталина, образование большого количества трудноутилизуемых сточных вод. Эти факторы обуславливают поиск и разработку новых эффективных продуктов с аналогичными свойствами.

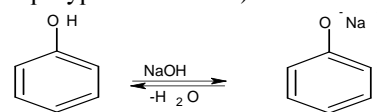
Из других анионных ПАВ, которые применяются в промышленности, известен диспергатор СС (продукт взаимодействия смеси крезолов с 2-нафтол-6-сульфокислотой (соль Шеффера), формальдегидом и сульфитом натрия). Технология этого соединения также имеет ряд недостатков: многостадийность процесса, дорогое сырье.

3. Целью настоящей работы является разработка технологии анионоактивных ПАВ на основе сульфометилированных феноло-, крезоло-формальдегидных смол. Основным компонентом такого процесса являются фенол и крезол.

4. Экспериментальная часть. Исследование проводилось на основе практических данных, полученных при проведении реакции сульфометилирования фенолов и крезолов заранее приготовленным бисульфитным производным формальдегида в водной среде при соотношении компонентов 1:1 и различной щелочности раствора.

Направление реакции сульфометилирования фенолов бисульфитными производными напрямую зависит от щелочности среды. Влияние щелочи на процесс сульфометилирования можно объяснить ее специфическим действием на реакцию между формальдегидом и бисульфитом или переводом труднодиссоциирующего фенола в фенолят.

Для исследования влияния щелочи был проведен ряд опытов с применением фенола, превращенного путем добавления едкого натра в фенолят (температура 96 – 140 °С):



В табл. 1 приведены загрузки реагентов.

Реакция обычно протекает при температуре 130–140 °С. Полученная реакционная масса представляет собой двухфазную систему, состоящую из двух несмешивающихся жидкостей. При исследовании замечено распределение фенола в верхнем органическом слое, а нижний слой представлял собой водный раствор бисульфитного производного формальдегида. Степень перехода реагентов через поверхность раздела фаз (ПРФ) низкая.

При переводе фенола в фенолят натрия, с последующим сульфометилированием бисульфитным производным формальдегида реакционная масса представляет собой раствор.

Задачей исследований являлся поиск метода проведения реакции сульфометилирования, который позволил бы увеличить скорость реакции между фенолом и бисульфитным производным формальдегида при сохранении высокого выхода целевого продукта.

Изучение последних публикаций, посвященных современным методикам проведения органического синтеза, показал, что представляет интерес рассмотрение метода межфазного катализа.

Межфазный катализ – ускорение реакций в гетерофазных системах при добавлении так называемых катализаторов фазового переноса. Используется обычно в системах жидкость-жидкость (обычно водный раствор-органический раствор) и твердая фаза-жидкость (как правило, органический раствор), реже в системах газ-твердая фаза и газ-жидкость. Для успешного применения МФК принципиально важен правильный выбор катализатора межфазного переноса. Основная функция катализатора состоит в переносе анионов реагирующей соли в органическую фазу в форме ионных пар.

Таблица 1

Загрузки реагентов

Сырье	Масс. доля осн. в-ва, %	Масса, г		Плотность, г/см ³	Объем, см ³
		технич.	100%		
Сульфит натрия	94	429	403	1,196	460
Вода	тех.вес	240	-	1,0	240
Фенол (крезол)	99	190	188	1,047	182
Формалин	37	203	75	1,09	187
Итого	-	822	666	-	1069

Наиболее часто используемыми катализаторами являются ониеые соли или комплексообразователи, которые могут связывать ионы щелочных металлов и таким образом переводить их в раствор. Метод межфазного катализа имеет значительные преимущества по сравнению с общепринятыми методами:

- обеспечиваются более высокие скорости реакций и более низкие температуры реакций;
- во многих случаях можно использовать более простое оборудование;
- увеличение селективности реакции и подавление побочных реакций позволяет получить более высокие выходы продукта [4].

Метод межфазного катализа находит применение при наличии в реакционной системе двух и более несмешивающихся фаз и поверхности раздела между ними. Концентрация молекул самого разного типа на ПРФ выше, чем в объеме той или иной фазы, что объясняется явлением адсорбции в результате действия дисперсионных и электростатических сил (физическая адсорбция) либо химического средства (хемосорбция) [5].

В методе межфазного катализа в системах жидкость-жидкость скорость перехода реагента через ПРФ может быть определяющей для скорости реакции. Помимо адсорбции ионов из водной фазы на ПРФ и десорбции ионных пар с ПРФ в органическую фазу на скорость перехода влияет и скорость образования ионных пар на ПРФ, что доказано экспериментально для случая экстракции ионных пар (Q^+ - катион четвертичной аммониевой соли; A^- - переносимый в органическую фазу анион). На рис. 1 представлен перенос ионов на поверхности раздела фаз.

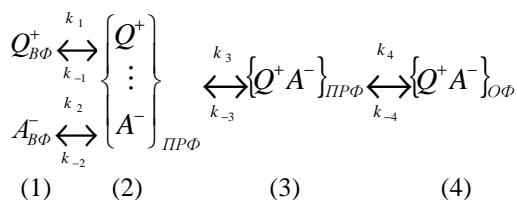


Рис. 1. Перенос ионов на поверхности раздела фаз:
 (1) – адсорбция ионов на ПРФ; (2) – разделенная ионная пара на ПРФ; (3) – тесная ионная пара на ПРФ;
 (4) – десорбция ионной пары

В случае мицеллярного катализа ускорение реакции (обычно в $10 - 10^4$ раз) обусловлено, прежде всего, резким увеличением локальной концентрации реагентов в мицеллах по сравнению с их концентрацией в гомогенных условиях [5].

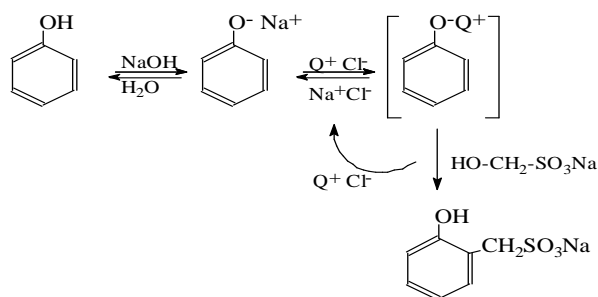
Эффект межфазного катализа состоит в экстракции ионов и даже нейтральных молекул под действием катализатора из одной фазы в другую. При этом ониеые соли образуют устойчивые ионные пары с различными противоионами. От устойчивости такой ионной пары зависит эффективность экстракции между фазами [6].

Подробное рассмотрение общепринятого механизма межфазного катализа позволяет

предположить возможность его применения для активации реакции сульфометилирования ароматических соединений производных фенола.

Практические исследования реакции сульфометилирования фенола и его производных подтверждают эффективность применения катализаторов межфазного переноса – четвертичных аммониевых солей (ЧАС) для ускорения реакции, увеличения выхода продукта при проведении реакции в мягких условиях ($96-98^\circ\text{C}$) и слабощелочной реакции среды ($\text{pH} = 8$).

Сульфометилирование в присутствии четвертичных аммониевых солей, вероятно, происходит по следующей схеме:



Результаты исследований. Исходя из полученных данных, разработана технология сульфометилированной феноло- и крезолоформальдегидной смолы, используемых как анионоактивное ПАВ. Преимуществами данной технологии являются безотходное, одностадийное производство, доступное отечественное сырье.

Технологическими характеристиками, определяющими области применения ПАВ, являются диспергирующая, стабилизирующая и разжижающая способности (т.е. минимальная концентрация ПАВ, обеспечивающая стабильность системы). В литературе отсутствуют данные по исследованию влияния состава таких продуктов на их поверхностно-активные свойства. Нами изучено влияние состава и степени сульфирования ПАВ на основе таких продуктов на их поверхностно-активные свойства. В таблице 2 приведены данные по соотношению полимерных фракций (К), меры сульфирования (S), и стабилизирующая способность (А) исследуемых продуктов.

Из известных анионных ПАВ невозможно сформировать ряды с постоянной для каждого ряда степенью сульфирования, но с различной величиной К. Поэтому исследуемые ПАВ характеризовали произведениями величин К и S.

На рис. 2 показано влияние величины $K \cdot S$ анионных ПАВ на их стабилизирующую способность (А).

Как следует из рисунка 2 понижение величины $K \cdot S$ приводит к повышению величины А. С понижением степени сульфирования и повышением содержания низкомолекулярной фракции в исследуемых ПАВ произведение $K \cdot S$ уменьшается, а значит, увеличивается их стабилизирующая способность.

Таблица 2

Стабилизирующая способность, соотношение полимерных фракций, мера сульфирования анионных ПАВ

Анионные ПАВ		К	S	К*S	$A \cdot 10^{-2}$, г/дм ³
Диспергатор СС	обр. 1	2.2	2.7	5.9	3.2
	обр. 2	0.4	2.5	1.0	2.1
	обр.3	2.7	2.8	7.7	3.4
	обр. 4	0.3	2.5	0.75	1.9
Диспергатор КС	обр. 1	0.4	3.3	1.3	2.2
	обр. 2	0.5	3.2	1.6	2.3
	обр. 3	0.4	2.6	1.0	2.0
	обр. 4	0.8	3.0	2.4	2.6
	обр. 5	0.8	2.5	2.0	2.5
Диспергатор ФС	обр. 1	0.9	2.5	2.3	2.6
	обр. 2	0.9	2.9	2.6	2.8
	обр. 3	0.2	2.5	0.5	1.7
	обр. 4	1.3	3.2	4.2	3.2

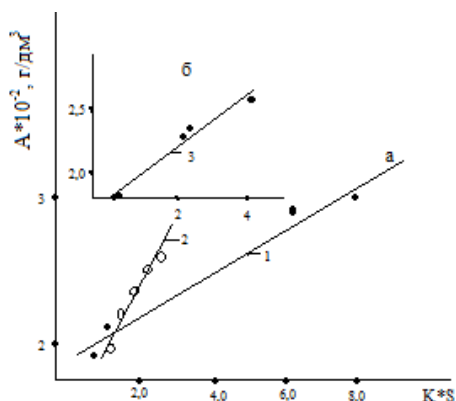


Рис. 2. Влияние величины $K \cdot S$ анионных ПАВ на их стабилизирующую способность (A): 1 – диспергатор СС, 2 – сульфометилированная крезолоформальдегидная смола (диспергатор КС), 3 – сульфометилированная фенолоформальдегидная смола (диспергатор ФС)

Из приведенных сравнительных характеристик полученных веществ видно, что стабилизирующая способность (A) исследуемых продуктов находится примерно на одном уровне. Таким образом, диспергатор ФС является адекватной заменой других подобных продуктов, а технология его получения характеризуется рядом преимуществ.

На основании этого дальнейшие исследования проводились с целью определения оптимальных технологических параметров получения диспергаторов ФС и КС с высокой стабилизирующей способностью.

После определения соотношения полимерных фракций и степени сульфирования, полученного при оптимальных условиях образцов сульфометилированной феноло- и крезолоформальдегидных смол, установлено, что образцы имеют наименьшее значение величины K и S (образец 3, табл. 2). Экспериментальная проверка стабилизирующей способности смолы подтвердила, что выбранное соотношение компонентов является предпочтительным, и полученная смола обладает максимальной стабилизирующей способностью. На основании исследования токсико-гигиенических свойств установлено, что полученные продукты – диспергатор ФС и КС относятся к третьему классу опасности. В таблице 3 приведена сравнительная характеристика полученных и используемых химических веществ.

Таблица 3

Сравнительная характеристика полученного и используемых химических веществ

Наименование показателей	Диспергатор НФ	Диспергатор СС	Диспергатор ФС, диспергатор КС
Область применения	стабилизатор органических красителей, пигментов и латексов; текстильно-вспомогательное вещество, пластификатор строительных материалов	стабилизатор органических красителей, пигментов и латексов; текстильно-вспомогательное вещество	стабилизатор органических красителей, пигментов и латексов; текстильно-вспомогательное вещество, суперпластификатор строительных материалов, расширитель свинцовых аккумуляторов, дубильное вещество
Обеспеченность отечественными ресурсами	Не обеспечено	Не обеспечено	Обеспечено
Стадийность производственного процесса, длительность, час	5-стадийное, 36 час.	3-стадийное, 12 час.	1-стадийное, 3 час.
Внешний вид, товарная форма	порошок светло-коричневого цвета, 15 - 32%-ная суспензия темно-коричневого цвета	25-30%-ная вязкая суспензия темно-коричневого цвета	35-45%-ная вязкая суспензия красновато-коричневого цвета
Срок хранения, лет	Не менее 2	Не менее 1	Не менее 3
Экологичность производства	имеет отходы – до 1,5 т/т	имеет отходы – до 0,8 т/т	Безотходная технология

6. Выводы. В результате проведенных исследований предложена технология диспергаторов на основе сульфометилированной феноло- и крезолоформальдегидной смол. Экспериментальная проверка технологических свойств диспергаторов подтвердила их высокие коллоидно-химические свойства.

Определены технологические параметры реакции сульфометилирования фенола и крезола в известных условиях и в присутствии катализаторов межфазного переноса. Показано, что проведение реакции в таких условиях позволяет снизить основные технологические параметры: температуру, давление, продолжительность процесса.

Преимуществами данной технологии являются безотходное, одностадийное производство, доступное отечественное сырье. Полученные продукты могут быть использованы в качестве анионоактивных поверхностно-активных веществ.

Л и т е р а т у р а

1. Москвичев Ю.А. Химия в нашей жизни (продукты органического синтеза и их применение): [монография] / Москвичев Ю.А., Фельдблюм В.Ш. – Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2007. – 411 с.
2. Харлампович Г.Д. Фенолы / Г.Д. Харлампович, Ю. В.Чуркин. – М.: Химия, 1974. – 377с.
3. Пат. 3872056 США, МКИ С 08 G. Sulfometylated phenol-formaldehyde resin dye dispersion / Daubach E., Windel H., Boeht W., Weiser D (ФРГ); BASF. – № 2433361 ; заявл 14.01.74; опубл. 18.03.75; НКИ 260 / 49. – 4 р.
4. Демлов Э. Межфазный катализ / Демлов Э., Демлов З ; [пер. с англ. С.С. Юфита] ; под ред. Л.А. Яновской. – М.: Мир, 1987 – 465 с.
5. Юфит С.С. Теоретические основы и механизмы межфазного катализа / Юфит С.С. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. – 1986. – Т. 2, № 31. – С. 122-134.
6. Вебер В. Межфазный катализ в органическом синтезе / Вебер В., Гокель Г. ; [пер. с англ. Г.А. Артамкиной]. – М.: Мир, 1980. – 327 с.

R e f e r e n c e s

1. Moskvichev Yu. A. Khimiya v nashey zhizni (produkty organicheskogo sinteza i ikh primeneniye): [monografiya] / Moskvichev Yu. A., Feldblyum V.Sh. – Yaroslavl: Izd-vo YaGTU, 2007. – 411 s.
2. Kharlampovich G. D. Fenoly / G. D. Kharlampovich, Yu. V.Churkin. – M.: Khimiya, 1974. – 377s.
3. Pat. 3872056 SShA, MKI S 08 G. Sulfometylated phenol-formaldehyde resin dye dispersion / Daubach E., Windel H., Boeht W., Weiser D (FRG) ; BASF. – № 2433361 ; zayavl 14.01.74 ; opubl. 18.03.75 ; NKI 260 / 49. – 4 r.
4. Demlov E. Mezhfaznyy kataliz / Demlov E., Demlov Z ; [per. s angl. S. S. Yufita] ; pod red. L. A. Yanovskoy. – M.: Mir, 1987 – 465 s.
5. Yufit S. S. Teoreticheskiye osnovy i mekhanizmy mezhfaznogo kataliza Yufit S. S. // ZhVKhO im. D.I. Mendeleeva. – 1986. – T. 2, № 31. – S. 122-134.
6. Veber V. Mezhfaznyy kataliz v organicheskom sinteze / Veber V., Gokel G.; [per. s angl. G.A. Artamkinoy]. – M.: Mir, 1980. – 327 s.

Юсібова Ю.М., Ісак О.Д., Попов Є.В. Технологія ПАР на основі похідних фенолу

У статті запропонована технологія сульфометилування фенолу і його похідних в звичайних умовах і в умовах міжфазного каталізу. Експериментальна перевірка технологічних властивостей отриманих диспергаторів на основі сульфометильованих фенолоформальдегідної і крезолоформальдегідної смол (диспергатор ФС і диспергатор КС відповідно) підтвердила їх високі колоїдно-хімічні властивості. Визначено технологічні параметри реакції сульфометилування фенолу і крезолу у відомих умовах і в присутності катализаторів міжфазного переносу. Показано, що проведення реакції в таких умовах дозволяє знизити основні технологічні параметри: температура, тиск, тривалість процесу.

Отримані продукти можуть бути використані як аніоноактивних поверхнево-активних речовини. Перевагами даної технології є - безвідходне, одностадійне виробництво, вітчизняна сировина.

Ключові слова: поверхнево-активні речовини (ПАР), міжфазовий катализ, фенолоформальдегідна смола, крезолоформальдегідна смола, міжфазовий катализ.

Yusibova Y. M., Isak A. D., Popov E. V. Technology based surfactants phenol derivatives

The paper proposes a technology sulphomethylation phenol and its derivatives in the normal conditions and under conditions of phase transfer catalysis. Experimental verification of the technological properties of the resulting dispersant based sulphomethylated phenol-formaldehyde resin and cresol formaldehyde resins confirmed their high colloid-chemical properties. Technological parameters of the reaction of phenol and cresol sulphomethylation under certain conditions and in the presence of catalysts phase transfer. It has been shown that carrying out the reaction under such conditions to reduce the basic process parameters: temperature, pressure, duration of the process. The products obtained can be used as anionic surfactants. The advantages of this technology are - without waste, single-stage production, domestic raw materials.

Keywords: surface-active agents (surfactants), interfacial catalysis, phenol formaldehyde resin, a cresol formaldehyde resin, interfacial catalysis.

Юсібова Юлія Мубарізівна - аспірантка кафедри екології, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м Рубіжне) segere77@mail.ru
Ісак Олександр Дем'янович - к.х.н., доцент кафедри загальнохімічних дисциплін, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне) Isak_ad@ukr.net
Попов Євген Вадимович - д.т.н., професор, завідувач кафедри екології, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне)

Рецензент: **Суворін О. В.** - д.т.н., доцент

Статья подана 13.10.2014

**ВІСНИК
СХІДНОУКРАЇНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ
імені ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ
№ 9 (216) 2014**

Науковий журнал

Відповідальний за випуск

Поркуян О.В.
OLGA.PORKUIAN@gmail.com

Оригінал-макет

Кудрявцев С.О.
Могильна О.В.

Підписано до друку 25.10.2014 р.
Формат 70 x 108 1/16.. Папір офсетний. Гарнітура Times.
Друк офсетний. Умов. друк. арк. 16,8. Обл. друк. арк. 18,3.
Наклад 300 прим. Вид. № 3003. Ціна вільна.

Видавництво
Східноукраїнського національного університету
імені Володимира Даля

Свідоцтво про реєстрацію: серія ДК № 1620 від 18.12.03 р.

Адреса університета: просп. Радянський 59-А
м. Северодонецьк, 93400, Україна
E-mail: vidavnictvoSNU.ua@gmail.com

**Надруковано у видавництві Східноукраїнського національного університету
імені Володимира Даля**

Свідоцтво про реєстрацію: серія ДК № 1620 від 18.12.03 р.
просп. Радянський 59-А, м. Северодонецьк, 93400, Україна
E-mail: vidavnictvoSNU.ua@gmail.com