

нанофільтрації знесоленою водою та доступними екологічно безпечними розчинниками, яка узгоджується з раніше отриманими експериментальними даними. Теоретичне обґрунтування явищ, які відбуваються при регенерації рулонованих мембраних модулів дозволяють розробити математичну модель процесу.

**Література:**

1. Arras W., Ghaffour N., Hamou A. Performance evaluation of BWRO desalination plant — A case study // Desalination. – 2009. – Vol. 235 – Is. 1-3. – P. 170-178.
2. Trouwenvelder H. Biofouling of spiral wound membrane systems. PhD thesis Delft University of Technology, Delft, The Netherlands, 2009.
3. Мулдер М. Введение в мембранные технологии: Пер. с англ. М.: Мир, 1999. – 513 с.. ил.
4. Дытнерский Ю. И. Баромембранные процессы. Теория и расчет. — М.: Химия, 1986, 272 с.
5. Корнієнко Я.М. Оцінка ефективності відновлення властивостей рулонованих мембраних модулів з використанням гідродинамічної кавітації / Корнієнко Я.М., Гулієнко С.В // Наукові парці ОНАХТ. – Випуск 41. – Т.1 – с. 142-147
6. Shirazi S., Lin C.-J., Chen D. Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes – A critical review // Desalination 250 (2010) p. 236-248
7. Chien-Hwa Yu, Chung-Hsin Wu, Chia-Hung Lin end al. Hydrophobicity and molecular weight of humic substance on ultrafiltration fouling and resistance // Separation and Purification Technologies 64 (2008) 206-212

УДК 661.635.3

## ВИЗНАЧЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ ДЕРЖАННЯ НЕОРГАНІЧНИХ ПОЛІМЕРНИХ ФОСФАТИВ НАТРИЮ МЕТОДОМ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО АНАЛІЗУ

Гура Д.В., аспірант,  
Черемисінова А.О., канд. техн. наук, асистент,  
Сорока П.Г., д-р техн. наук, професор,  
Стеба В.К., канд. техн. наук, доцент

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,  
м. Дніпропетровськ

Досліджено процес термічної дегідратації натрію ортофосфату однозаміщеного як вихідної сировини для одержання різних форм полімерних фосфатів. Здійснено комплекс досліджень з розрахунку рівноважного складу цього процесу, визначено вплив тиску, співвідношення масових витрат повітря та вихідної сировини і газового середовища на рівноважний склад системи  $H-Na-N-O-P$ , що досліджується. Виконано порівняльне оцінювання питомих енерговитрат на одиницю цільового продукту.

The process for obtaining various forms of polymeric phosphates by thermal dehydration of sodium phosphate monobasic as feedstock has been studied. The researching complex by the calculation of the equilibrium compound of these process, the influence of a pressure, interrelation of mass flow of air to feedstock and the gas environment on the equilibrium structure of  $H-Na-NOP$  were conducted. Comparative evaluation of specific energy consumption per unit of the product were done.

**Ключові слова:** полімерні фосфати, термічна дегідратація, термодинамічні розрахунки, питомі енерговитрати.

Полімерні фосфати завдяки своїм унікальним властивостям застосовують в різних галузях промисловості, таких як: харчова, косметична, фармацевтична, хімічна, будівельна та інш. В сучасній техніці сфери їх застосування постійно розширюються, що, у свою чергу, обумовлює зростання масштабів виробництва полімерних фосфатів і необхідність вивчення та удосконалення їх властивостей. Орто-і пірофосфати застосовують, як розпушувачі тіста в хлібопеченні, при виготовленні охолоджених сухих сумішей для бісквітів, пончиків і млинців. Приготування ковбас,варених і консервованих окостів не обходить без добавок поліфосфатів або кислих ортофосфатів натрію. Перспективним є використання полімерних фосфатів в сучасних процесах гарячого оброблення металів тиском (обємне

штампування, волочіння, плющення). Це повною мірою відноситься до трубопрокатного виробництва, а саме для гарячої прокатки стальних безшовних труб, яку на трубопрокатних агрегатах проводять із застосуванням технологічних мастил [1-3].

Існуючі способи одержання полімерних фосфатів мають суперечливі дані щодо температурних інтервалів й часових характеристик одержання різних форм полімерних фосфатів та здійснюються на дорогому громіздкому обладнанні. Одержання полімерних фосфатів здійснюється шляхом дегідратації їх кислих ортофосфатів. Найбільш перспективною сировиною для одержання неорганічних полімерних фосфатів є натрій ортофосфат однозаміщений дигідрат. Він характеризується легкістю одержання та стабільними фізико-хімічними властивостями. В результаті термічної дегідратації натрію ортофосфату однозаміщеного дигідрату можна одержати різні форми полімерних фосфатів, як цикличної, так і лінійної структури, які можна використовувати в якості складової частини технологічних мастил.

В літературі відсутні відомості про термодинамічні закономірності процесу одержання продуктів високотемпературної дегідратації мононатрій фосфату. З метою визначення технологічних параметрів процесу термічної дегідратації однозаміщеного ортофосфату натрію (температури та тиску проведення процесу термічної дегідратації, середовища в якому доцільно проводити технологічний процес, тощо) та умов утворення максимальної кількості різних форм полімерних фосфатів постає необхідність проведення термодинамічних розрахунків даного процесу.

В даній роботі здійснено комплекс досліджень по розрахунку рівноважного складу процесу одержання неорганічних полімерних фосфатів з використанням в якості вихідної сировини натрію ортофосфату однозаміщеного, визначено вплив газового середовища на рівноважний склад систем, що досліджуються, та проведено порівняльну оцінку питомих енерговитрат на одиницю цільового продукту.

Для визначення необхідних умов одержання різних форм полімерних фосфатів в даній роботі використовували програмний комплекс АСТРА 4.0, в основі якого лежить метод термодинамічних розрахунків, який ґрунтуються на знаходженні рівноважного складу в умовах коли ентропія системи досягає максимуму [4]. Розрахунки проводили в інтервалі температур 300—1500 К, при тиску 0,05; 0,1; 0,15 МПа, в середовищах повітря, кисню та азоту і при співвідношеннях масових витрат газового середовища до сировини 0,5; 1; 1,5.

Через те, що в бібліотеці програмного комплексу АСТРА 4.0 відсутні термодинамічні властивості багатьох неорганічних фосфатів, бібліотека була поповнена термодинамічними властивостями орто-, про-, тримета- та гексаметафосфату натрію.

Данні о термодинамічних властивостях компонентів подаються за допомогою інтерполаційних формул, які описують залежність термодинамічних властивостей компонентів від температури.

Інтерполаційні формули визначають значення теплових частин повних термодинамічних властивостей речовин та доповнені членами, що враховують відповідний вид хімічної енергії. Інтерполаційна формула для повного приведеного потенціалу в загальному вигляді записується наступним чином:

$$\Phi_{\text{п}}^* = -f_1 - f_2 \ln x - f_3 x^{-2} - f_4 x^{-1} - f_5 x - f_6 x^2 - f_7 x^3 + \frac{\Delta H_{oi}^0}{x \cdot 10^4}, \quad (1)$$

де  $f_1, f_2, f_3, f_4, f_5, f_6, f_7$  – коефіцієнти апроксимації вільної енергії Гібса;  $x = T \cdot 10^{-4}$  – температура, К;

$\Delta H_{oi}^0$  – енталпія утворення, кал/моль.

$$\Delta H_{oi}^0 = \Delta H_T^0 - (H_T^0 - H_0^0), \quad (2)$$

де  $\Delta H_T^0$  – енталпія утворення індивідуальних сполук в стандартному стані при  $T=298,15\text{K}$ , кал/моль;

$(H_T^0 - H_0^0)$  – зміна енталпії сполуки в стандартному стані при  $T=298,15\text{K}$ , кал/моль.

Для розрахунків термодинамічних властивостей неорганічних фосфатів, а саме, коефіцієнтів апроксимації вільної енергії Гібса в температурних інтервалах, в яких ці властивості дійсні, були використані енталпії утворення індивідуальних сполук, їх стандартні енталпії, вільні енергії Гібса для різних температур [5 – 13].

Для представлення термодинамічних властивостей неорганічних фосфатів в поліноміальній формі, яка використовується в базі даних системи АСТРА 4.0, кожний «комплект» властивостей сполук містить хімічну формулу індивідуальної сполуки, значення температурних меж апроксимації ( $T_{\min}, T_{\max}$ ), сім коефіцієнтів апроксимації вільної енергії Гібса та величину енталпії утворення. Одній і тій же індивідуальній сполуці може відповідати декілька «комплектів» властивостей, які відрізняються температурними межами апроксимації [14]. В загальному вигляді «комплект» властивостей записується наступним чином:

$$A, T_{\min}, T_{\max}, f_1, f_2, f_3, f_4, f_5, f_6, f_7, \Delta H_{oi}^0, \quad (3)$$

де  $A$  – хімічна формула індивідуальної сполуки;  
 $T_{min}$ ,  $T_{max}$  – температурні межі апроксимації.

Отримані термодинамічні властивості, в формі, що застосовується для поповнення бази даних програмного комплексу АСТРА 4.0, переставлені у вигляді «комплектів» індивідуальних речовин (4 – 11):

$$k \cdot Na_1H_2P_1O_4, 298,420, -1, 0, 0, 0, 2825, 0, 0, -373710; \quad (4)$$

$$k \cdot Na_1H_2P_1O_4, 420,2000, 0.803, 0, 0, 0, 459, 0, 0, -373710; \quad (5)$$

$$k \cdot Na_2H_2P_2O_7, 298,620, -23.667, 0, 0, 0, 2433, 0, 0, -672884; \quad (6)$$

$$k \cdot Na_2H_2P_2O_7, 620,2000, 15.14, 0, 0, 0, 416, 0, 0, -672884; \quad (7)$$

$$k \cdot Na_3P_3O_9, 298,650, -0.909, 0, 0, 0, 795, 0, 0, -885516; \quad (8)$$

$$k \cdot Na_3P_3O_9, 650,3000, 2.864, 0, 0, 0, 1038, 0, 0, -885516; \quad (9)$$

$$k \cdot Na_6P_6O_{18}, 298,900, -5.256, 0, 0, 0, 1538, 0, 0, -1771032; \quad (10)$$

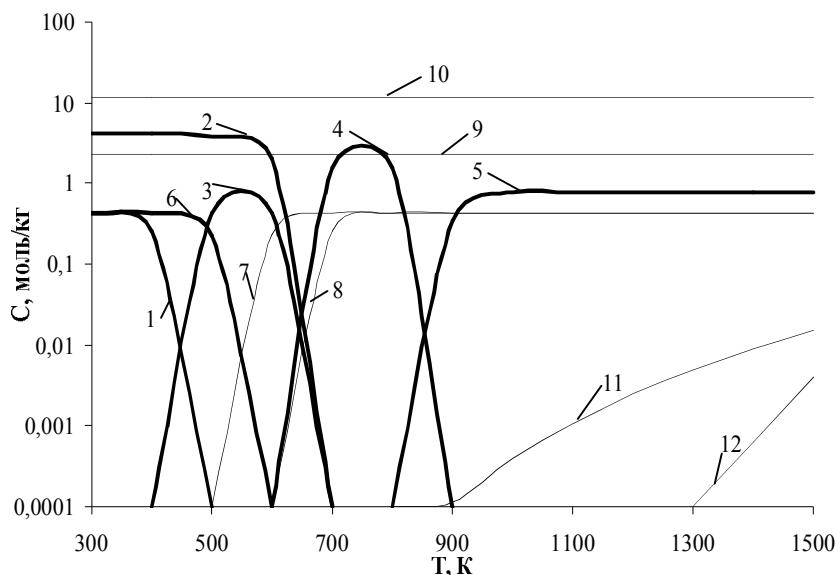
$$k \cdot Na_6P_6O_{18}, 900,3000, -24.253, 0, 0, 0, 3975, 0, 0, -1771032. \quad (11)$$

Розрахунки проводили в інтервалі температур 300 – 1500 К при тиску 0,1 – 1,0 МПа в атмосфері повітря, кисню та азоту [15].

При розрахунках конденсовані речовини розглядали у вигляді окремих фаз, а газову фазу – як суміш ідеальних газів. У конденсованому стані враховували  $NaH_2PO_4$ ,  $NaPO_3$ ,  $Na_2H_2P_2O_7$ ,  $Na_3P_3O_9$ ,  $Na_6P_6O_{18}$ ,  $P_4O_{10}$ , Р. У газовій фазі –  $P_4O_{10}$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $NO$ ,  $P_2O_5$ ,  $P_4$ ,  $P_4O_9$ ,  $P_4O_8$ ,  $P_2$ ,  $P_2O_3$ ,  $P_4O_7$ ,  $P_3O_6$ ,  $PO$ ,  $P_2O_4$ ,  $PO_2$ .

На рис.1 представлена залежність рівноважного складу системи Na-H-O-P-N від температури при  $P=0,1$  МПа та співвідношенні масової витрати повітря та вихідної сировини  $W=1$ . Концентрацію вихідної сировини виражали як мольні долі елементів, що входять до складу натрію ортофосфату однозаміщеного, який містить:

$Na - 0,16$ ;  $H - 0,03$ ;  $P - 0,22$ ;  $O - 0,8$ ;  $N - 0,79$ .



1 –  $k \cdot NaH_2PO_4$ ; 2 –  $k \cdot NaPO_3$ ; 3 –  $k \cdot Na_2H_2P_2O_7$ ; 4 –  $k \cdot Na_3P_3O_9$ ; 5 –  $k \cdot Na_6P_6O_{18}$ ; 6 –  $k \cdot P_4O_{10}$ ; 7 –  $P_4O_{10}$ ; 8 –  $H_2O$ ; 9 –  $O_2$ ; 10 –  $N_2$ ; 11 –  $NO$ ; 12 –  $P_2O_5$ .

**Рис. 1 – Залежність концентрацій компонентів процесу термічної дегідратації нарию ортофосфату однозаміщеного від температури при тиску 0,1 МПа та  $W=1$**

З рис. 1 видно, що мононатрійфосфат є стабільною кристалічною фазою тільки до  $T=400K$ .

В інтервалі температур 400–600К дегідратація мононатрійфосфату протікає з високою селективністю та одержанням натрію дигідрофіофосфату,  $Na_2H_2P_2O_7$ . Ці висновки співпадають з даними роботи [11], в якій визначено, що реакція утворення  $Na_2H_2P_2O_7$  із  $NaH_2PO_4$  протікає в інтервалі температур 455–750К. Згідно рис.1 в інтервалі температур 293–600К в системі також існує конденсована фаза  $P_4O_{10}$  вміст якої в інтервалі температур 500–600 К зменшується через випарорування декаоксиду тетра фосфору. Подальша дегідратація  $Na_2H_2P_2O_7$  супроводжується утворенням циклічних полімерних фосфатів – натрію триметафосфату,  $Na_3P_3O_9$ , в інтервалі температур 600–800К та натрію гексаметафосфату,

$\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ , при  $T \geq 800\text{K}$ . При цьому,  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  є єдиною стабільною кристалічною фазою в інтервалі температур 900-1500К в системі H-Na-N-O-P.

У той же час в процесі дегідратації  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  в атмосфері повітря газова фаза на фоні сталої концентрації  $\text{N}_2$  та  $\text{O}_2$  в інтервалі температур 500-700К збагачується газоподібним  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  та водяною парою.

Збагачення газоподібним  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  здійснюється за рахунок випарювання рідкого декаоксиду тетрафосфору:



Водяна пара утворюється в інтервалі температур 600-700К за рахунок дегідратації натрію ортофосфату з одержанням дигідропрофосфату (табл.1).

**Таблиця 1 – Хімічна схема дегідратації  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  в атмосфері повітря в інтервалі температур 293-1500К та  $P=0,1\text{ MPa}$**

Температурний інтервал, К	Хімічна реакція
Конденсована фаза	
300–500	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 = 1/2\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 1/2\text{H}_2\text{O}$
400–700	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 2/3\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 + \text{H}_2\text{O}$
600–900	$\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 = 1/2\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$
300–600	$\text{P}_4 + 5\text{O}_2 = \text{P}_4\text{O}_{10(\text{K})}$
Газова фаза	
500–1500	$\text{P}_4\text{O}_{10(\text{K})} = \text{P}_4\text{O}_{10(\text{г})}$
870–1500	$\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}(\text{г})$
600–1500	$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$
1300–1500	$\text{P}_4\text{O}_{10(\text{K})} = 2\text{P}_2\text{O}_{5(\text{г})}$

В температурному інтервалі 900-1500К газова фаза збагачується NO та  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Утворення NO починається при температурі 870 К та відбувається за рахунок реакції окислення азоту:



Утворення газоподібного  $\text{P}_2\text{O}_5$  в інтервалі температур 1300-1500 К здійснюється за рахунок часткового розкладання  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  в газовій фазі:



Перебіг процесу термічної дегідратації натрію ортофосфату однозаміщеного можна описати у вигляді сукупності реакцій, що представлені в табл. 1.

Для визначення умов одержання полімерних фосфатів було досліджено вплив газоподібного середовища, співвідношення повітря до сировини та тиску на рівноважний склад системи Na-H-O-P-N.

*Вплив тиску на рівноважний склад системи H-Na-N-O-P.* Розраховано рівноважний склад системи H-Na-N-O-P відповідний до взаємодії мононатрійфосфату з високотемпературним носієм у повітряному середовищі при тиску 0,1 МПа, 0,05 МПа та 0,15 МПа. При різному тиску в системі H-Na-N-O-P при температурах 300–500К в конденсованому стані містяться  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaPO}_3$  та  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . При подальшому підвищенні температури утворюється  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , термостабільний в температурному інтервалі 400–700 К. При більш високих температурах утворюється  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$  (600–900 К) та  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  (800–1500 К).

Зміна тиску не впливає на рівноважний стан конденсованої фази системи H-Na-N-O-P, а лише на температуру утворення газоподібного  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , зміщуючи її в бік більш низьких температур.

Зменшення тиску від 0,1 до 0,05 МПа призводить до утворення газоподібного  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  вже при температурі 300 К, а при збільшенні тиску до 0,125 МПа газоподібний  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  починає утворюватись при 350 К.

*Вплив співвідношення масових витрат повітря та вихідної сировини на рівноважний склад системи H-Na-N-O-P.* Розрахована температурна залежність рівноважного складу досліджуваної системи H-Na-N-O-P від температури при співвідношеннях масових витрат повітря та вихідної сировини,  $W=0,5$ ,  $W=1$  та  $W=1,5$  та тиску в системі 0,1 МПа.

Зменшення співвідношення масових витрат повітря та вихідної сировини забезпечує збільшення концентрацій конденсованої фази та сприяє зміщенню температурних інтервалів одержання

максимальної кількості натрію триметафосфату в бік більш низьких температур. Це явище пояснюється тим, що тепло, підведене до системи витрачається не на нагрівання повітряного середовища, а на нагрівання вихідної сировини, за рахунок чого процес високотемпературної дегідратації натрію ортофосфату однозаміщеного інтенсифікується.

Таким чином, в конденсованій фазі в інтервалі температур 300–1100 К в системі H-Na-N-O-P з W=0,5 міститься  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  в інтервалі температур 300–500 К,  $\text{NaPO}_3$  при 600–900 К,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  при температурах 300–600 К,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  при 400–700 К,  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$  в температурному інтервалі 600–900 К, з максимумом при температурі 700 К та  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  при  $T \geq 800$  К, максимальна кількість якого утворюється при температурі 900 К. Зменшення W від 1 до 0,5 дозволяє досягти відсутності газоподібного NO в складі газової фази та зміщення температури утворення газоподібного  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  від 500 К (при W=1) до 350 К (при W=0,5).

Збільшення W від 1 до 1,5 призводить до зменшення концентрації конденсованої фази в системі H-Na-N-O-P та збільшенням вмісту  $\text{N}_2$  в складі газової фази. На температури утворення конденсованих сполук збільшення W не впливає, на відміну від газової фази, де температура утворення газоподібного  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  зменшується від 500 К (при W=1) до 300 К (при W=1,5).

*Вплив складу газового середовища на рівноважний склад системи H-Na-N-O-P.* Розглянуто вплив середовища азоту та кисню на процес термічної дегідратації натрію ортофосфату однозаміщеного.

Розраховано температурну залежність рівноважного складу системи H-Na-N-O-P, яка відповідає процесу високотемпературної дегідратації  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  в середовищі азоту при співвідношенні масових витрат азоту та вихідної сировини W = 1 та тиску 0,1 МПа.

В середовищі азоту процес високотемпературної дегідратації натрію ортофосфату однозаміщеного супроводжується збільшенням концентрацій компонентів конденсованої фази та утворенням  $k^*P$  в конденсованому стані окрім присутніх й до того  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaPO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ,  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ , та  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ .

Середовище азоту не впливає на температури утворення і термостабільність сполук конденсованої фази процесу термічної дегідратації мононатрійфосфату, в порівнянні з дегідратацією в середовищі повітря. Суттєвого впливу відсутнє газова фаза системи H-Na-N-O-P при проведенні процесу дегідратації в середовищі азоту. Це обумовлене тим, що в інертному середовищі для конденсованого оксиду фосфору  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  існує можливість ряду перетворень, які призводять до утворення різноманітних оксидів фосфору при відносно низьких температурах.

Таким чином, в рівноважному стані системи H-Na-N-O-P в середовищі азоту спостерігається існування 14 компонентів газової фази:  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{P}_4\text{O}_9$ ,  $\text{P}_4\text{O}_8$ ,  $\text{P}_4\text{O}_7$ ,  $\text{P}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_3\text{O}_6$ ,  $\text{P}_2$ ,  $\text{P}_4$ ,  $\text{PO}$ ,  $\text{PO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_4$  та 7 компонентів конденсованої фази:  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaPO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ,  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{P}$ .

Оскільки азот, який знаходиться в повітрі, є баластом, що вимагає додаткового нагрівання, аналогічні термодинамічні розрахунки були виконані в середовищі кисню.

Розраховано температурну залежність рівноважного складу системи H-Na-N-O-P, яка відповідає процесу високотемпературної дегідратації  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  в середовищі кисню при співвідношенні масових витрат кисню та вихідної сировини W = 1 та тиску 0,1 МПа.

Термічна дегідратація ортофосфату натрію в середовищі кисню супроводжується одержанням в конденсованому стані  $\text{NaPO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ,  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , так само, як і в повітряному середовищі і при таких же температурах, проте спостерігається зменшення концентрації компонентів конденсованої фази, на відміну від повітряного середовища. В газовій фазі присутні  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , однак температура утворення газоподібного  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  зміщується в бік більш низьких температур, в порівнянні з дегідратацією в середовищі повітря, також спостерігається відсутність утворення газоподібних NO і  $\text{N}_2$ .

*Аналіз питомих енерговитрат процесу одержання неорганічних полімерних фосфатів.*

Визначення питомих енерговитрат є необхідною умовою для пошуку оптимальних значень параметрів, які впливають на процес. Питомі енерговитрати визначали з співвідношення:

$$Q = \frac{I_{cm} - \sum I_k G_k}{n_i}, \quad (15)$$

де  $I_{cm}$  – повна ентальпія рівноважної суміші при заданій температурі, кДж/кг;

$I_k$  – повна ентальпія вихідної сполуки в стандартному стані ( $T=293$  К), кДж/кг;

$G_k$  – кількість реагенту в вихідній суміші, кг;

$n_i$  – масова частка цільового продукту в суміші при заданій температурі.

Одержані значення питомих енерговитрат в системі H-Na-N-O-P при зміні тиску, співвідношення масових витрат повітря та сировини і газової фази занесені в табл. 2.

Аналіз табл.2 показує, що зміна тиску не впливає на енерговитрати, вони залишаються такими ж самими, як і при стандартних умовах. Склад газової фази не впливає на енерговитрати, найбільшого

впливу система зазнає при зміні співвідношення масових витрат повітря і сировини. Зменшуючи кількість повітря, яке подається в систему зменшуються енерговитрати та збільшується кількісний вихід кінцевого продукту. Це пов'язано з тим, що енергія витрачається на нагрів вихідної сировини, а не повітря та утворюється менше компонентів газової фази.

**Таблиця 2 – Вплив основних фізико-хімічних параметрів на значення питомих енерговитрат**

Умови термічної дегідратації	Концентрація цільового продукту	Q, кДж/кг
Вплив тиску в повітряному середовищі при W=1		
P=0,5 МПа	0,77547	3,49
P=1,5 МПа	0,77547	3,49
P=10 МПа	0,77547	3,49
Вплив співвідношення масових витрат повітря та сировини (W), при P=0,1 МПа		
W=0,5	0,98129	3,16
W=1,5	0,64102	3,82
Вплив газової фази, при P=0,1 МПа, W=1		
N <sub>2</sub>	0,78503	3,43
O <sub>2</sub>	0,74153	3,52
Стандартні умови: повітряне середовище, P=0,1 МПа, W=1		
	0,77547	3,49

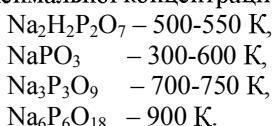
### Висновки.

1. В результаті термодинамічного аналізу рівноважного складу системи H-Na-N-O-P встановлено, що з даного виду сировини можна отримувати продукти на основі піро- і метафосфатів натрію та визначено вплив тиску, складу газового середовища та співвідношення витрати повітря та сировини на концентрації полімерних фосфатів, які знаходяться в конденсованому стані. Досліджено, що:

- зміна тиску не впливає на концентрації конденсованої фази;
- збільшення співвідношення масових витрат повітря та сировини, приводить до зменшення концентрацій компонентів конденсованої фази, а зі зменшенням співвідношення – концентрації компонентів конденсованої фази збільшуються;
- при проведенні високотемпературної дегідратації в середовищі азоту, концентрації компонентів конденсованої фази збільшуються, але спостерігається утворення великої кількості компонентів газової фази, а при проведенні процесу в середовищі кисню концентрації компонентів конденсованої фази зменшуються.

Таким чином, процес високотемпературної дегідратації доцільно проводити в повітряному середовищі зі співвідношенням масових витрат повітря та сировини 0,5:1 та під тиском 0,1 МПа

2. На основі термодинамічних розрахунків процесу високотемпературної дегідратації однозаміщеного ортофосфату натрію встановлено, що з даного виду сировини можна отримувати продукти на основі піро- і метафосфатів натрію, при цьому температурні інтервали отримання максимальної концентрації вказаних полімерних фосфатів наступні:



### Література

1. Грудев А. П. Трения и смазки при обработке металлов давлением. Справочник / А. П. Грудев. – М.: Металлургия, 1982. – 311 с
2. Пат. 94340 Україна, МПК(2011.01) C 10 M 103/00, C 10 M 177/00. Мастило для прокатки стальних безшовних труб та спосіб його одержання / Черемисінова А. О., Панасенко С. П., Стеба В. К.,

- Сорока П. Г. та інші; заявник та патентовласник ДВНЗ УДХТУ. - Н А 2010 01874; заявл. 22.02.2010; опубл. 26.04.2011, Бюл. №8.
3. Опытно-промышленное производство и результаты испытаний фосфатных смазок для процессов горячей обработки металлов давлением /Черемисинова А.А., Сорока П.И., Стеба В.К., Степневская Я.В. // Збірник Наукових праць Одеської національної академії харчових технологій (ОНАХТ). – 2011, № 41.
  4. Синярев Г.Б. Полные термодинамические функции и использование их при расчете равновесных состояний сложных термодинамических систем / Г. Б. Синярев // Изв. вузов. Сер. Трансп. и энергет. машиностроение. – 1966. – №2. – С. 99-118.
  5. Гурвич Л.В. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев. –М.:Наука, 1979.–340 с.
  6. Рябин В.А. Термодинамические свойства веществ / В. А. Рябин, М. А. Остроумов, Т. Ф. Свит. –Л.: Химия, 1977.–381 с.
  7. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник / Под общ. ред. А.П. Зефирова. –М.: Атомиздат, 1965.–461 с.
  8. Термические константы неорганических веществ / Э.В. Брицке, А.Ф. Капустинский, Б.К. Веселовский и др.–М.:Академия наук, 1949.–1012 с.
  9. Термические константы веществ / В. П. Глушко, Л. В. Гурвич, Г.А Бергман, И. В. Вейц и др. – 3-е изд., –М.: Наука, 1978.–496 с.
  10. Irving J. Standard Heats of Formation of the Sodium triphosphates / J. Irving, H. McKerrell // Trans. Faraday Soc. - 1968. - V. 64, №4. – С. 879 – 882.
  11. Беглов Б.М. Термодинамический анализ реакций образования конденсированных фосфатов натрия / Б. М. Беглов // Ж. неорган. химии. – 1979. - Т.15. – С.143 – 146.
  12. Andon J.L. Thermodynamic properties of phosphorus compounds / J. L. Andon, J. F. Martin // Trans. Faraday Soc. – 1967. - V. 17.
  13. Meadowcroft T. R. Heats of formation of some crystalline and Glass phosphates / T.R. Meadowcroft, F.D. Richardson // J. Applied Chem.–1962.–V. 8.
  14. Трусов Б.Г. Моделирование химических и фазовых равновесий при высоких температурах / Б. Г. Трусов. –М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1991. – 56 с.
  15. Черемисинова А.А., Термодинамический анализ процесса получения полимерных фосфатов из однозамещенного ортофосфата натрия / А.А. Черемисинова, П.И. Сорока , В.К. Стеба // Матеріали V Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія і сучасні технології». – Дніпропетровськ. – 2011р.

УДК:661.686

## НАПОЛНИТЕЛИ ЭЛАСТОМЕРОВ НА ОСНОВЕ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

Тертышный О.А., к.т.н., доцент,

Гура Д.В., аспирант

Сорока П.И., д.т.н., профессор,

Овчаров В.И., д.х.н., профессор

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,  
г. Днепропетровск

*В качестве альтернативных наполнителей эластомеров предложены материалы на основе измельченной и карбонизированной рисовой шелухи. Изучено их влияние на технологические характеристики резиновых смесей.*

*As alternative filler materials for elastomers based on particulate and carbonized rice husk were suggested. Their influence on the technological characteristics of the rubber compounds has been studied.*

**Ключевые слова:** Рисовая шелуха, карбонизация, измельчение, эластомеры

Внимание исследователей постоянно привлекает идея создания углеродных материалов различного назначения из углеродсодержащих отходов, в частности растительного происхождения. Доступным и