

М.С. МАЛЬОВАНИЙ, д-р техн. наук, НУ «Львівська політехніка»,
Львів;

О.Г. АБЛЕЄВ, асистент, СумДУ, Суми

КІНЕТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ УТИЛІЗАЦІЇ ТОКСИЧНИХ КОМПОНЕНТІВ ОКИСНИКІВ РАКЕТНОГО ПАЛИВА

Предметом дослідження є процес утилізації токсичних газів, що містяться в окиснювачі ракетного палива, в азотну кислоту. Досліджено процес взаємодії розчину карбаміду з розчином тетроксиду діазоту (N_2O_4) в азотній кислоті. У статті розглядаються експериментально отримані залежності та кінетичні характеристики, а саме порядок реакції та енергія активації, які необхідні для визначення механізму процесу, та встановлення оптимальних умов проходження реакції з метою збільшення виходу продукту реакції.

Ключові слова: окиснювачі ракетного палива, тетроксид діазоту, порядок реакції, енергія активації

Вступ. На сучасному етапі розвитку України її техногенна безпека стає рівноцінною за своїм значенням національній безпеці. Однією з основних загроз в природно-техногенній сфері є об'єкти оборонного комплексу. Особливе побоювання викликають токсичні компоненти - окиснювачі, які використовуються в ракетах, що працюють на рідкому паливі. Не дивлячись на те, що з України вже вивезено на утилізацію до Росії декілька тисяч тонн таких некондиційних відходів, проте залишаються на озброєнні та використовуються в даний час ракети з аналогічними окиснювачами.

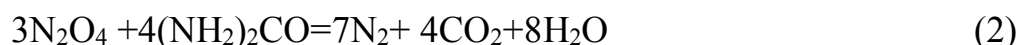
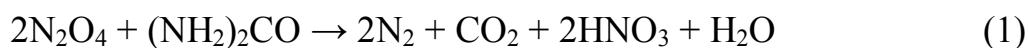
Аналіз останніх досліджень та літератури. Кабінет Міністрів України видав Постанову (№ 874 від 29.09.2010) про затвердження Державної цільової програми утилізації компонентів рідкого ракетного палива на 2010-2014 роки. Метою Програми є поетапна утилізація всіх надлишкових запасів компонентів рідкого ракетного палива і його компонентів, з використанням технологічних процесів, що відповідають чинним вимогам техногенної та екологічної безпеки [1, 2, 3].

© М.С. Мальований, О.Г. Аблеев. 2014

Мета досліджень, постановка проблеми. З метою переробки азотнокислого окиснювача в мінеральне добриво, в роботі планується отримати з нього проміжний продукт - азотну кислоту. Процеси, що відбуваються, пов'язані із взаємодією тетроксиду діазоту (N_2O_4), що міститься в окиснювачі, з водними розчинами. У роботі вивчався один з етапів переробки некондиційних азотнокислих окиснювачів ракетного палива в добриво з використанням розчинів карбаміду ($(NH_2)_2CO$). Метою досліджень є вивчення кінетичних закономірностей процесів утилізації токсичних газів (тетроксиду діазоту (N_2O_4)), що містяться в окиснювачі, з одержанням азотної кислоти.

Матеріали досліджень. Як вихідні речовини використовували меланж, який є складною сумішшю складу (%): HNO_3 -75; N_2O_4 -22; H_2O -2; інші домішки – 1, а також карбамід (по ГОСТ 2081-92), з якого готували водні розчини із масовою часткою 5 %. Процес досліджували з використанням експериментальної установки, що складається з лабораторного міксера та термостата з колбою, в яку заливали модельний розчин (водний розчин карбаміду) і додавали певний об'єм окиснювача.

Результати досліджень. Досліджуваний процес в узагальненому вигляді може бути описаний такими рівняннями реакцій:



Приведені рівняння реакцій є орієнтовними, оскільки реакції, що відбуваються за участю азотної кислоти та її оксидів, це багатостадійний гетерогенний процес, швидкість якого залежить не тільки від концентрацій компонентів та температурних режимів, а і від гідродинамічних умов в апараті [4, 5, 6]. Однак, за показниками об'ємів газів, що виділяються під час реакції, а також за визначенням виходу продукту реакції (азотної кислоти) можна стверджувати, що наведені реакції відбуваються в досліджуваній системі.

На рис. 1 представлений графік залежності виходу продукту реакції – утворення азотної кислоти з N_2O_4 за рівнянням реакції (1), від кількості окиснювача, що вводиться в реактор. Як видно з рис.1, збільшення кількості окиснювача, що вводиться в реактор, приводить до зменшення перетворення тетроксиду діазоту N_2O_4 в азотну кислоту.

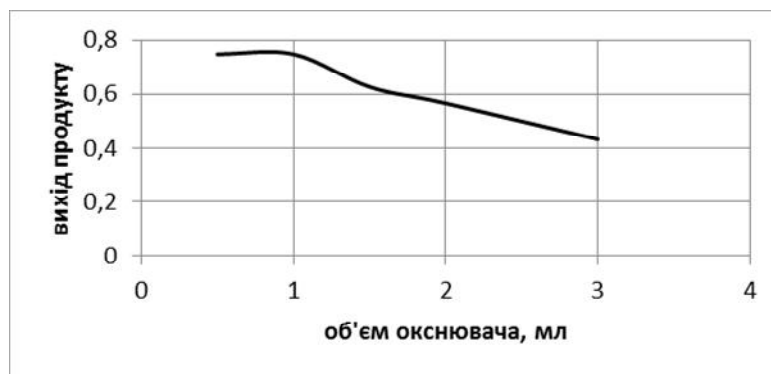


Рис 1. Залежність виходу продукту реакції (утворення азотної кислоти з N_2O_4 по рівнянню (1)) від кількості окиснювача, що вводиться в реактор

Це свідчить про можливість проходження паралельної реакції (2), в якій кислота не утворюється. На користь цього свідчить і той факт, що об'єми газів, які виділяються під час реакції, не відповідають теоретично прогнозованим за рівнянням реакції (1). На рис.2 представлена залежність об'ємів газів, що утворюються в системі, від кількості окиснювача, що вводиться.

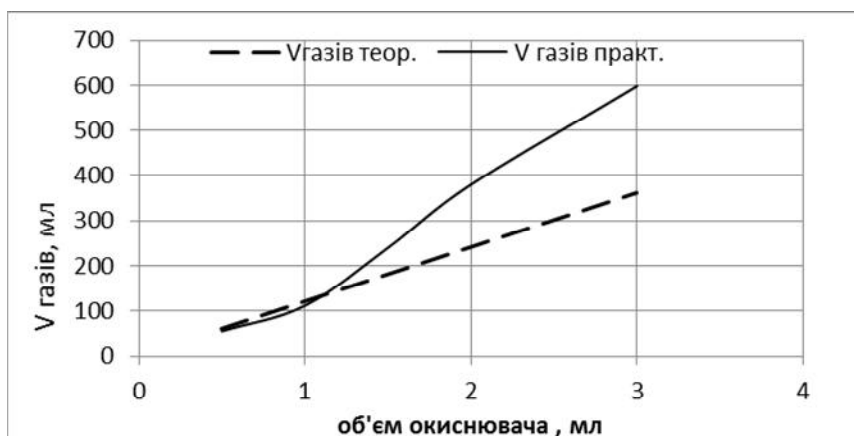


Рис 2. Залежність об'ємів газів, що утворюються, від кількості окиснювача, що вводиться в систему

Як видно з рис 2, у випадку збільшення об'єму окиснювача, що вводиться в реактор, кількість газів збільшується. Однак, збільшення об'ємів газів не відповідає реакції (1). Теоретично розраховані об'єми газів за реакцією (1) значно менші, ніж практично одержані в ході експерименту. Реакція, що описується рівнянням (2), відрізняється значним виділенням газів, і саме її проходження спричиняє збільшення газовиділення в сис-

темі. Таким чином можна стверджувати, що у випадку збільшення кількості окиснювача, внесок реакції, що відбувається за рівнянням (2), в загальний процес збільшується.

Отже, у досліджуваній нами системі відбувається паралельне протікання кількох різних реакцій. Все це вимагає встановлення кінетичних характеристик процесу, а саме, визначення порядку реакції та енергії активації.

Для визначення порядку реакції за одним із компонентів - окиснювачем тетроксиду діазоту (ТД) N_2O_4 , використовували так званий метод надлишкових концентрацій (реакції псевдопершого порядку), коли концентрацію одного з компонентів роблять свідомо надлишковою. У нашому дослідженні була прийнята кількість карбаміду в розчині з великим надлишком в порівнянні з кількістю ТД (N_2O_4). Як відомо, в такому випадку витрачанням надлишкового реагенту в процесі реакції можна знехтувати і вважати постійним. Тоді кінетичне рівняння реакції буде мати вигляд :

$$w = k' \cdot C_{ТД}^n, \quad (3)$$

де $k' = k \cdot C_{КА}^n$,

n – порядок реакції за досліджуваним компонентом,

$C_{КА}$ концентрація карбаміду (моль/л),

$C_{ТД}$ – концентрація тетроксиду діазоту N_2O_4 (моль/л).

Логарифмування рівняння (3) дає рівняння прямої в координатах $\ln W - \ln C_{ТД}$:

$$\ln w = \ln k' + n \cdot \ln C_{ТД} \quad (4)$$

Тангенс кута нахилу цієї прямої до осі дорівнює порядку реакції за тетроксидом діазоту N_2O_4 . Як вихідні дані для побудови графіка, за яким визначається порядок реакції (рис. 3), використовували результати отримані в ході експериментальних досліджень.

Показник швидкості процесу оцінювали, як час (сек.) від початку введення окиснювача в розчин карбаміду, до припинення активного виділення газів в ході реакції. Концентрація окиснювача визначалася кількістю речовини N_2O_4 в заданому об'ємі модельного розчину (моль/л). Значення вказаних показників наведені в таблиці 1.

Таблиця 1. Результати експериментальних досліджень швидкості реакції від концентрації одного з компонентів – окиснювача N_2O_4

Об'єм окиснювача, мл	$v_{\text{вих}} N_2O_4, \text{моль}$	Об'єм 5% розчину карбаміду, мл	Час реакції, с
0,5	0,0018	50	210
1	0,0036	50	150
1,5	0,0054	50	125
2	0,0072	50	90
3	0,0108	50	60

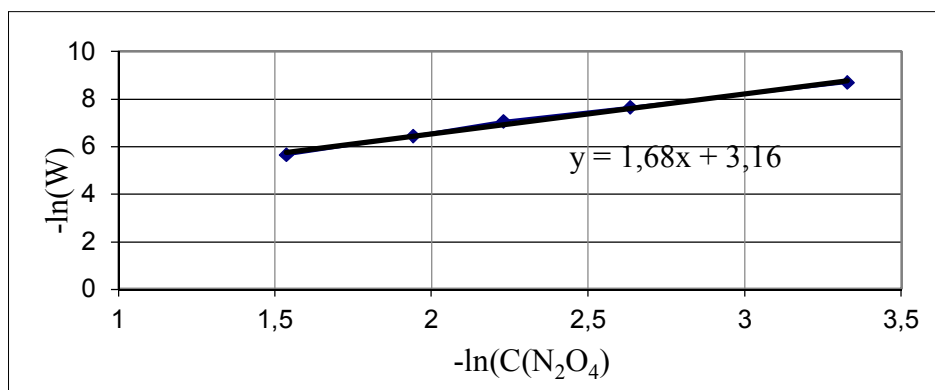


Рис.3. Графік для визначення порядку реакції

За графіком на рис.3 і за лінією тренду, представленої на графіку, визначили порядок досліджуваної реакції за одним із компонентів окиснювача – N_2O_4 . Порядок реакції відповідає числу що стоїть перед аргументом в рівнянні лінії тренда, представленою на графіку, тобто $n = 1,68$.

Таким чином, кінетичне рівняння реакції може бути записано у вигляді:

$$w = k' \cdot C_{\text{ГД}}^{1,68} \quad (5)$$

Неціле значення порядку реакції підтверджує, що в системі проходять паралельні реакції.

Важливою характеристикою будь-якого процесу є значення енергії активації, що дозволить прогнозувати можливість протікання реакцій за

певних температурних режимів. Відомо, що термодинамічно можливі реакції часто не відбуваються за рахунок достатньо високих значень енергії активації, що не дозволяє молекулам долати енергетичний бар'єр реакції. З метою прогнозування можливості проходження взаємодії у нашій системі слід визначити енергію активації процесу.

Для визначення енергії активації реакції (E_a) використовували залежність константи швидкості реакції від температури у відповідності з рівнянням Арреніуса

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (6)$$

Після логарифмування його отримуємо рівняння прямої у координатах $\ln k - 1/T$, тангенс кута нахилу якої, дорівнює E_a / R . Як відомо, за постійних концентрацій реагентів константа швидкості та швидкість реакції прямо пропорційні одна одному. Отже, енергію активації хімічної реакції можна визначити графічно із залежності $\ln w$ від $1 / T$.

Вимірювання швидкості реакції за зміни температури проводили в процесі взаємодії окиснювача об'ємом 2 мл з 50 мл 5% розчину карбаміду за встановленої температури термостату. Значення вказаних показників наведені в таблиці 2.

Таблиця 2. Результати експериментальних досліджень залежності швидкості реакції від температури

Температура термостату, К	$1000/T$ К ⁻¹	Час реакції, с	$V_{\text{окислювача}}$, МЛ
276	3,62	240	2
278	3,60	180	2
283	3,53	100	2
288	3,47	40	2
293	3,41	26	2
298	3,36	18	2

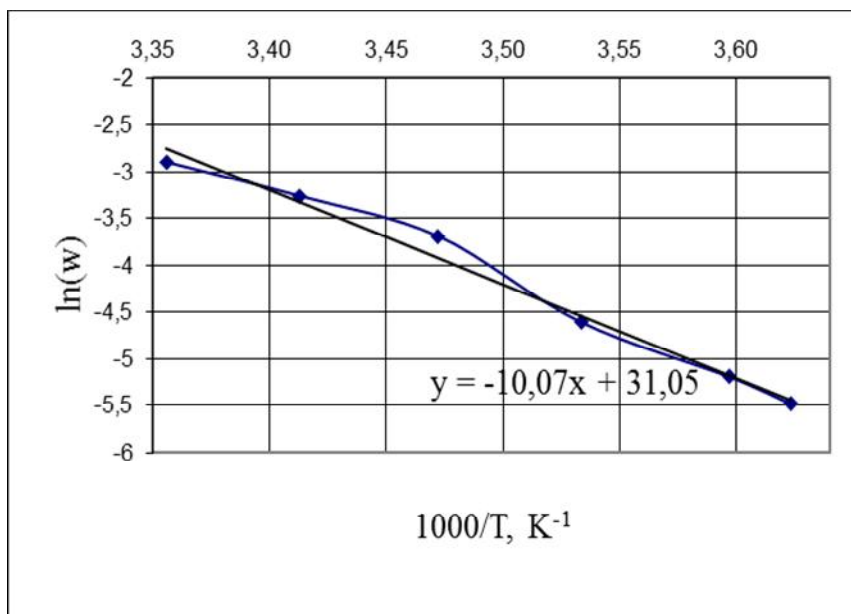


Рис.4 Графік для визначення енергії активації хімічної реакції

За графіком, представленим на рис. 4, і за лінією тренду, представленою на графіку, була розрахована енергія активації реакції E_a як добуток коефіцієнта перед аргументом в рівнянні лінії тренда і універсальної газової сталої $R = 8,314$ Дж/моль·К. Із врахуванням того, що аргумент – показник температури, отримане значення множили на 1000:

$$E_a = 10,07 \cdot 8,314 \cdot 1000 = 83,68 \text{ кДж/моль}$$

$$A = e^{31,05} = 2,9 \cdot 10^{10}$$

Розрахунок енергії активації реакції показав, що досліджуваний процес, відноситься до реакцій з енергією активації до 150 кДж / моль, що свідчить про легкість протікання реакцій вже за низьких температур.

Висновки. Експериментально підтверджено та теоретично доказано, що процес утилізації токсичних компонентів окиснювача – тетроксиду діазоту (ТД) в цінний продукт – азотну кислоту, реально можливий, стадійний процес, що включає ряд паралельних реакцій.

Показано, що збільшення вмісту ТД в системі не сприяє виходу цільового продукту – азотної кислоти, а прискорює паралельні реакції. Встановлені кінетичні характеристики процесу, а саме порядок реакції, який становить 1,68.

Одержане кінетичне рівняння дає можливість розраховувати швидкість процесу за будь-яких концентрацій компонентів в системі.

Розрахована енергія активації процесу ($E_a = 83,68$ кДж/моль) підтверджує можливість і легкість протікання реакцій вже за низьких температур.

Список літератури: 1. Закон України Про охорону атмосферного повітря / Відомості Верховної Ради України (ВВР), 1992, N 50, ст.678. 2. Постанова Кабінету Міністрів України № 874 29.09.2010. 3. Шмандій В.М., Шмандій О.В. Екологічна безпека – одна з основних складових національної безпеки держави // Екологічна безпека 1/2008(1). С.9-153. 4. Аблеев А. Г., Вакал С. В., Карпович Э. А. Особенности утилизации окислителя ракетного топлива, содержащего серную кислоту / Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського. Випуск 4/2011 (69). Частина 1, С. 138-141). 5. Алексей Аблеев, Артём Артюхов, Светлана Большанина, Мирослав Малеваный. Экологически безопасная технология утилизации азотнокислых окислителей // Международный журнал. Устойчивое развитие: наука и практика. – Электрон. журн. – 2013. – №11, С. 153 -159. 6. Alain Lasalle, Christine Roizard, Noel Midoux, Pierre Bourret, Pierre J. D. “Removal of NO_x from flue gases using the urea acidic process: Kinetics of the chemical reaction of nitrous acid with urea” // Ind. Eng. Chem. Res. 1992, 31, – 777–780 p.

Надійшла до редколегії 20.01.14

УДК 661.938.2.004.3

Кінетичні особливості екологічної безпеки технології утилізації токсичних компонентів окиснювача ракетного палива / Малеваный М.С., Аблеев А.Г. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Інноваційні дослідження в наукових роботах студентів. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2014. – № 16 (1059). – С. 22 – 29. Бібліогр.: 6 назв.

Предметом исследования является процесс утилизации токсичных газов, содержащихся в окислители ракетного топлива, в азотную кислоту. Исследован процесс взаимодействия раствора карбамида с раствором тетроксид диазота (N₂O₄) в азотной кислоте. В данной статье рассматриваются экспериментально полученные зависимости и кинетические характеристики, а именно, порядок реакции и энергия активации, которые необходимы для определения механизма процесса, и установления оптимальных условий прохождения реакции с целью увеличения выхода продукта реакции.

Ключевые слова: окислители ракетного топлива, тетроксид диазота, порядок реакции, энергия активации.

Studying subject is a utilization process of toxic gases contained in the liquid rocket propellant oxidizers, into nitric acid. Interaction process between urea solution and nitrogen tetroxide (N₂O₄) investigated. Chemical kinetic characteristic, reaction order and activation energy, needed to set optimal parameters of the reaction, in a purpose of getting maximum reaction yield, are obtained and shown in this article.

Keywords: rocket propellant oxidizers, nitrogen tetroxide, reaction order, activation energy