

Список литературы: 1. Щеголев В.А. Эластичные и алмазные инструменты / В.А. Щеголев, М.Е. Уланова. – Л.: Машиностроение, 1987. – 180 с. 2. Алмазная обработка эластичным инструментом. РТМ 88УССР ИСМ 1-82. – К.: ИСМ АН УССР, 1982. – 28 с. 3. Аносов Ю.Л. Синтетические сверхтвердые материалы: монография в 3-х т. / [Ю.Л. Аносов, Т.Н. Антонова, Е.К. Бондарев и др.]. – К.: Наукова думка, 1986. – Т. 2: Композиционные инструментальные сверхтвердые материалы. – Глава II: Абразивные композиты на органических связках. – 1986. – 264 с. 4. Чалый В.Т. Высокопроизводительный алмазный инструмент с сетчатой структурой для шлифования древесно-полимерных и резиновых композитов / В.Т. Чалый, А.Г. Лубинин, В.Г. Сороченко // Абразиво-держачие композиты для изготовления инструмента и качество поверхности деталей при физико-механической обработке: сборник научных трудов. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 1992. – с. 52 – 59. 5. Белый В.А. Адгезия полимеров к металлам / В.А. Белый, Н.И. Егоренков, Ю.М. Плескачевский. – Минск: Наука и техника, 1991. – 288 с. 6. Жук М.М. Повышение эффективности шлифовальных лент на основе программированного расположения зерен: автореф. дис ... канд. техн. наук: спец. 05.03.01 « Технологии и оборудование механической и физико-технической обработки» / М.М. Жук. – К., 1989. – 18 с. 7. Грабченко А.И. Расширение технологических возможностей алмазного шлифования / А.И. Грабченко. – Х.: “Вища школа”, 1985. – 184 с. 8. Якимов А.В. Прерывистое шлифование / А.В. Якимов. – К.: – Одесса: Высш. Шк., 1986. – 175 с. 9. Щур Н.А. О влиянии магнитного поля на процесс электроосаждения никеля / Н.А. Щур, М.И. Донченко // Вісник НТУ «ХП». – 2006. – № 44. – С. 60 – 66.

Поступила в редколлегию 24.02.11

УДК 153.192

И.В. КРАВЧЕНКО, канд. техн. наук, доц.,
ТИ СНУ им. В. Даля, Северодонецк

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ N₂O ДО NO

Проведено лабораторні дослідження термoxiмічного некаталітичного окиснення закису азоту до монооксиду азоту проміжними продуктами розкладання нітратної кислоти. Показано, що при 923 – 1073 К окиснення N₂O до NO перебігає з селективністю близько 58 %, що практично у двічі вище відомих показників термічного процесу.

Проведены лабораторные исследования термoxиmического некаталитического окисления закиси азота до монооксида азота промежуточными продуктами разложения азотной кислоты. Показано, что при 923 – 1073 К окисление N₂O до NO протекает с селективностью около 58 %, что практически вдвое выше известных показателей термического процесса.

The laboratory studies of thermochemical non-catalytic oxidation of $N_2O \rightarrow NO$ by intermediates of the decomposition of nitric acid. It is shown that at the temperature 923 – 1073 K oxidation proceeds with a selectivity of 58 %, almost twice as higher than the known parameters of the thermal process.

Введение. Одним из существенных недостатков промышленных производств адипиновой и азотной кислот является образование неиспользуемой закиси азота. Количество закиси азота, образующейся в производстве адипиновой кислоты, составляет 0,5 моль N_2O на 1 моль израсходованного циклогексанола [1], а в производстве азотной кислоты достигает 2 – 8 % об. от общего количества оксидов азота $NO + NO_2$ [2].

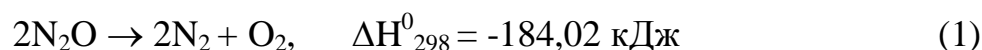
Выделяемое в глобальном масштабе количество N_2O оценивают в $5,4 \cdot 10^8$ т/год, а годовую эмиссию в биосферу около $1,27 \cdot 10^7$ т, из которых $4,5 \cdot 10^6$ т имеет антропогенное происхождение – транспорт, ТЭЦ, сельское хозяйство, химическая промышленность и др. [3, 4].

В связи с большой парниковообразующей способностью (в 260 – 310 раз больше, чем у CO_2), промышленные производства адипиновой и азотной кислот в атмосферу N_2O не выбрасывают, а уничтожают термическим разложением в пламени горения природного газа и с применением катализаторов.

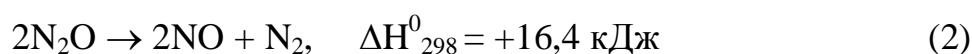
Однако, теряя связанный азот разложением N_2O до N_2 и O_2 , производители адипиновой и азотной кислот несут убытки из-за повышения себестоимости продукции.

Утилизация N_2O экономически целесообразна в том случае, если при ее переработке образуются не только N_2 и O_2 , но и смесь оксидов азота $NO + NO_2$, которую обычно возвращают и перерабатывают в азотную кислоту.

В [5] предложено закись азота, образующуюся в производстве адипиновой кислоты при температуре 1483 К сжигать вместе с водородом или метанолом одновременно по экзотермической



и эндотермической реакции



с такими селективностями реакций, чтобы суммарный процесс был экзотермическим.

Выход NO в данном процессе достигает 21 % на израсходованный N₂O.

Видно, что в этом способе не весь связанный азот в молекуле N₂O регенерируется в виде оксида NO.

Максимальный выход NO по реакции (2) теоретически может составить только 1 моль на 1 моль израсходованного N₂O.

Целью работы является увеличение выхода NO за счет эффективной утилизации N₂O. Поставленная цель, очевидно, в термохимическом методе может быть достигнута использованием более сильного окислителя для N₂O.

Закись азота химически инертна, её реакционная способность проявляется практически только в состоянии преддиссоционных температур, например, выше 793 К [6 – 8]; она не взаимодействует с водой, растворами кислот, щелочей и кислородом.

Такие сильные окислители как KMnO₄, Cl₂O и др. почти закись азота не окисляют [8].

Поэтому заслуживает внимания известный способ получения оксидов азота каталитическим окислением молекулярного азота парами азотной кислоты, который можно перенести на окисление закиси азота.

В этом способе [9] нагретый воздух и пары азотной кислоты смешиваются в заданном соотношении, а затем при 1023 – 1123 К поступают на катализатор.

Нагретый воздух получают путем сжигания в нем водорода, азотоводородной смеси или аммиака.

При совместном присутствии в газе химически инертных N₂O и N₂ в первую очередь должна проходить реакция окисления N₂O.

Энергии разрыва трех, двух и одной связей в молекуле N₂ составляют [10] соответственно 941,6, 418 и 154,7 кДж.

Если учесть, что разрыв двойной связи до одинарной требует затраты 263,3 кДж, а разрыв одинарной связи требует всего лишь 154,7 кДж, то становится понятным, почему большинство реакций азота предпочтительно протекает с разрывом трех связей.

Наблюдаемые [11] значения энергий связи в молекуле N₂O показывают, что связь азот-азот является промежуточной между двойной и тройной (в сравнении с молекулой азота :N≡N: крайний атом азота в закиси азота N=N=O уже несколько активирован), а связь азот-кислород является промежуточной между одинарной и двойной связями.

Из рассмотрения структур N_2 и N_2O следует, что условия проведения реакции окисления N_2 должны быть более жесткими, чем окисления N_2O , поэтому, если в смеси присутствует N_2O , то она должна окислиться в первую очередь.

Проверку пригодности продуктов термического разложения азотной кислоты в качестве окислителя для N_2O осуществили экспериментально.

Экспериментальная часть. Исследования окисления закиси азота промежуточными продуктами термического разложения азотной кислоты проводили на лабораторной установке (рис. 1), состоящей из узла непрерывного приготовления газовой реакционной смеси, проточного реактора окисления и узла улавливания нитрозных газов.

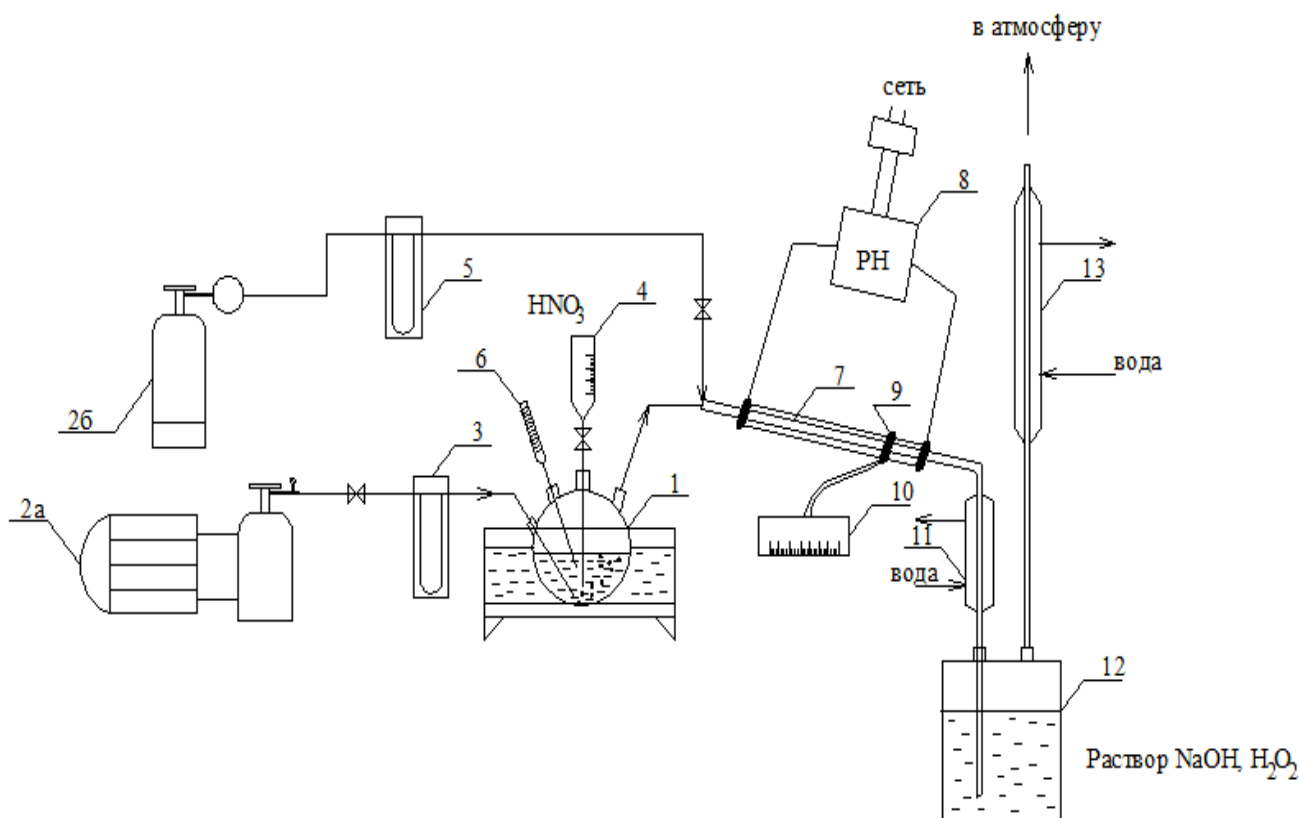


Рис. 1. Лабораторная установка для исследования процесса окисления N_2O продуктами разложения азотной кислоты:

- 1 – колба для испарения азотной кислоты на кипящей водяной бане;
- 2а – компрессор воздуха; 2б – баллон N_2O ; 3,5 – реометры; 4 – мерник азотной кислоты;
- 6 – термометр, 7 – реактор в печи сопротивления; 8 – регулятор напряжения;
- 9 – термопара; 10 – милливольтметр; 11,13 – холодильники;
- 12 – ловушка нитрозных газов

Испарение азотной кислоты проводили в стеклянной круглодонной колбе поз. 1, помещенной на кипящую водяную баню, путем барботирования воздуха из компрессора поз. 2а через реометр поз. 3 при постоянной температуре, регистрируемой термометром поз. 6.

Уровень азотной кислоты поддерживался в колбе поз.1 постоянным за счет дозировки её из мерника поз. 4.

На выходе из колбы в трубопроводе получалась смесь воздуха и паров азотной кислоты определенного состава.

Заданный состав газовой реакционной смеси создавали смешиванием парогазового состава из колбы поз. 1 и чистого газа N_2O , поступающего из баллона поз. 2б через реометр поз. 5.

Окисление закиси азота продуктами разложения азотной кислоты проводили в реакторе поз. 7. объемом 209 см^3 , представляющий собой кварцевую трубку длиной 55 см и диаметром 2,2 см.

Температура $873 - 1073\text{ К}$ регулировалась электрообогревом стенок реактора поз.7, регулятором напряжения поз. 8, замерялась хромель-алюмелевой термопарой ТХ (531-Б) поз. 9 и регистрировалась милливольтметром поз. 10.

В приведенных условиях образующийся при испарении азотной кислоты оксид азота (II) не распадается на атомы и, следовательно, азотная кислота не может превратиться в молекулярный азот.

После реактора поз. 7 продукты реакции, проходя через водяной холодильник поз.11, поступали в ловушку нитрозных газов поз. 12, поглощались 20 %-ным раствором NaOH, в котором содержалось 3 % пероксида водорода [12].

Результат оценивался по разности количества расходуемой и образуемой азотной кислоты.

Количество расходуемой азотной кислоты по окончании опыта определялся взвешиванием её остатков в мернике поз. 4 и колбе поз. 1 и анализами ее концентрации.

Количество образуемой азотной кислоты по окончании опыта определяли расчетом по результатам прироста веса и анализа понижения концентрации раствора щелочи в ловушке поз. 12.

Проводили по три параллельных опыта, продолжительность всех опытов при установившемся расходе воздуха выдерживали одинаковой.

Предварительно ставили холостые опыты – барботирование воздуха через воду (опыт 1).

Состав сухого атмосферного воздуха принимали согласно [13].

По окончании холостого опыта замеряли объемы и вес остатков в поз. 1, поз. 4, поз.12 и сравнивали с исходными значениями.

Рассчитывали состав паровоздушной смеси после колбы поз. 1 и перед реактором поз. 7.

Для трубки диаметром 2,2 см рекомендуемый расход газа в зависимости от его линейной скорости 12 – 25 м/с должен составлять [14]:

линейная скорость, м/с	12	15	25
расход, л/мин	274	342	570

Но поскольку на лабораторной установке рекомендуемые для промышленных условий расходы газов не достигались, то все опыты проводились при одном значении расхода.

Порядок проведения эксперимента на азотной кислоте (опыт № 2) аналогичен холостому пробегу на воде, только для азотной кислоты определяли вес, плотность и концентрацию. В ловушку поз. 12 заливали известное количество 20 %-ного раствора NaOH, содержащего 3 % перекиси водорода. Температуру выдерживали пониженной (583 К), чтобы азотная кислота термически разлагалась, но не принимала участия в окислении N₂O. По окончании опыта определяли концентрацию NaOH в анализируемом объеме титрованием стандартным раствором хлороводородной кислоты в присутствии фенолфталеина или метилового оранжевого. Расход азотной кислоты на образование оксидов азота (NO + NO₂) и поглотившихся в ловушке поз. 12, рассчитывали по реакции нейтрализации едким натром. На основании сравнения количеств расходуемой и образующейся азотной кислоты вычисляли степень её участия в окислении закиси азота.

Обработка результатов экспериментов и их обсуждение. Усредненные результаты холостых опытов на воде (при температуре в поз. 1 – 351 К, в поз. 7 – 1073 К с расходом воздуха 3,5 л/мин) сведены в таблицу 1.

Из результатов табл. 1 следует, что коэффициент улавливания воды, который необходимо учесть в последующих опытах, составляет:

$$(243,13 - 200)/(75 - 30) = 0,958.$$

Таблица 1

Результаты холостого опыта №1 на воде

Объем воды в колбе (поз. 1), мл	Объем воды в ловушке (поз. 12), мл	Примечания
75	200,00	Начало опыта
30	243,13	Конец опыта

В холостом опыте № 2 на азотной кислоте в ловушку-сборник поз. 12 было загружено 150 мл 18,5 %-ного раствора КОН с добавлением 3 % H₂O₂, вес раствора составил 166,36 г, после опыта получено 161 мл, все 178,95 г, концентрация NaOH – 12,71 %.

Прирост веса в ловушке поз. 12 составил 12,59 г. Установка работала с расходом воздуха 3,5 л/мин.

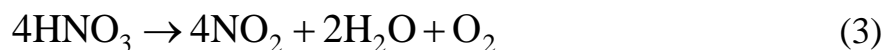
Усредненные результаты холостых опытов на азотной кислоте сведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты холостого опыта №2 на азотной кислоте (в реакторе T = 583K)

Загружено HNO ₃ в колбу (поз. 1)		Температура в поз. 1, К	Остаток в колбе поз. 1				Подано на реактор (поз. 7)		Примечание
мл	г		мл	г	плотность, г/мл	концентрация, масс. %	HNO ₃ , г	H ₂ O, г	
75	101,14	371	-	-	1,35	57,09	-	-	Начало опыта
-	-	359	63,0	82,85	1,32	50,00	16,32	1,57	Конец опыта

Термическое разложение HNO₃ на 100 % при 583K происходит по реакции [15]:



поэтому в результате опыта № 2 должно образоваться NO₂ – 11,91 г, H₂O – 2,33 г, O₂ – 2,07 г.

Теоретически должно сконденсироваться воды в ловушке поз. 12: 1,57 + 2,33 = 3,90 г. Практически с учетом потерь сконденсировалось воды: 3,90·0,958 = 3,74 г. Значит в поз. 12 поглотилось оксида азота (IV): 12,59 – 3,74 = 8,85 г.

Степень улавливания NO_2 в холостом опыте (коэффициент абсорбции) составила: $K = 8,85/11,91 = 0,7432$ (74,32 %).

Этот результат необходимо учесть и в последующих рабочих опытах.

В рабочем опыте № 3 при 1023 К в реакторе поз. 7 при аналогичных условиях испарения азотной кислоты в колбе поз.1 ожидалось окисление N_2O подобно результатам патента [9].

Для контроля процесса в ловушку поз.12 загрузили 244,98 г раствора NaOH концентрации 16,31 % и 3 % пероксида водорода.

После 18 мин работы установки с расходом воздуха 3,5 л/мин и расходом N_2O , равном 0,32 л/мин, в ловушке поз. 12 получено 265,78 г раствора с концентрацией 9,45 % NaOH .

Таким образом, по окончании опыта произошел прирост веса в ловушке поз. 12 на $265,78 - 244,98 = 20,87$ г и снижение концентрации раствора на $16,31 - 9,45 = 6,86$ % по NaOH .

По аналогии с опытом № 2 при 100 %-ном расходе азотной кислоты только на термическое разложение по реакции (4) в ловушке поз. 12 сконденсировалось бы воды 3,74 г и остальной прирост веса приходился на $20,8 - 3,74 = 17,06$ г NO_2 . Теоретически по реакции (4) может образоваться только 11,91 г NO_2 , а значит больше в опыте № 3 в $17,06/11,91 = 1,432$ раз, т.е. на 43,21 % по NO_2 или $43,21 \cdot 63/46 = 59,2$ % по азотной кислоте.

С учетом установленного в опыте 2 коэффициента абсорбции NO_2 , равного 0,74, прирост NO_2 в сравнении с реакцией термического разложения азотной кислоты в опыте составил $43,21/0,74 = 58,14$ % или по азотной кислоте $58,14 \cdot 63/46 = 79,63$ %.

Следует отметить, что в аналогичных температурных условиях патента РФ [1], но с применением катализатора, степень прироста соединений азота (степень полезного использования продуктов разложения азотной кислоты) при окислении молекулярного азота составила 84 %. Вероятно, применение катализатора позволило бы улучшить селективность процесса окисления закиси азота до оксидов азота примерно на 25 %.

В последующих опытах температуру в реакторе поз. 7 варьировали в интервале 823 – 1073 К с шагом 50 °.

Ниже (рис. 2) представлена зависимость прироста NO_2 от температуры при мольном соотношении $\text{HNO}_3 : \text{N}_2\text{O}$ равном 1 : 1, из которой видно, что максимальный прирост NO_2 в некаталитическом процессе окисления N_2O около 58 % наблюдается при температуре 973 – 1023 К.

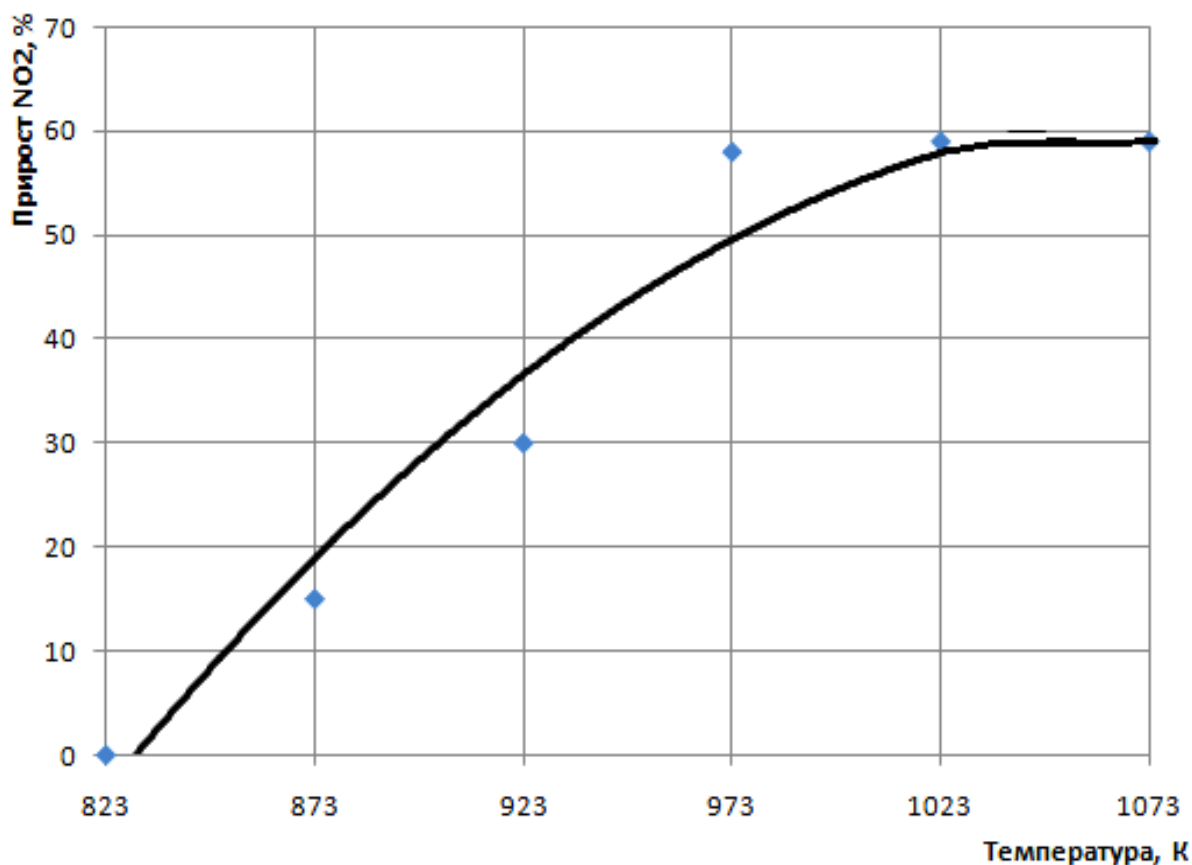


Рис. 2. Залежність прироста NO₂ від температури при співвідношенні HNO₃ : N₂O = 1 : 1

Вывод. В лабораторних умовах термохімічне окислення закиси азота до NO проміжними продуктами розкладання азотної кислоти при 823 – 1073 К проходить з селективністю 58 %, що більше ніж в два рази перевищує відомі показники термічного процесу.

Список літератури: 1. Хімія і технологія продуктів органічного синтезу. Полупродукти для синтезу поліамідів / Под ред. А.М. Цукерман. – М.: ГОСХИМиздат, 1963. – 266 с. 2. Атрощенко В.И. Технологія зв'язаного азота / [В.И. Атрощенко, А.М. Алексеев, А.П. Засорин і др.]. – К.: Вища школа, 1985. – 327 с. 3. Захист атмосфери від промислових забруднень: справочник в 2-х частинах / Под ред. С. Калверта. – М.: Металлургія, 1988. – 760 с. 4. Кравченко І.В. Приток N₂O в біосферу при сжиганні палива / [І.В. Кравченко, В.И. Дышловой, О.И. Захарова і др.] // Збірник наукових праць Луганського національного аграрного університету. – Луганськ: Вид-во ЛНАУ, 2008. – № 81. – С. 376 – 382. 5. Патент РФ 219062 С2 МПК В01 Д53/56 Спосіб і пристрій для запобігання глобального потепління / Асахи Касеі, Кабусікі Кайся; заявл. 27.01.00. 6. Кравченко І.В. К вопросу о термостойкости оксида азота (I) / [І.В. Кравченко, О.И. Захарова, В.И. Дышловой і др.] // Вісті Автомобільно-дорожнього інституту. – 2006. – № 2 (3). – С. 128 – 132. 7. Данько Т.Ю. Преобразование размерностей в константах скорости реакций разложения закиси азота / [Т.Ю. Данько, І.В. Кравченко, В.И. Дышловой і др.] // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. Володимира Даля. – 2009, № 2 (132), Ч. 2. – С. 7 – 13. 8. Справочник азотчика : в 2 т. – М.: Хімія, 1969. – Т. 2. – 446 с. 9. Патент РФ 2156730, МКИ С1 С01 В21/30.

Способ получения оксидов азота / Ю.А. Иванов, М.М. Караваев (Россия); заявл. 27.01.00. **10.** Темкин О.Н. Химия молекулярного азота / О.Н.Темкин // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – № 10. – С. 98 – 104. **11.** Полинг Л. Общая химия / Под ред. проф. М.Х. Карпетьянца. – М.: Мир, 1974. – 846 с. **12.** Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ / Под ред. проф. М.Е. Позина. – Л.: Химия, 1980. – 368 с. **13.** Гороновский И.Т. Краткий справочник по химии / И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Ю.Ф. Некряч. – К.: Изд. АН УССР, 1962. – 660 с. **14.** Тетеревков А.И. Оборудование заводов неорганических веществ и основы проектирования / А.И. Тетеревков, В.В. Печковский – Мн.: Выш. школа, 1981. – 335 с. **15.** Справочник азотчика / Под общей ред. Е.Я. Мельникова. – [2-е изд. перераб.]. – М.: Химия, 1987. – 464с.

Поступила в редколлегию 03.02.11

УДК 504.064.4; 658.567

В.И. УБЕРМАН, канд. техн. наук, ведущ. научн. сотрудн.,
А.Е. ВАСЮКОВ, докт. хим. наук, проф.,
Л.А. ПОЛОСУХИНА, канд. техн. наук, старш. научн. сотрудн.,
В.В. КАРТАШЕВ, канд. техн. наук, старш. научн. сотрудн.,
А.М. КАСИМОВ, докт. техн. наук, зав. лабораторией,
А.Н. АЛЕКСАНДРОВ, старш. научн. сотрудн., УкрНИИЭП, Харьков,
Л.А. ВАСЬКОВЕЦ, канд. биол. наук, доцент, НТУ «ХПИ»

ТЕПЛОСТОЙКИЙ НАПОЛНИТЕЛЬ «ПРЕМИКС» – СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ И ПРИЗНАКИ

Досліджується матеріально-виробниче походження компонентів «теплостійкого наповнювача «Премікс»» (ТНП), завезеного з Угорщини у 1995 – 2005 рр. ТНП є сипкою сумішшю дрібнодисперсних твердих речовин, що задекларована як мінеральні речовини для виготовлення гальмових колодок. Розглянуто виробництво гальмівних накладок у ймовірного виробника ТНП – ВАТ «CAROFLEX» (УНР). Розроблено систему ознак для визначення технологічного походження компонентів ТНП, пов'язаних з вмістом у суміші абразивів, часток із слідами механічної обробки, макрофрагментів бракованих виробів і паперової упаковки та ін. Одержано достовірні матеріальні докази належності більшої частини маси ТНП до відходів виробництва гальмівних накладок.

Исследуется материально-производственное происхождение компонентов «теплостойкого наполнителя «Премикс»» (ТНП), ввезенного из Венгрии в 1995 – 2005 гг. ТНП является сыпучей смесью мелкодисперсных твердых веществ, которая задекларирована как минеральные вещества для изготовления тормозных колодок. Рассмотрено производство тормозных накладок у вероятного производителя ТНП – ОАО «CAROFLEX» (ВНР). Разработана система признаков для определения технологического происхождения компонентов ТНП, связанных с содержанием в смеси абразивов, частиц со следами механической обработки, макрофрагментов бракованных изделий и бу-