

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**На правах рукопису**

**АБЛЄЄВ ОЛЕКСІЙ ГЕРМАНОВИЧ**

**УДК 661.938.2.004**

**ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ УТИЛІЗАЦІЇ НЕКОНДИЦІЙНИХ  
ПРОДУКТІВ ВІЙСЬКОВО-ПРОМИСЛОВОГО КОМПЛЕКСУ**

**Спеціальність 21.06.01 – екологічна безпека**

**Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук**

**Науковий керівник –  
Вакал Сергій Васильович,  
кандидат технічних наук,  
старший науковий співробітник**

**Суми – 2014**

## ЗМІСТ

	С.
ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ІНФОРМАЦІЇ ЩОДО СУТІ ДОСЛІДЖУВАНОЇ ПРОБЛЕМИ.....	14
1.1 Сучасний стан проблеми накопичування та зберігання окиснювачів ракетного палива.....	14
1.2 Екологічна небезпека від компонентів азотнокислого окиснювача.....	17
1.2.1 Вплив азотнокислого окиснювача на навколишнє середовище.....	17
1.2.2 Вплив токсичних компонентів меланжу на організм.....	20
1.3 Ризик від аварії при накопичуванні та зберіганні азотно- кислих окиснювачів.....	27
1.4 Сучасний стан технологій утилізації та перероблення токсичних компонентів, що містяться в окиснювачах ракетного палива....	32
1.5 Особливості механізму хімічних реакцій за участі оксидів нітрогену у водних розчинах.....	37
Висновки до розділу 1 та постановка завдань дослідження.....	42
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	44
2.1 Матеріали та обладнання досліджень .....	44
2.1.1 Характеристика азотнокислих окиснювачів.....	44
2.1.2 Лабораторна установка та порядок проведення експерименту.....	45
2.2 Методика визначення кінетичних характеристик процесу взаємодії окиснювача з розчином карбаміду.....	47
2.2.1 Методика визначення порядку реакції.....	47
2.2.2 Методика визначення енергії активації процесу.....	48
2.3 Методика визначення впливу масової частки карбаміду в розчині на процес перетворення газів у реакторі.....	49

2.3.1 Приготування та характеристика модельних розчинів карбаміду.....	49
2.3.2 Методи аналізу для оцінки ефективності процесу поглинання газів у реакторі та визначення вмісту нітратної кислоти в одержаному розчині.....	50
2.4 Методика визначення оптимальних умов проведення процесу взаємодії.....	52
2.5 Методика визначення термодинамічних характеристик процесу.....	53
2.5.1 Теоретичний аналіз термодинамічних особливостей процесів у системі «окиснювач – розчин карбаміду».....	53
2.5.2 Порядок визначення експериментального сумарного теплового ефекту реакцій, що відбуваються у системі: «окиснювач – розчин карбаміду».....	54
2.6 Методика обробки результатів експериментальних досліджень та оцінка похибок вимірювань.....	55
Висновки до розділу 2.....	57
<b>РОЗДІЛ 3. ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ПРИ ВЗАЄМОДІЇ НІТРОЗНИХ ГАЗІВ ОКИСНЮВАЧА З РОЗЧИНОМ КАРБАМІДУ.....</b>	<b>58</b>
3.1 Визначення кінетичних характеристик процесу взаємодії окиснювача з розчином карбаміду.....	58
3.1.1 Установлення порядку реакції взаємодії окиснювача з розчином карбаміду.....	58
3.1.2 Визначення енергії активації процесу.....	60
3.2 Дослідження впливу режимних параметрів на процес абсорбції в реакторі, що містить азотнокислий окиснювач та розчин карбаміду.....	63
3.2.1 Вплив концентрації розчину карбаміду в реакторі на процес перетворення компонентів окиснювача в кислоту.....	63
3.2.2 Визначення оптимального способу введення окиснювача в	

розчин карбаміду.....	68
3.2.3 Визначення впливу температури на процес перетворення нітрозних газів у реакторі.....	70
3.3 Визначення термодинамічних характеристик процесу.....	71
3.3.1 Визначення теоретичних значень теплового ефекту реакцій...	71
3.3.2 Визначення експериментального сумарного теплового ефекту реакцій, що відбуваються в системі «окиснювач – розчин карбаміду».....	77
3.4 Вплив окремих параметрів проведення процесу на вихід продукту реакції – нітратної кислоти.....	79
3.5 Вплив гідродинамічного перемішування на процес взаємодії окиснювача з карбамідом.....	85
Висновки до розділу 3.....	89
РОЗДІЛ 4. ПРОМИСЛОВЕ ВПРОВАДЖЕННЯ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ УТИЛІЗАЦІЇ ОКИСНЮВАЧІВ.....	90
4.1 Розрахунок кількісних параметрів технології виробництва азотних добрив.....	90
4.2 Характеристика та галузь застосування виробленої продукції.....	93
4.3 Розроблення промислової апаратурно-технологічної схеми утилізації азотнокислого окиснювача шляхом перетворення його на азотне добриво.....	95
4.3.1 Характеристика технологічного процесу.....	95
4.3.2 Опис технологічної схеми.....	98
4.4 Розрахунок економічної ефективності впровадження технології одержання азотних добрив при утилізації азотнокислого окиснювача.....	103
Висновки до розділу 4.....	109
РОЗДІЛ 5. ЕКОЛОГІЧНА НЕБЕЗПЕКА ПРИ ЗБЕРІГАННІ ТА ПЕРЕРОБЛЕННІ ОКИСНЮВАЧІВ РАКЕТНОГО ПАЛИВА В УКРАЇНІ.....	110
5.1 Оцінка наслідків та ризиків від аварії на сховищі меланжу.....	110

5.1.1	Методологія оцінки масштабів аварії та ризику для населення.....	110
5.1.2	Прогнозування масштабу зони та рівнів забруднення від аварійного розливу меланжу.....	113
5.2	Визначення та порівняння можливих екологічних ризиків від перероблення азотнокислих окиснювачів .....	117
5.3	Порівняльна оцінка еколого-економічного збитку в результаті аварійного розливу меланжу з ємності та застосування запропонованої технології перероблення меланжу.....	120
5.3.1	Оцінка еколого-економічного збитку в результаті аварійного розливу меланжу з ємності.....	120
5.3.2	Оцінка еколого-економічного збитку в результаті застосування технології перероблення меланжу.....	124
	Висновки до розділу 5.....	125
	ВИСНОВКИ.....	127
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	129
	ДОДАТКИ .....	146

## ВСТУП

На сучасному етапі розвитку України її екологічна безпека стає рівноцінною за своїм значенням національній безпеці. Однією з основних загроз у природно-техногенній сфері є об'єкти оборони. За результатами проведеного аналізу переважаючих екологічних небезпек, які виникають у військово-промисловому комплексі України, було виявлено, що причиною більшості з них є зниження науково-технічного потенціалу та контролю з боку держави за військовими об'єктами, а також катастрофічне старіння устаткування і матеріалів, що призводить до неминучого збільшення ризиків виникнення аварій і катастроф [1–3].

Особливе побоювання викликають токсичні компоненти – окиснювачі, які використовують у ракетах, що працюють на рідкому паливі. До складу азотнокислих окиснювачів – меланжів – входять нітратна кислота та нітроген (IV) оксид (діоксид азоту) у вигляді його димеру  $N_2O_4$  – тетраоксиду динітрогену, що належать до II класу небезпеки. При надходженні в навколишнє середовище меланж активно випаровується, що супроводжується виділенням бурого газу  $NO_2$ , здатного переноситися вітром на великі відстані. Потрапляючи в навколишнє середовище внаслідок аварії чи розливу, токсичні компоненти окиснювача негативно впливають на всі природні об'єкти, завдаючи непоправної шкоди біоресурсам, пригнічуючи ріст рослин, підкислюючи ґрунти [4–7].

Контактуючи з людиною, навіть незначні кількості продуктів, що утворює меланж, викликають опіки дихальних шляхів, очей і шкіри, пошкодження легенів. При короткотривалому впливі створити смертельну небезпеку здатні мізерні концентрації цих речовин (20–70 мг/м<sup>3</sup>).

**Актуальність роботи.** Запобігання екологічним ризикам, що виникають у військово-промисловому комплексі (ВПК) внаслідок аварійних ситуацій при зберіганні азотнокислих окиснювачів, та ймовірним при цьому загрозам здоров'ю та життю людей є невідкладним на сьогодні завданням. Адже

забезпечення екологічної безпеки та підтримання екологічної рівноваги є конституційними обов'язками держави [8]. Тому існує першочергова необхідність упровадження заходів, які забезпечать зменшення шкідливих токсичних викидів при зберіганні та використанні окиснювачів ракетного палива. У зв'язку з цим 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 не лише вивезення токсичних компонентів за межі України, а також і поетапна утилізація всіх надлишкових запасів рідкого ракетного палива та його окиснювачів із використанням технологічних процесів, що відповідають чинним вимогам техногенної та екологічної безпеки [9].

Проблема перероблення азотнокислих окиснювачів висвітлюється у працях [10–19] таких провідних фахівців: Шестозуба А. Б., Созонтова В. Г., Казакова В. В., Гриня Г. І., Wolfgang P. W. Spuga та ін. Серед перспективних напрямків утилізації токсичного окиснювача є способи його перероблення з метою отримання цінних продуктів, таких, як азотна (нітратна) кислота та азотні добрива. Для реалізації цих методів необхідне громіздке апаратурне оформлення і транспортування меланжу до місць його утилізації, що збільшує ризик виникнення екологічної небезпеки внаслідок аварійної ситуації.

Вирішення цієї проблеми вимагає впровадження екологічно безпечних, ефективних і водночас економічно доцільних технологій із застосуванням мобільної установки для утилізації окиснювачів. Вони дозволять ефективно і безпечно використовувати токсичні компоненти ракетного палива.

Виходячи з актуальності окресленої проблеми, цю роботу присвячено підвищенню рівня екологічної безпеки за рахунок розроблення і впровадження технології утилізації окиснювача ракетного палива з отриманням цінних продуктів – азотної кислоти та азотних добрив – при використанні екологічно безпечних процесів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконувалася відповідно до «Державної цільової програми утилізації

компонентів рідкого ракетного палива на 2010–2014 роки» (Постанова Кабінету Міністрів України від 29.09.2010, № 874) та відповідно до плану науково-дослідних робіт кафедри прикладної екології Сумського державного університету, пов'язаних із тематикою «Розроблення шляхів поліпшення екологічної ситуації міст і промислових зон» згідно з науково-технічною програмою Міністерства освіти і науки України (№ держреєстрації 0111U006335).

**Мета і завдання дослідження.** Мета роботи – підвищення рівня екологічної безпеки за рахунок розроблення технології утилізації окиснювача ракетного палива шляхом перероблення його в азотне добриво з використанням екологічно безпечних процесів.

Для досягнення зазначеної мети необхідно вирішити такі завдання:

- проаналізувати стан екологічної безпеки під час перероблення окиснювачів ракетного палива різними способами;
- дослідити особливості взаємодії в системі «окиснювач – розчин карбаміду», встановити кінетичні, гідродинамічні та термодинамічні закономірності процесу, а також їх вплив на вихід цільового продукту – азотної кислоти та азотних добрив – для реалізації екологічно безпечної технології перероблення азотнокислих окиснювачів (АО) на мінеральне добриво;
- дослідити вплив гідродинамічних умов перемішування для реактора ідеального змішування у системі реакційного середовища «розчин карбаміду–окиснювач» та встановити оптимальний режим роботи апарата-змішувача;
- на основі інженерно-технічного розрахунку визначити оптимальні робочі параметри реактора, що забезпечить якість процесу відповідно до діючих екологічних нормативів та максимальний вихід продукту реакції;
- розробити технологічну схему утилізації азотнокислого окиснювача (АО) шляхом перероблення його на азотне мінеральне добриво, що відповідає державним стандартам якості та вимогам екологічної безпеки. Оцінити ступінь екологічної та економічної доцільності виробництва такого добрива;



- проаналізувати можливу небезпеку при аварійних ситуаціях у місцях зберігання окиснювача та екологічні ризики під час перероблення його на мінеральне добриво за розробленою технологією.

**Об'єкт дослідження** – вплив на навколишнє середовище некондиційних окиснювачів ракетного палива, що потребують утилізації.

**Предмет дослідження** – закономірності процесу екологічно безпечної утилізації окиснювачів ракетного палива.

**Методи дослідження.** Теоретичні аспекти дисертаційної роботи базуються на фізико-хімічному і математичному моделюванні досліджуваних процесів. Аналіз вмісту азотної кислоти у розчинах проводили методами рН-метрії та титрометричним методом. Для характеристики азотнокислих окиснювачів ракетного палива використовували редоксометрію та газову хроматографію для продуктів перероблення.

Метод багатофакторного експерименту використовувався для оцінювання впливу відхилень основних факторів на процес перероблення азотнокислих окиснювачів. Обробку експериментальних даних та ідентифікацію виконаних експериментів існуючим теоретичним моделям здійснювали за допомогою комп'ютерної техніки, використовуючи пакет програм Microsoft Excel, Harvard ChartXL 3.0, ALOHA® 5.4.4, що разом з вищенаведеними методами аналізу дало змогу коректно обґрунтувати основні теоретичні положення та висновки.

**Наукова новизна одержаних результатів.** З метою підвищення рівня екологічної безпеки на основі виконаних теоретичних досліджень та експериментальних даних процесів взаємодії компонентів азотнокислого окиснювача з розчинами карбаміду отримано та сформульовано такі результати:

- уперше експериментально визначені умови екологічно безпечного вилучення токсичного діоксиду азоту та його димеру –  $N_2O_4$  тетраоксиду динітрогену з азотнокислих окиснювачів у розчинах карбаміду, а також встановлено кінетичні та термодинамічні особливості взаємодії цих речовин;

- експериментально встановлені гідродинамічні особливості процесів взаємодії компонентів азотнокислого окиснювача (АО) з водними розчинами, та запропонована методика інженерного розрахунку раціональних робочих параметрів реактора в умовах ідеального змішування, яка дозволяє розрахувати режимні параметри реактора для досягнення максимального виходу продукту реакції, що відповідає екологічним нормативам;

- здійснено оцінку ризиків, можливих при аварійних ситуаціях у місцях зберігання окиснювача, та міри негативного впливу на навколишнє середовище при переробленні компонентів азотнокислих окиснювачів відповідно до розробленої технології.

**Практичне значення одержаних результатів.** На основі отриманих результатів досліджень розроблено апаратурно-технологічну схему процесу екологічно безпечної технології утилізації компонентів азотнокислого окиснювача шляхом перероблення його на мінеральне азотне добриво. Проведено дослідно-промислові випробування технології перероблення токсичних компонентів окиснювача на мінеральне добриво «Добриво азотне рідке (КАС)». Результати дисертаційної роботи впроваджені на Державному підприємстві “Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив та пігментів”. Акт впровадження від 14 квітня 2013 року. Підтверджена повна екологічна безпека одержаного продукту Інститутом екогігієни і токсикології ім. Л. І. Медведя . Розрахований економічний ефект упровадження технології утилізації меланжу за запропонованою схемою з урахуванням капітальних витрат на впровадження становить 7 850 000 грн. При цьому термін окупності умовних капітальних витрат на впровадження становить 5,3 місяця.

**Особистий внесок здобувача** полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробці отриманих результатів та їх аналізі; встановленні впливу різних чинників на ефективність процесу взаємодії в системі «окиснювач – водні розчини карбаміду»; знаходженні кінетичних, термодинамічних, гідродинамічних залежностей з метою прогнозування технологічних аспектів

даного процесу та його апаратного оформлення; проведенні ідентифікації експериментальних даних теоретичним моделям; розробленні апаратно-технологічної схеми процесу перероблення окиснювача на рідке азотне мінеральне добриво (КАС); оцінці орієнтовного екологічного ризику при застосуванні нової технології перероблення окиснювача; формулюванні основних положень та висновків.

Вибір теми дисертаційної роботи, постановку завдань дослідження, обговорення отриманих результатів було проведено разом із науковим керівником – кандидатом технічних наук, старш. наук. співроб., директором НДІ МінДіП Вакалом С. В.

У наукових статтях та працях за темою дисертації, опублікованих у співавторстві, особистий внесок здобувача полягає у такому:

- у роботі [107] розглянуті можливі напрямки утилізації азотнокислого окиснювача рідкого ракетного палива, що містить сульфатну кислоту, обраний найбільш оптимальний з проаналізованих;

- у роботі [108] проаналізовані небезпеки, ймовірність виникнення яких існує при зберіганні азотнокислого окиснювача ракетного палива, а також запропоновані можливі шляхи підвищення екологічної безпеки за рахунок застосування запропонованого способу їх перероблення;

- у роботі [110] представлені технологічні та екологічні аспекти перероблення меланжу на мінеральне азотне добриво типу КАС (карбамід-аміачну селітру);

- у роботі [133] експериментально досліджені залежності та кінетичні характеристики реакції взаємодії азотнокислого окиснювача з розчинами карбаміду з метою підвищення ефективності перероблення меланжу;

- у роботі [134] теоретично досліджені кінетичні параметри реакцій взаємодії тетраоксиду діазоту з розчинами карбаміду, які є базовими для технології перероблення азотнокислого окиснювача;

- у роботі [138] проведені термодинамічні дослідження, що дали теоретичне обґрунтування для розроблення екологічно безпечної технології

утилізації азотнокислих окиснювачів із максимально ефективним використанням їх цінних компонентів;

- у роботі [144] описаний гідродинамічний стан в реакторі із перемішувальним пристроєм, де відбувається взаємодія окиснювача з розчином карбаміду, на підставі чого здійснено підбір оптимальних параметрів роботи реактора з урахуванням забезпечення максимального газовмісту у двофазній системі;

- у роботі [152] розроблений спосіб перероблення меланжу – окиснювача ракетного палива – на добриво;

- у роботі [154] визначений індекс сумарного ризику для життя та здоров'я людини при впливі повітря, забрудненого токсичними компонентами меланжу, доведена екологічність запропонованої технології перероблення окиснювача ракетного палива.

**Апробація результатів роботи.** Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на 8 конференціях: щорічній науково-технічній конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів факультету технічних систем та енергоефективних технологій «Сучасні технології в промисловому виробництві» у Сумському державному університеті (Суми, 2011–2013 рр.); LXVIII науковій конференції професорсько-викладацького складу, аспірантів, студентів та працівників відокремлених структурних підрозділів університету в Національному транспортному університеті (Київ, 2012 р.); VII Міжнародній науково-практичній конференції «Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення» в Українському науково-дослідному інституті екологічних проблем (Алушта, 2011р.); II Міжнародній Казахстансько-Російській конференції з хімії та хімічної технології, припсвяченій 40-річчю КарДУ імені академіка Е. А. Букетова (Караганда, 2012 р.); II Всеросійській науково-практичній конференції з міжнародною участю «Проблеми безпеки та захисту населення і територій від надзвичайних ситуацій» (Уфа, 2012 р.); Міжнародній конференції «Цілі збалансованого розвитку для України» (Київ, 2013 р.).

**Публікації.** За результатами дисертації опубліковано 15 наукових праць, у т. ч. 8 статей, з них 4 статті – у фахових виданнях із переліку МОН України, 2 статті – в закордонних виданнях, 2 статті – у збірниках статей, 1 патент на корисну модель, 6 матеріалів конференцій.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Матеріали дисертаційної роботи викладені на 151 сторінці загального тексту, включаючи 20 таблиць та 24 рисунки, 156 найменувань списку використаних джерел на 17 сторінках та 6 додатки на 6 сторінках.

# РОЗДІЛ 1

## ОГЛЯД ІНФОРМАЦІЇ ЩОДО СУТІ ДОСЛІДЖУВАНОЇ ПРОБЛЕМИ

### 1.1 Сучасний стан проблеми накопичування та зберігання окиснювачів ракетного палива

Серед видів небезпек, що належать до класу техногенних, однією з найбільш характерних для військово-промислового комплексу є небезпека, сформована хімічними чинниками. Можливість її виникнення відбувається внаслідок забруднення атмосферного повітря шкідливими газами, гідросфери – органічними та неорганічними речовинами, літосфери – продуктами руйнування конструкцій під впливом корозії та агресивних середовищ [1–3]. Особливе побоювання викликають токсичні компоненти рідкого ракетного палива. До його складу, крім пального, входять різні типи окиснювачів, одним з яких є меланж. Цей азотнокислий окиснювач використовується для ракетного палива на основі алкілгідразильних похідних (гептил), застосовуваних для ракет малої і середньої дальності, а також у ракетноносіях Протон і більшості з тих, які існують у НАСА. Меланж заслуговує на значну увагу з точки зору забезпечення екологічної безпеки, виходячи з токсичності та шкідливості його компонентів.

Азотнокислий окиснювач являє собою суміш, що складається з концентрованої нітратної кислоти ( $\text{HNO}_3$ ) і тетраоксиду динітрогену ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ), й різних стабілізуючих компонентів та інгібіторів корозії металів ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{I}_2$  та ін.). Залежно від якісного та кількісного складу меланжу виділяють такі його типи: АК-20Ф, АК-20К, АК-27П, АК-20І та АК-27І [20]. Порівняльна характеристика їх компонентного складу наведена у таблицях 1.1 та 1.2 [21].

Таблиця 1.1 – Склад меланжу типів АК-20Ф, АК-20К та АК-27П

Назва компонента	Вміст компонентів для меланжу типів:		
	АК-20Ф	АК-20К	АК-27П
Нітратна кислота (HNO <sub>3</sub> )	Не менше 73,50 %	Не менше 73,00 %	Не менше 69,50 %
Тетраоксид динітрогену (N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	17,50–22,50 %	17,50–22,50 %	24,00–28,00 %
Безводний фтороводень (HF)	0,50–0,80 %	0,50–0,75 %	0,30–0,55 %
Ортофосфорна кислота (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	0,80–1,10 %	1,00–1,30 %	0,05–0,15 %
Вода (H <sub>2</sub> O)	1,20–2,80 %	До 2,10 %	До 1,40 %

Таблиця 1.2 – Склад меланжу типів АК-20І та АК-27І

Назва компонента	Вміст компонентів для меланжу типів:	
	АК-20І	АК-27І
Нітратна кислота (HNO <sub>3</sub> )	Не менше 72,90 %	Не менше 69,80 %
Тетраоксид динітрогену (N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	17,50–22,50 %	24,00–28,00 %
Інгібітор корозії (йод/I <sub>2</sub> )	0,15–0,25 %	0,12–0,16 %
Сіль алюмінію (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	До 0,04 %	До 0,03 %
Вода (H <sub>2</sub> O)	3,30–4,30 %	До 1,70 %

Як бачимо з таблиць 1.1 та 1.2, переважаючими за вмістом складовими компонентами меланжу будь-якого типу є концентрована нітратна кислота HNO<sub>3</sub> і тетраоксид динітрогену N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, тому її назва – азотнокислий окиснювач.

Саме вони становлять основну небезпеку при безпосередньому контакті з меланжем.

На цей час меланж зберігається на території військових частин України в сталевих та алюмінієвих ємностях. Зважаючи на закінчення терміну придатності азотнокислого окиснювача, до його складу можливе потрапляння продуктів корозії цих ємностей внаслідок високої реакційної здатності окиснювача. У результаті процесів корозії, крім нітратів металів, у більшій чи меншій кількості утворюються оксиди нітрогену, нітритна кислота, азот, амоніак, гідроксид амонію тощо. Ці продукти забруднюють та відповідно погіршують якість меланжу. У такому випадку використання азотнокислого окиснювача за прямим призначенням стає неможливим, він перестає бути компонентом рідкого ракетного палива [22]. Тому потребується проведення певних заходів для утилізації або знешкодження відходу.

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 рідкого ракетного палива і його компонентів із використанням технологічних процесів, що відповідають чинним вимогам техногенної та екологічної безпеки.

Основні бази зберігання меланжу на території України відображені на карті у додатку А. Вони розміщені в смт Шевченкове Харківської області [24] та Любашівці – Одеська область [23]. За час виконання програми меланж був вивезений із 4 баз Івано-Франківської, Львівської, Київської та Вінницької областей.

Ситуацію посилює й те, що військові об'єкти знаходяться в безпосередній близькості від населених пунктів. Нинішній стан місць розміщення та обсягів неутілізованого до цього часу меланжу можна охарактеризувати таким чином. До цього часу 2 400 тонн знаходяться за чотири кілометри від станції Любашівка Одеської області та 900 тонн – на відстані двох кілометрів від станції Баловне Миколаївської області. Склад впритул оточений ораними



землями. У Джанкойському районі, в Криму, за 5 км від озера Сиваш на сьогодні ще зберігається 2600 тонн меланжу. У Харківській області недалеко (три – п'ять км) від с. Шевченкове на складі міститься не менше 2500 т окиснювача. Резервуари для зберігання компонентів ракетного палива прийняті в експлуатацію від двадцяти до тридцяти п'яти років тому і, за оцінками експертів, зносилися практично на 95 % [24].

Не зважаючи на те, що з України вже вивезено на утилізацію до Росії декілька тисяч тонн цих небезпечних відходів, усе ще залишаються на озброєнні та використовуються на цей час ракети з аналогічними окиснювачами. Термін зберігання окиснювачів ракетного палива великий – декілька десятків років, однак при такому тривалому зберіганні необхідний постійний контроль якості, що повинен відповідати стандарту (ГОСТ 150-78).

## **1.2 Екологічна небезпека від компонентів азотнокислого окиснювача**

### **1.2.1. Вплив азотнокислого окиснювача на навколишнє середовище.**

Меланж, що знаходиться в сховищах, становить серйозну екологічну небезпеку, особливо за вмістом оксидів нітрогену, які в значній кількості є в цьому продукті. Небезпека посилюється тим фактом, що більшість стінок ємностей, в яких зберігається окиснювач, зазнає агресивної корозії з боку його складових компонентів. Внаслідок таких процесів виникає значна вірогідність потрапляння меланжу в навколишнє середовище. Це призведе до поширення в атмосфері, гідросфері та літосфері отруйних для живих організмів речовин.

При надходженні в навколишнє середовище меланж активно випаровується, що супроводжується виділенням  $\text{HNO}_3$  та бурого газу  $\text{NO}_2$ , який утворюється при розкладанні димеру  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Кислота при випаровуванні утворює червонувато-коричневі пари з їдким запахом. Вона не горюча, але реагує з водою або водяною парою, що призводить до виділення тепла. При контакті концентрованої нітратної кислоти з горючими матеріалами підвищується небезпека пожежі та вибуху [21].

Тетраоксид динітрогену  $N_2O_4$  являє собою нестабільний червонувато-коричневий газ, який сам по собі не займається, але, як сильний окиснювач, підтримує горіння. Він може запалювати горючі матеріали (деревину, папір, масло, одяг та ін.). Внаслідок цього контейнери здатні вибухати при нагріванні, а потім "злітати". При надходженні в навколишнє середовище  $N_2O_4$  перетворюється в  $NO_2$ , що переноситься вітром на великі відстані. При контакті з водою  $NO_2$  утворює нітратну кислоту і частково  $NO$ , при цьому виділяється велика кількість тепла [21].

У стратегії державної екологічної політики України на період до 2020 року приділяється значна увага поліпшенню екологічної ситуації та підвищенню рівня екологічної безпеки за рахунок зменшення обсягів викидів загальнопоширених забруднювальних речовин: стаціонарними джерелами до 2015 року на 10 відсотків і до 2020 року на 25 відсотків від базового рівня [25].

Аналіз ситуації щодо надлишкового вмісту шкідливих газів, у тому числі оксидів нітрогену, в атмосферному повітрі країни свідчить про тенденцію небезпечного збільшення його кількості в різних регіонах України. У зв'язку з чим постає необхідність створення умов запобігання потраплянню цього шкідливого компонента в природне середовище.

Додаткове надходження діоксиду нітрогену та нітратної кислоти в атмосферне повітря може відбутися внаслідок аварії на сховищах, де зберігається меланж. Така вірогідність досить висока, зважаючи на понаднормативний термін їх експлуатації.

Значення ГДК та класу небезпеки для  $HNO_3$  і  $NO_2$  у повітрі робочої зони та населених місць [26, 27] наведені у таблиці 1.3.

Смертельна концентрація  $NO_2$  для людини становить  $5 \text{ мг/м}^3$  [28].

Діоксид нітрогену, що виділяється при випаровуванні меланжу, може брати участь в утворенні кислотних дощів. Взаємодіючи з атмосферною вологою він перетворюється на нітратну кислоту, на частку якої припадає близько 35 % від усіх кислот, які містяться у дощовій воді.

Таблиця 1.3 – ГДК нітратної кислоти та діоксиду нітрогену у повітрі

Компонент меланжу (ЗР)	ГДК (мг/м <sup>3</sup> ) ЗР у повітрі			Клас небезпеки ЗР у повітрі	
	робочої зони	населених місць		робочої зони	населених місць
		ГДК м. р.	ГДК с. д.		
Нітратна кислота	2	0,4	0,15	3	2
Діоксид нітрогену	2	0,085	0,04	3	2

Опади з підвищеною кислотністю ( $pH < 5$ ) завдають значної шкоди як живим організмам, так і архітектурним спорудам [29]. Через кислотні дощі проявляється негативний вплив діоксиду нітрогену та нітратної кислоти не лише на атмосферу, а й опосередковано на гідросферу та літосферу. У першу чергу страждають екосистеми цих територій, на які згубно діє кисле середовище. Також відбувається підкислення ґрунтів та води, що призводить до порушення нормального проходження у них фізико-хімічних, біохімічних, гідрохімічних процесів. Внаслідок цього змінюються властивості середовища існування живих організмів. Оскільки кислотність є абіотичним екологічним фактором, то згідно із законом толерантності Шелфорда організми опиняються поза зоною оптимуму (комфорту). Результатом цього процесу є зниження стійкості екосистем [30].

Кислотні дощі також впливають на споруди, особливо з мармуру, вапняку. Під впливом кислоти відбувається поступове їх роз'їдання за рахунок руйнування міцних карбонатів та перетворення на крихкі сульфати.

Та частина нітратної кислоти, яка не встигла випаруватися після розлиття меланжу, може надходити до ґрунтів та поверхневих вод. Там при взаємодії з основними оксидами та основами вона перетворюється на солі – нітрати відповідних металів, розчинні у воді [31]. Ці сполуки є джерелом Нітрогену – біогенного елемента для живих організмів. Тому насичення водою такого типу речовинами супроводжується зростанням біологічної продуктивності,

тобто проходить процес евтрофікації. Це, у свою чергу, призводить до відомого явища «цвітіння води», що виникає у результаті бурхливого розвитку водоростей [32]. Його наслідки досить негативно впливають на всі трофічні ланки водних екосистем, в основному через недостатню для нормальної життєдіяльності кількість кисню. У донному ґрунті відбувається анаеробний розпад відмерлих організмів з утворенням таких сильних отруйних речовин, як феноли, сірководень та метан. Більше того, ріст та розвиток токсичних форм фітопланктону призводить до виділення у водойми нейро- та гепатотоксинів [33]. У результаті цього процесу знищується більша частина видів флори і фауни водоймища, гине риба та зоопланктон, практично повністю руйнуються або дуже сильно трансформуються його екосистеми [34]. При цьому погіршуються санітарно-гігієнічні якості води аж до повної її непридатності для купання і питного водопостачання.

**1.2.2. Вплив токсичних компонентів меланжу на організм.** Основним компонентом меланжу є концентрована нітратна кислота. Вона являє собою безбарвну рідину, що легко випаровується на повітрі, з характерним запахом. Однак при тривалому зберіганні кислота забарвлюється в жовтий колір, обумовлений наявністю в продуктах її розкладу діоксиду нітрогену [35].

Іншим компонентом окиснювача, і найбільш токсичним, є тетраоксид нітрогену  $N_2O_4$ . Це рідина зі своєрідним запахом, яка при підвищенні температури спочатку жовтіє ( $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), а потім виділяє пари від темно-жовтого до коричневого кольору, утворюючи діоксид нітрогену  $NO_2$ . Оксиди нітрогену реагують із водою з утворенням нітратної кислоти і побічних продуктів ( $HNO_2$ ,  $NO$ ). Останні є нестійкими і легко переходять у  $NO_2$ , тобто знову маємо справу з цим отруйним газом [35].

З метою доведення токсичності діоксиду нітрогену для живих організмів науковцями різних організацій була проведена низка досліджень та опублікований на їх основі ряд праць. В огляді ВООЗ [6] зазначається, що негативний ефект для здоров'я людини виникає навіть при низьких

концентраціях діоксиду нітрогену. А вплив високих його рівнів може мати такі наслідки, як набряк легенів [7].

У таблиці 1.4 наведені дані щодо токсичної дії компонентів азотнокислого окиснювача на організм людини та дози, здатні спричинити отруєння.

Таблиця 1.4 – Токсичний вплив меланжу на організм людини

Токсична дія	Концентрація компонента, мг/л	
	NO <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>
Максимально допустима концентрація при тривалій дії	0,07	0,1
Подразнення зіва	0,12	0,16
Кашльове подразнення	0,2	0,25
Небезпечно навіть при короткому впливі	0,22–0,3	0,3–0,4
Викликає швидку смерть навіть при короткому впливі	0,45–0,5	0,6–0,7

Шляхи надходження токсичних компонентів азотнокислого окиснювача можуть бути різними, але основним із них є інгаляційний. При гострому отруєнні парами нітратної кислоти у виробничих умовах найбільш типовими є такі: хімічний опік шкіри і очей, токсичний набряк легень, токсичне ураження центральної нервової системи. У потерпілих також спостерігаються токсичні пневмонії, бронхіти, катарі верхніх дихальних шляхів. Характер і ступінь неврологічних порушень є різними. При легких та середньої тяжкості ураженнях вони обмежуються головними болями, запамороченням, нудотою, блюванням. Відзначаються загальна слабкість, хитка хода, виникає стан оглушення чи, навпаки, ейфорії. При тяжких отруєннях розвивається кома, інколи спостерігаються судоми [36].

Діоксид нітрогену здатний викликати сенсорні, функціональні та патологічні ефекти. Вплив на сенсорні системи людини призводить до таких ефектів. При вдиханні повітря, що містить навіть незначну концентрацію цієї забруднювальної речовини ( $0,14 \text{ мг/м}^3$ , що нижче від порога виявлення), послаблюються зір, здатність ока адаптуватися до темряви та знижується нюх.

Функціональним ефектом, що спричинюється діоксидом нітрогену, є підвищений опір дихальних шляхів, тобто  $\text{NO}_2$  призводить до збільшення зусиль, які затрачаються на вдих та видих. Ця реакція спостерігалася у здорових людей при концентрації  $\text{NO}_2$  усього  $0,056 \text{ мг/м}^3$ , що в чотири рази нижче від порога виявлення. А люди з хронічними захворюваннями легень зазнають утрудненість дихання вже при концентрації  $0,038 \text{ мг/м}^3$ . Результати деяких досліджень свідчать про зниження функції легень у населення, яке підлягало підвищеному впливу оксидів нітрогену [37].

Механізм впливу діоксиду нітрогену на молекулярно-клітинному рівні достеменно не вивчений, однак існують праці, в яких розглядається зв'язок між забрудненням повітря та системними запаленнями. В одній із них [38] демонструється кореляція між запальними біомаркерами та кількістю вільних атмосферних частинок і летких газів.

При отруєнні токсичними компонентами меланжу патологічні ефекти проявляються в тому, що  $\text{NO}_2$  призводить до більшої сприйнятливості дихальних шляхів людини до речовин, які спричиняють їх хвороби. Крім того, при цьому скорочується активність макрофагів [39]. Наявність супутніх захворювань також збільшує сприйнятливість представників деяких вікових груп до впливу діоксиду нітрогену. Існує статистично достовірний кореляційний зв'язок між респіраторними захворюваннями та вмістом  $\text{NO}_2$  в атмосферному повітрі, особливо для дітей [40]. У людей, які зазнали впливу високих концентрацій діоксиду нітрогену, частіше спостерігаються катарит верхніх дихальних шляхів, бронхіти і запалення легень. Підтвердженням цього зв'язку є результати ряду досліджень, здійснених у різних країнах світу. Наприклад, у Хельсінкі (Фінляндія) науковці довели гіпотезу про вплив

низьких рівнів двоокису нітрогену на підвищення ризику розвитку респіраторних захворювань у дітей дошкільного віку. В основі іншого дослідження, яке було проведене у США та Швеції з 2008 по 2011 рік, отримали такий висновок. Ризик розвитку астми та алергічних реакцій на першому році життя і в утробі матері збільшується при підвищеній концентрації забруднювальних речовин, включаючи оксиди нітрогену [41].

Було виявлено, що через 3 дні після підвищення вмісту  $\text{NO}_2$  у повітрі на  $10 \text{ мкг/м}^3$  збільшується кількість звернень із хворобами органів дихання на 2,6 %, а з астмою – на 2,9 %. Через 7 днів спостерігається подальше зростання кількості звернень, яке становить 3,7 і 5,8 % відповідно [42].

Крім того, цей газ може сам по собі стати причиною захворювань дихальних шляхів. Потрапляючи в організм людини,  $\text{NO}_2$  при контакті з вологою утворює нітритну та нітратну кислоти, які роз'їдають стінки альвеол легенів. При цьому стінки альвеол і кровоносних капілярів стають настільки проникними, що пропускають сироватку крові у порожнину легенів. У цій рідині розчиняється вдихуване повітря, утворюючи піну, що перешкоджає подальшому газообміну. Виникає набряк легенів, який часто призводить до летального кінця. Тривала дія оксидів нітрогену спричиняє розширення клітин у корінцях бронхів (тонких розгалуженнях повітряних шляхів альвеол), погіршення опірності легень до бактерій, а також розширення альвеол [43].

Гостре інгаляційне отруєння парами нітратної кислоти та оксидами нітрогену характеризується, в першу чергу, ураженням бронхолегеневого апарату. Залежно від тяжкості токсичного впливу й інших факторів воно проходить або у формі токсичного набряку легенів (тяжке ураження), або як первинна та вторинна токсична пневмонія (отруєння середньої тяжкості), або, нарешті, у формі токсичних ларинготрахеобронхітів (легкі форми отруєння). При цьому спостерігається кілька етапів реакції організму на отруєння парами нітратної кислоти і оксидами нітрогену:

1. Рефлекторний (реакція з боку слизових оболонок очей, верхніх дихальних шляхів, бронхів на дію речовини в період контакту).

2. Прихований (період уявного благополуччя, відповідає початковій фазі набряку легень).

3. Набряк легень (альвеолярна фаза набряку).

4. Летальний наслідок. Стадія набряку легень характеризується тим, що швидко нарастають явища дихальної та серцево-судинної недостатності, виражені порушення функції ЦНС. Відзначається різкий ціаноз губ, обличчя, пальців рук, дихання утруднене, різко прискорене. З кашлем виділяється велика кількість пінистої мокроти, забарвленої в лимонно-жовтий колір [44–46].

Резорбтивна дія окиснювача виникає та розвивається після його всмоктування і надходження у загальне кров'яне русло, а звідти – у тканини та клітини. При потраплянні у дихальні шляхи оксиди нітрогену під впливом вологи перетворюються на нітратну та нітритну кислоти. Останні тут же вступають у реакції з лугами живих тканин, у результаті чого утворюються солі відповідних кислот – нітрати та нітрити [45]. Нітрити на відміну від біологічно малоактивних нітратів здатні спричинити ряд виражених порушень в організмі людини. Вони, всмоктуючись у кров, призводять до: пригнічення ЦНС, зниження артеріального тиску, метгемоглобіноутворення, раку шлунка.

Метгемоглобінемія є патологією, що характеризується кисневим голодуванням (гіпоксією) внаслідок переходу гемоглобіну крові в метгемоглобін (MtHb) при окисненні заліза. Ця форма не здатна виконувати свою основну функцію – перенесення молекул кисню до клітин. Захворювання характеризується задишкою, тахікардією, ціанозом, у тяжких випадках – втратою свідомості, судомами, смертю. При вмісті метгемоглобіну в крові близько 15 % виникають млявість та сонливість, а більше 50 % – настає смерть, подібна до смерті від задухи [47].

Серед низки можливих причин утворення метгемоглобіну виділяють екологічний фактор, обумовлений забрудненням навколишнього природного середовища оксидами нітрогену. Здатність до окиснення заліза гемоглобіну та перетворення його в MtHb мають нітрити. Однак нітрати в організмі людини



відновлюються до нітритів за рахунок його мікрофлори, яка має редукційну дію. Тому існує термін “нітратно-нітритна” метгемоглобінемія [36].

Найбільш сприйнятливими до дії MtHb-утворювачів є новонароджені та діти перших трьох місяців життя, адже у них у цей період в еритроцитах міститься фетальний гемоглобін, залізо якого легко окиснюється до тривалентного. Відзначається дуже низька активність відновлювальних ферментів, у тому числі MtHb-редуктази, глутатіонредуктази тощо. Отже, ця вікова категорія становить групу ризику при виникненні нітратної токсичної метгемоглобінемії (ТМ) [48].

У працях [49–51] відзначається, що розвиток токсичних метгемоглобінемії досить часто відбувається при хімічних аваріях, катастрофах, ліквідації речовин військового призначення. Метаболіти більшості хімічних речовин можуть мати вищу токсичність та окисну властивість порівняно з вихідними речовинами. Це пов'язано з властивостями токсичної трансформації отруйних сполук, тому ризик розвитку ТМ у цих випадках значно вищий [52].

Припускається віддалена канцерогенна дія діоксиду нітрогену, обумовлена утворенням в організмі нітросоамінів [53].

Як кардіологічні ефекти з боку діоксиду нітрогену відмічається підвищений ризик серцево-легеневої смертності та гострих інфарктів міокарда [54]. Проведене дослідження у Римі (2005–2006 рр.) свідчить про зв'язок між рівнем забруднення повітря, метеорологічними параметрами та серцево-судинними захворюваннями [5]. Було виявлено, що вміст у повітрі діоксиду нітрогену має більшу кореляцію з частотою серцево-судинних захворювань, ніж вміст тонкодисперсних зважених частинок і приземного озону. Деякі дослідники вважають, що в районах із значною концентрацією в атмосфері діоксиду нітрогену спостерігається підвищена смертність від серцевих і ракових захворювань [55].

Люди, які страждають хронічними захворюваннями дихальних шляхів (емфіземою легенів, астмою) і серцево-судинними хворобами, можуть бути

більш чутливими до прямих впливів  $\text{NO}_2$ . У них легше розвиваються ускладнення (наприклад, запалення легень) при короткочасних респіраторних інфекціях [56]. Оксиди нітрогену як речовини, які швидко насичують кров і швидко елімінуються з організму, при переривчастій дії, як правило, спричиняють більш значні порушення, ніж при тривалому впливі. Цей факт підвищує небезпечність від об'єктів, в яких зберігається азотнокислий окиснювач, особливо в аварійних умовах [57].

Підвищений вміст діоксиду нітрогену в атмосферному повітрі може стати причиною виникнення та розвитку онкологічних захворювань. Існує статистично достовірний кореляційний зв'язок між раком легень та впливом  $\text{NO}_2$  [54]. Виявлено, що ймовірність ракових захворювань зростає в 1,46 рази при підвищеній концентрації поллютанта у повітрі.

Характер впливу діоксиду нітрогену на організм людини залежить від ряду внутрішніх та зовнішніх факторів. До першої групи необхідно віднести індивідуальні особливості, основними серед яких є: вік, стать, шкідливі звички, наявність існуючих хвороб тощо. Групу зовнішніх чинників більшою мірою формують метеорологічні параметри: температура, вологість, швидкість вітру, опади [58].

Прямий вплив  $\text{NO}_2$  на рослини визначається візуально за пожовтінням або побурінням листя і голок, що відбувається у результаті окиснення хлорофілу. Цей процес відбувається одночасно з окисненням жирних кислот, що призводить до руйнування мембран і некрозу у рослин. Нітратна кислота, утворювана при цьому в клітинах, чинить мутагенну дію. Негативний біологічний вплив  $\text{NO}_2$  на рослини проявляється у знебарвленні листя, в'яненні квіток, припиненні плодоносіння і росту. Такий ефект пояснюється утворенням кислот при розчиненні оксидів нітрогену в міжклітинній і внутрішньоклітинній рідинах.

Початкові симптоми пошкодження рослин оксидами нітрогену проявляються в утворенні знебарвлювальних плям сіро-зеленого відтінку. Останні поступово грубіють, висихають і стають білими. Порушення росту

рослин під впливом  $\text{NO}_2$  спостерігаються при концентраціях  $0,35 \text{ мг/м}^3$  і вище, що є гранично допустимим значенням. Небезпека пошкодження рослинності діоксидом нітрогену існує у великих містах і промислових районах, де середня концентрація  $\text{NO}_2$  становить  $0,2 - 0,3 \text{ мг/м}^3$ .

Оксиди нітрогену характеризуються здатністю швидко розчинятися у крові. Тому при разовій дії такі токсиканти спричиняють більш значні порушення, ніж при тривалому впливі. Цей факт підвищує небезпечність від об'єктів, в яких зберігається азотнокислий окиснювач, особливо в аварійних умовах.

Можлива участь оксиду нітрогену у формуванні геномної нестабільності. Встановлена здатність його до інгібування ферментів системи репарації ДНК [59, 60]. Біологічна дія молекул оксидів нітрогену може проявлятися у фізіологічних концентраціях  $1-30 \cdot 10^{-9} \text{ М}$ , але підвищення концентрації у 10 разів активує онкогенні процеси. А при концентрації  $500 \cdot 10^{-9} \text{ М}$  виникає нітрозний стрес. Високі концентрації оксидів нітрогену призводять до зниження антиоксидантного захисту, порушення механізмів репарації ДНК, що спричинює збільшення розривів ДНК та підвищує рівень мутації в організмі [61]. Дослідження виявили реальну можливість збільшення канцерогенного ризику від оксидів нітрогену в комбінації з радіаційним випромінюванням залежно від їх дози [62].

### **1.3 Ризик від аварії при накопичуванні та зберіганні азотнокислих окиснювачів**

Поняття «ризик» трактується і розуміється як можливість настання несприятливої події та/або кількісної міри такої події, тобто можливого збитку [63–65]. При цьому збиток розцінюється як фактичні або можливі економічні та соціальні втрати (відхилення у стані здоров'я людини від середньостатистичного значення, тобто її хвороба або навіть смерть; порушення процесу нормальної господарської діяльності; втрата того чи

іншого виду власності тощо) і/або погіршення природного середовища внаслідок змін в оточуючому людину середовищі, що виникають у результаті якихось подій, явищ, дій [66].

У загальному випадку ризик є багатокомпонентною величиною, яка вимірюється за допомогою статистичних даних або розраховується з використанням імітаційних моделей. Вона включає такі кількісні показники: ймовірність (частота) виникнення розглянутого небезпечного фактора; величину збитку від впливу цього фактора; невизначеність у величинах як збитку, так і ймовірності [67].

Категорія прийняттого ризику залежить від політичних, економічних, соціальних чинників. Знаходження певного компромісу між інвестиціями в соціальну і технічну сфери є визначальним при виборі величини ризику, з якою суспільство змушене миритися [68].

Ризик для здоров'я людини, пов'язаний із забрудненням навколишнього середовища, може виникати за таких умов, які викликають у сукупності реальну загрозу або небезпеку для здоров'я людини [69]:

- існування самого джерела ризику (токсичної речовини в об'єктах навколишнього середовища);
- технологічного процесу, що передбачає використання шкідливих речовин;
- наявність даного джерела ризику у певній, шкідливій для людини дозі.

Ємність, де накопичується та зберігається меланж, є хімічно небезпечним об'єктом. Окиснювач ракетного палива належить до дуже небезпечних речовин II класу небезпеки, при цьому всі його компоненти мають токсичну дію. Наведені дані, що відображають ступінь небезпеки для людини, який виникає при потраплянні в навколишнє середовище компонентів окиснювача (див. табл. 1.3). При аварії на цих об'єктах чи їх руйнуванні може виникнути загибель або хімічне зараження людей, сільськогосподарських тварин та рослин, а також хімічне зараження навколишнього природного середовища [70].

В умовах зберігання і транспортування окиснювача виділяють такі основні ризикові події:

- витікання токсичних компонентів окиснювача з резервуарів безпосередньо у місцях його зберігання (ризик для здоров'я персоналу охорони і населення прилеглих населених пунктів);

- витікання токсичних компонентів окиснювача під час транспортування з метою його утилізації в інших країнах на транспортних засобах (ризик для населення і навколишнього середовища);

Ризики мають постійний характер при тривалому зберіганні окиснювача і тимчасовий – при транспортуванні окиснювача до місць його утилізації та перероблення. Аварії, що при цьому відбуваються, ускладнюються особливістю поведінки токсичних компонентів. Хімічні речовини токсичної дії леткі і мають здатність поширюватися на значній території, де існує вірогідність виникнення великих зон небезпечного забруднення. Компоненти меланжу при контакті з деякими іншими речовинами здатні вибухати, що ще більше ускладнює ситуацію. Причинами аварійних ситуацій можуть стати порушення правил безпеки і транспортування, недотримання техніки безпеки, вихід з ладу агрегатів, механізмів, трубопроводів, ушкодження ємностей, де зберігається тривалий час меланж [71].

Процес оцінки ризику для здоров'я людини складається з таких п'яти етапів [72]:

1) оцінки даних, їх перетворення та виведення. Використовується для отримання остаточного списку небезпечних факторів впливу;

2) оцінки впливу. Виявляються групи людей, які зазнають впливу, сценарії, шляхи та фактори впливу;

3) оцінки токсичності. Значення токсичності складається з неканцерогенних референтних (безпечних) доз і канцерогенних факторів нахилу;

4) характеристики ризику. Розраховуються ризики для здоров'я людини, пов'язані з впливом небезпечних факторів, із використанням інформації, отриманої на попередніх етапах;

5) аналізу невизначеності. Виявляються ключові невизначеності, що виникають при оцінці ризиків.

За даними, наведеними у джерелах [73–77], характеристику ризику розвитку неканцерогенних ефектів здійснюють шляхом порівняння фактичних рівнів експозиції з безпечними (референтними) рівнями впливу та визначенням коефіцієнта небезпеки:

$$HQ = AD/RfD \text{ або } HQ = AC/RfC, \quad (1.1)$$

де HQ – коефіцієнт небезпеки;

AD – середня доза, мг/кг;

AC – середня концентрація, мг/м<sup>3</sup>;

RfD – референтна (безпечна) доза, мг/кг;

RfC – референтна концентрація, мг/м<sup>3</sup>.

При кількісній оцінці ризиків, які характеризують стан об'єктів, де зберігається токсичний окиснювач, основними його кількісними показниками є:

- індивідуальний ризик – ймовірність загибелі людини, яка перебуває у даному регіоні, від можливих джерел небезпеки об'єкта підвищеної небезпеки упродовж 1 року з урахуванням ймовірності її перебування в зоні ураження;

- соціальний ризик – ймовірність загибелі людей понад певну кількість (або очікувана кількість загиблих) у даному регіоні упродовж 1 року від можливих джерел небезпеки об'єкта підвищеної небезпеки з урахуванням ймовірності їх перебування у зоні ураження;

- екологічний ризик – ймовірність завдання збитку навколишньому середовищу, а також життю та здоров'ю людей від можливих джерел

небезпеки об'єкта підвищеної небезпеки з урахуванням ймовірності їх перебування у зоні ураження [78, 79].

*Методологія визначення еколого-економічного збитку.* Економічний збиток від порушення природного середовища (скорочено еколого-економічний збиток) – це виражені у вартісній формі фактичні та можливі втрати, заподіяні економічним суб'єктам внаслідок екодеструктивного впливу, а також додаткові витрати на компенсацію цих збитків.

При розгляді соціальних, економічних та екологічних аспектів великої аварії чи катастрофи, як правило, оперують поняттям повного збитку, що складається з прямого та непрямого [80]. Усі види як прямих, так і непрямих втрат, яких зазнає національна економіка і населення країни в результаті НС, можна поділити на три основні групи:

- економічні;
- соціальні (загибель людей, втрата здоров'я, погіршення умов життя);
- екологічні [81].

Послідовність визначення еколого-економічного збитку можна подати у вигляді такої схеми: викиди шкідливих домішок із джерел їх утворення – концентрація домішок у навколишньому природному середовищі – натуральний збиток – економічний збиток [82].

Натурально-вартісна оцінка збитку враховує навантаження на реципієнтів, які потрапили в зону впливу забруднення навколишнього середовища. Вона вміщує зростання захворюваності людей, зниження їх працездатності, погіршення умов життя населення, зниження продуктивності природних ресурсів, прискорене зношення основних фондів тощо. Основними реципієнтами є: населення, об'єкти житлово-комунального господарства, сільськогосподарські угіддя, тварини і рослини, лісові ресурси, елементи основних фондів промисловості і транспорту, рибні ресурси, лікувальні та рекреаційно-курортні ресурси [83].

Прямий економічний збиток від НС містить такі складові:

- збиток від знищення або руйнування ґрунтового покриву;

- збиток від знищення або пошкодження рослинного і тваринного світу;
- збиток від забруднення водних джерел і водойм, їх зникнення або небажана поява;
- збиток від забруднення атмосфери [84].

Розроблені і діють ряд методик розрахунків розмірів відшкодування збитків, заподіяних порушенням природоохоронного законодавства в окремих природних сферах. Основними серед них є [85]:

◆ “Методика розрахунку розмірів відшкодування збитків, які заподіяні державі в результаті наднормативних викидів забруднювальних речовин в атмосферне повітря” [86].

◆ “Методика розрахунку розмірів відшкодування збитків, заподіяних державі внаслідок порушення законодавства про охорону та раціональне використання водних ресурсів” [87].

◆ “Методика визначення розмірів шкоди, зумовленої забрудненням і засміченням земельних ресурсів через порушення природоохоронного законодавства” [88].

З метою попередження виникнення небезпечної ситуації при зберіганні меланжу, а також зменшення об’ємів цього відходу застосовують різні методи перероблення азотнокислого окиснювача.

#### **1.4 Сучасний стан технологій утилізації та перероблення токсичних компонентів, що містяться в окиснювачах ракетного палива**

Азотнокислий окиснювач «Меланж» (IRFNA – inhibited redfuming nitric acid) – це суміш, що складається з концентрованої нітратної кислоти, насиченої тетраоксидом динітрогену ( $N_2O_4$ ) – 13–30 % та інгібіторами корозії, масовий вміст яких незначний і не перевищує 1–2 %. Сама по собі концентрована нітратна кислота  $HNO_3$  є сильним окиснювачем, але суміш її з  $N_2O_4$  має покращені фізичні властивості та підвищені тактико-технічні



показники. Дана характеристика є визначальною при використанні цієї суміші як окиснювача ракетного палива [10].

Існують різні способи утилізації некондиційних окиснювачів рідкого ракетного палива. Значну увагу в літературі приділено уловленню  $\text{NO}_2$  – найбільш токсичного компонента, що входить до їх складу. Це обумовлено тим, що діоксид нітрогену є відхідним газом у ряді технологічних процесів підприємств різних галузей промисловості, у тому числі – хімічної, металургії, теплоенергетики тощо. Існуючі способи очищення відхідних газів від діоксиду нітрогену можна поділити на кілька напрямків, а саме:

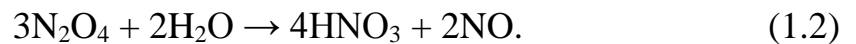
- абсорбцію  $\text{NO}_2$  та інших оксидів нітрогену рідкими системами;
- адсорбцію  $\text{NO}_2$  та супутніх оксидів твердими адсорбентами;
- відновлення оксидів нітрогену до нітрогену з використанням різних реагентів та каталізаторів [89].

Оскільки меланж у своєму складі містить не лише діоксид нітрогену, а й нітратну кислоту, вміст якої є переважним, тому доцільним та необхідним є розгляд інших способів, націлених на більш повне перероблення окиснювача.

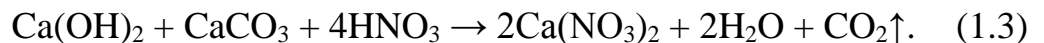
Спосіб очищення газів від оксидів нітрогену в рідкому середовищі частіше за все включає розчини карбонатів або лугів, розчинів гашеного вапна тощо. Пропонується використовувати для утилізації азотнокислого окиснювача водну суспензію золи різних топкових установок із вмістом вільного вапна більше 10 % [90]. Після взаємодії з окиснювачем ракетного палива отримані матеріали можуть бути гранульовані і використані як сільськогосподарські добрива. Однак такий спосіб більшою мірою націлений на кислоту, що є в суміші, ніж на газоподібні сполуки, і тому не забезпечує повноти утилізації окиснювача. Крім того, всі способи, що включають наявність водних розчинів лугів, призводять до вибухового, майже некерованого проходження реакцій, які супроводжується значним виділенням тепла і неконтрольованим винесенням газів – оксидів нітрогену.

Подібним до вищезгаданого способу є метод [19], що використовували у Вірменії та Азербайджані, де проводили утилізацію аналогічних

окиснювачів при фінансовій та науковій підтримці ОБСЄ і НАТО за спеціально розробленою технологією. При ліквідації некондиційного меланжу в цьому випадку враховувалося, що ємності зберігання були негерметичними, тому оксиди нітрогену окиснювача в основному випарувалися. Біля сховищ із меланжем були встановлені тимчасові апарати для нейтралізації нітросумішей. Процес полягав у попередньому розбавленні меланжу водою. При цьому знижувалася концентрація нітратної кислоти і відбувалася гідратація оксидів нітрогену за сумарною реакцією:



Оксиди нітрогену, що виділилися при цьому в газову фазу, переважно NO, планувалося спрямовувати на установку спалювання. По завершенні процесу отримували розчин слабкої нітратної кислоти, в який вводили суміш вапняного молока  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  і крейди  $\text{CaCO}_3$ . Процес нейтралізації нітратної кислоти відбувався за реакцією:



Продуктом нейтралізації був розчин кальцієвої селітри, який вивозився від установки автоцистернами та утилізувався на сільгоспугіддях як рідке нітрогенне добриво. Робота установки супроводжувалася некерованими викидами окислів нітрогену в атмосферу, тому метод є екологічно недосконалим і малоперспективним для застосування в Україні [21].

Відомий спосіб утилізації меланжу [91] шляхом змішування його з попередньо охолодженим розчином нітратної кислоти з одночасною віддувкою повітрям оксидів нітрогену. Після віддувки оксидів одержують низькоконцентровану нітратну кислоту. Спосіб характеризується подачею на 1 вагову частину (в. ч.) меланжу, що йде на перероблення, 5–12 в. ч. нітратної кислоти з температурою від 5 до 20 °С і одержанням нітратної кислоти з оксидів нітрогену при температурі від 10 до 25 °С.

В основу цього методу покладена ідея розбавлення меланжу розчином низькоконцентрованої нітратної кислоти, що знижує розчинність оксидів нітрогену і сприяє їх виділенню в газову фазу. Продувка суміші повітрям

сприяє віддुвці оксидів нітрогену в газову фазу. Отримана суміш оксидів нітрогену і повітря йде на перероблення на нітратну кислоту за відомою технологією.

Недоліком способу є те, що він може реалізовуватися лише на великомасштабній стаціонарній установці, куди некондиційний меланж необхідно завозити з розосереджених на території України місць його зберігання. Установка для реалізації цього методу буде громіздка, особливо в частині апаратурного оформлення стадії абсорбції оксидів нітрогену, їх доокиснення і повторної абсорбції з отриманням нітратної кислоти.

Крім того, якість малоцінної неконцентрованої нітратної кислоти, одержаної таким способом, не буде відповідати існуючим нормативним документам внаслідок забруднення її інгібіторами та продуктами корозії (сполуками фтору, фосфору, йоду). Використання отриманої кислоти буде обмежене і можливе лише в тих технологіях, де зазначені домішки не здійснюють негативного впливу.

Найбільшого поширення в промисловості набув спосіб каталітичного очищення газів від оксидів нітрогену, що базується на реакції відновлення оксидів нітрогену за наявності гетерогенних каталізаторів  $V_2O_5$  та  $Al_2O_3$  [92]. Відомий також каталізатор для очищення газів від оксидів нітрогену [93–95], отриманий спіканням суміші  $CuO$  та  $V_2O_5$  у різних молярних співвідношеннях. Однак ці способи включають до складу вихідної газової суміші амоніак, якого в окиснювачі ракетного палива не існує, а також не передбачають наявності в суміші газів рідкої нітратної кислоти.

Існує спосіб [96] знешкодження та утилізації агресивних хімічних сполук, зокрема, одним із компонентів розглядається окиснювач ракетного палива на основі нітратної кислоти. Для знешкодження використовують гідролізовані дисперсні алюмосилікати на основі природних глин. Одержаний продукт пропонується застосовувати як кислий сорбент для забруднених лужних стоків. Однак автори не заперечують, що при цьому відбувається

певне розігрівання твердого адсорбенту, що супроводжується виділенням оксидів нітрогену.

Широко відомі способи знищення агресивних хімічних сполук та відходів, які застосовуються провідними промисловими країнами. Ці методи ґрунтуються на прямому спалюванні речовин у печах із подальшим очищенням газів, що відходять. Наведені способи захищені патентами [97–100]. Також існує метод, що базується на спалюванні відходів без доступу повітря шляхом піролізу під дією токів (СВЧ) [101]. Однак вони супроводжуються значним навантаженням на природне середовище, передбачають використання високих температур та застосування спеціального недешевого обладнання.

Відомий спосіб перероблення меланжу-окиснювача ракетного палива на нітрогеновмісне добриво [102] шляхом одночасної подачі меланжу і розчину, який містить карбамід, у суспензію на основі нітрату карбаміду та розчину нітратної кислоти. У результаті цього одержують кислу суміш, що не містить оксидів нітрогену. Потім проводять її нейтралізацію аміачною водою з одночасною подачею карбаміду. Частина нейтралізованого розчину, що містить карбамід, спрямовують на змішування з меланжем, а частину – використовують як рідке добриво.

Спосіб характеризується тим, що його запропоновано реалізовувати на спеціально розробленій мобільній пересувній установці. Її роботу передбачається організувати поблизу сховищ меланжу. В одержуваних цим способом рідких нітрогенних добривах існує можливість наявності домішок.

Недоліком способу є те, що при подачі на мокре очищення відхідних реакційних газів із частинками готового продукту зі значенням рН вище 6 до газової фази системи абсорбції надходить амоніак  $\text{NH}_3$ . Оскільки основним забруднювачем відхідних реакційних газів є пара  $\text{HNO}_3$ , то за наявності  $\text{NH}_3$  у газовій фазі утворюється туман  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , частки якого досить малі і тому дуже погано уловлюються у системах мокрого очищення. Це призводить до того, що при отриманні добрива з підвищеним значенням рН уловлювання

шкідливих кислих сполук нітрогену погіршується, і при роботі установки в газовому викиді концентрація суміші  $\text{HNO}_3 + \text{NO}_x$  може бути вище допустимого нормативу.

Перспективним напрямком утилізації окиснювачів з екологічної точки зору є спосіб перетворення їх в азотну кислоту та азотні добрива з використанням водних розчинів карбаміду. З метою забезпечення екологічної безпеки за рахунок максимального виходу продукту реакції та усунення вищенаведеного недоліку необхідно дослідити кінетичні, термодинамічні й гідродинамічні особливості процесу взаємодії меланжу з водними розчинами карбаміду.

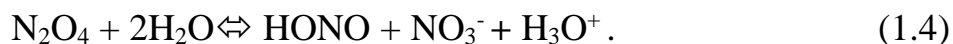
### **1.5 Особливості механізму хімічних реакцій за участі оксидів нітрогену у водних розчинах**

З метою утилізації азотнокислого окиснювача був обраний за основу метод перероблення його на мінеральне добриво із використанням розчину карбаміду [102]. У результаті застосування цього способу з меланжу отримують проміжний продукт для виробництва добрив – нітратну кислоту. Процеси, що відбуваються при цьому, базуються на взаємодії діоксиду нітрогену, який міститься у нітратній кислоті окиснювача, з водними розчинами. Хімічні перетворення, які проходять при контакті такої суміші з водними розчинами, аналогічні процесам при виробництві нітратної кислоти. Для встановлення оптимальних умов застосування цього способу перероблення меланжу потрібно ретельно вивчити хімізм процесу.

Одержання нітратної кислоти є складним фізико-хімічним процесом із великою кількістю взаємодіючих молекул, молекулярних комплексів і частинок, із дифузією активних компонентів у фазах та на межі їх розділу. Взаємодія оксидів нітрогену з водою ускладнюється тим, що в реакціях беруть участь як початкові речовини, так і проміжні та кінцеві продукти. Наявність у системі таких високоактивних молекул, як  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,

а також іонів  $\text{NO}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  та ін. дає великий ряд проміжних продуктів. Однак висока агресивність системи значно ускладнює вивчення механізму взаємодії оксидів нітрогену з водою навіть при використанні сучасних приладів та методик [17].

Класичне пояснення реакції взаємодії оксидів із водою базується на сольволизі основою (акцептором протона) змішаного ангідриду кислот –  $\text{N}_2\text{O}_4$ :

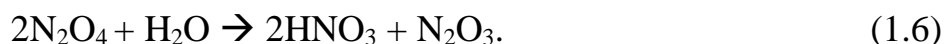


Реакція розглядається як іонізація  $\text{N}_2\text{O}_4$ :



і відбувається достатньо активно завдяки безупинному видаленню  $\text{NO}^+$ .

Необхідно враховувати при дослідженнях механізму взаємодій  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ , сольватацію і гідратацію молекул та іонів у рідкій фазі [17]. Автори цих праць пропонують описувати процес сумарним рівнянням:



При цьому передбачається, що  $\text{N}_2\text{O}_3$  перебуває у рівновазі з нітритною кислотою згідно з реакцією:



Вплив цієї реакції за певних умов може бути переважним. Вміст у розчині сполук тривалентного нітрогену невеликий, але вони постійно утворюються і підтримують рівновагу системи. Отже, основними формами оксидів у рідкій фазі є  $\text{N}_2\text{O}_3$  і  $\text{N}_2\text{O}_4$  [103].

Таким чином, при взаємодії оксидів нітрогену з водою первинним проміжним продуктом реакції, яка відбувається в рідкій фазі, є нітритна кислота, що розкладається з утворенням  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

Всі реакції, які проходять у рідині, є оборотними, і в замкнутій системі швидко встановлюється рівновага, що визначається концентраціями початкових  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  і температурою. Дифузія проміжних продуктів процесу в газову фазу або їх окиснення киснем зміщує рівновагу в бік

утворення нітратної кислоти. Причому  $N_2O_3$ , який утворюється в нижньому шарі, що містить воду, переходить у верхній шар.

Окиснення проміжних продуктів реакції  $HNO_3$  та  $N_2O_3$  відбувається як в рідкій, так і в газовій фазах [28], а переважне проходження процесу в тій або іншій фазі визначається концентрацією нітратної кислоти, температурою і тиском.

До основних процесів у газовій фазі відносять процеси взаємодії між оксидами нітрогену:

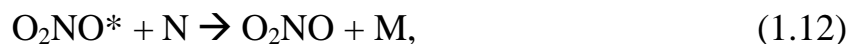


та оксидом нітрогену (II) і киснем:



Швидкість реакцій (1.8) і (1.9) дуже велика і оксиди нітрогену практично перебувають у рівновазі один з одним [28]. Підвищення температури зміщує рівновагу цих реакцій у бік прямої реакції.

Окиснення оксиду нітрогену (II) киснем (1.10) є складною реакцією, що має кілька стадій, в яких утворюються тимчасові нестійкі радикали [104]. За невисоких температур найбільш вірогідним механізмом реакції (1.10) є механізм за участі стабілізованого пероксирадикалу  $O_2NO^*$ :

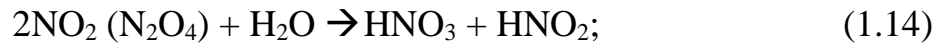


де  $M$  – молекула  $NO$ ,  $O_2$  або інертного газу;  $O_2NO^*$  – фізично нестабільна квазімолекула, що утворюється у результаті об'єднання молекул  $NO$  і  $O_2$ .

Окиснення оксиду нітрогену (II) киснем (1.10) – процес, порівняно повільний, до того ж підвищення температури уповільнює його.

Утворення нітратної кислоти до 50–60 % при взаємодії нітрозних газів з водними розчинами складається із стадій [28]:

1) взаємодії діоксиду (тетраоксиду) нітрогену з водою згідно з реакцією (1.14):



2) розкладання нітритної кислоти згідно з реакцією (1.15):



3) окиснення оксиду нітрогену (II) киснем у газовій фазі і частково в розчині згідно з реакцією (1.10).

Рівновагу процесу описують загальним рівнянням реакції (1.16):



Константу рівноваги  $K$  при цьому розглядають як добуток двох частинних констант  $K_1$  та  $K_2$  (1.17):

$$K = K_1 \cdot K_2. \quad (1.17)$$

Частинні константи  $K_1$  та  $K_2$  знаходять за такими формулами:

$$K_1 = \frac{P_{\text{NO}}}{P_{\text{NO}_2}^3}, \quad (1.18)$$

$$K_2 = \frac{P_{\text{HNO}_3}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (1.19)$$

де  $P_{\text{NO}}$ ,  $P_{\text{NO}_2}$ ,  $P_{\text{HNO}_3}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  – рівноважний тиск монооксиду, діоксиду нітрогену, нітратної кислоти і води відповідно.

Практичні розрахунки рівноваги проводять за частинною константою  $K_1$ . Враховуючи дослідження, які показують, що гідролізу підлягає  $\text{N}_2\text{O}_4$ , рівновагу процесу перероблення нітрозних газів на нітратну кислоту можна описувати рівнянням (1.120), як це роблять у роботі [105]:





Частинна константа рівноваги  $K_1$  при цьому визначається тиском NO і  $N_2O_4$  (1.21):

$$K_1 = \frac{P_{NO}}{P_{N_2O_4}^{3/2}}, \quad (1.21)$$

де  $P_{N_2O_4}$  – рівноважний тиск тетраоксиду динітрогену.

Значення цієї константи також не залежить від температури і визначається концентрацією нітратної кислоти.

Залежно від складу нітрозного газу та умов перероблення встановлюється певне оптимальне значення температури, яке збільшується в міру зростання нітрозних газів, тиску і рівноважної концентрації  $HNO_3$ .

Ефективність перероблення оксидів нітрогену на кислоту залежить від часу контакту газової та рідкої фаз, конструктивного оформлення процесу, гідродинамічних умов в абсорбері.

Ураховуючи все вищенаведене, можна зробити такі висновки:

1) швидкість процесу утворення нітратної кислоти з нітрозних газів пов'язана з контактуючими рідкою та газоподібною фазами і тому залежить від їх контакту, тобто від перемішування;

2) кількість кислоти, що утворюється, буде прямо пов'язана із концентраціями (тисками) нітрозних газів;

3) швидкість реакції залежить від температури, причому: за низьких температур процес окиснення нітрозних газів уповільнюється, але за високих відбувається перехід нітрозних газів із рідкої фази в газоподібну.

У зв'язку з цим необхідно створювати умови, в яких процес відбувався б у різних температурних зонах, а саме: в середній зоні температура повинна бути дещо вищою (у межах 20–40 °C), у верхній зоні температура повинна бути нижчою, там відбувається фізичне поглинання оксидів нітрогену, а в нижній зоні – найбільш розігрітій – відбувається процес відділення оксидів нітрогену у газову фазу з рідини.

## Висновки до розділу 1 та постановка завдань дослідження

Охарактеризовані токсичні властивості компонентів азотнокислого окиснювача та їх вплив на здоров'я людини. Виявлено, що оксиди нітрогену, які містяться у ньому, є не лише речовинами респіраторної небезпечної дії, але й потенційно канцерогенними сполуками. Обґрунтована необхідність перероблення меланжу, оскільки з часом окиснювач втрачає здатність до використання за функціональним призначенням та становить серйозну екологічну небезпеку для навколишнього середовища [106].

У результаті проведеного аналізу літературних джерел визначено основні напрямки існуючих технологій перероблення токсичних речовин, що містять окиснювач рідкого ракетного палива [107]. Одним із перспективних є спосіб утилізації меланжу з метою отримання цінних продуктів, таких, як азотна кислота та азотні добрива. У його основу покладена взаємодія нітрозних газів із розчинами карбаміду, особливості механізму якої були описані. Реалізація цього способу вимагає впровадження екологічно безпечних, ефективних і водночас економічно доцільних технологій [108].

Тому мета роботи полягає у підвищенні рівня екологічної безпеки за рахунок розроблення технології утилізації окиснювача ракетного палива шляхом перероблення його на азотне добриво з використанням екологічно безпечних процесів.

Для досягнення зазначеної мети необхідно вирішити такі завдання:

- дослідити особливості взаємодії в системі «окиснювач – розчин карбаміду», встановити кінетичні, гідродинамічні та термодинамічні закономірності процесу, а також їх вплив на вихід цільового продукту – азотної кислоти та азотних добрив – для реалізації екологічно безпечної технології перероблення азотнокислих окиснювачів (АО) на мінеральне добриво;

- дослідити вплив гідродинамічних умов перемішування для реактора ідеального змішування у системі реакційного середовища «розчин карбаміду–окиснювач» та встановити оптимальний режим роботи апарата-змішувача;
- на основі інженерно-технічного розрахунку визначити оптимальні робочі параметри реактора, що забезпечить якість процесу відповідно до діючих екологічних нормативів та максимальний вихід продукту реакції;
- розробити технологічну схему утилізації азотнокислого окиснювача (АО) шляхом перероблення його на азотне мінеральне добриво, що відповідає державним стандартам якості та вимогам екологічної безпеки. Оцінити ступінь екологічної та економічної доцільності виробництва такого добрива;
- проаналізувати можливу небезпеку при аварійних ситуаціях у місцях зберігання окиснювача та екологічні ризики під час перероблення його на мінеральне добриво за розробленою технологією.

## РОЗДІЛ 2

### ОБ'ЄКТ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 2.1 Матеріали та обладнання досліджень

**2.1.1. Характеристика азотнокислих окиснювачів.** Для проведення досліджень використовували азотнокислий окиснювач «Меланж» (IRFNA – inhibited redfuming nitric acid). Він являє собою складну суміш надзвичайно активних хімічних речовин. До складу окиснювача входять концентрована нітратна кислота, тетраоксид азоту ( $N_2O_4$ ), вміст якого може бути різним – від 13 до 30 %, й інгібітори корозії, масова частка яких незначна і не перевищує 1–2 %. Меланж здатний легко випаровуватися, а також має високу токсичність і гігроскопічність [10, 24].

Хімічний склад окиснювачів, що використовували для проведення дослідів, визначали за стандартною методикою [109]. Результати аналізів подані в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Характеристика та хімічний склад окиснювачів

Характеристика	ЧДАК – окиснювач 1	БДАК – окиснювач 2
Колір	Бурий	Світло-жовтий
Густина при 22 °С, кг/м <sup>3</sup>	1560–1570	1511–1525
В'язкість при 22 °С, мПа·с	1,37	0,86
Температура, °С:		
кипіння	66	86
кристалізації	–49	–43
Тиск насичених парів, кПа	230	58,7
Теплоємність при 37,8 °С, кДж/(кг·К)	1,775	1,771

## Продовження таблиці 2.1

Характеристика	ЧДАК – окиснювач 1	БДАК – окиснювач 2
Хімічний склад		
HNO <sub>3</sub> , %	75	85
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , %	22–23	13–15
H <sub>2</sub> O, %	1–2	2
Інші, %	1	1

Як бачимо з даних, наведених у таблиці 2.1, зразки окиснювачів, що використовувалися для проведення експериментів, відрізнялися за вмістом азотної кислоти та оксидів азоту, а також за тиском насичених парів. Вміст інших компонентів та води перебував майже на однаковому рівні. До категорії «інші компоненти» відносять спеціальні добавки, що уповільнюють корозію металевих ємностей, в яких здебільшого зберігається цей окиснювач. Серед таких антикорозійних добавок часто застосовують фтороводень, йод, сульфатну та ортофосфатну кислоти (дивись таблиці 1.1 та 1.2). У зразках, поданих у роботі, як така добавка наявний йод у кількостях, наведених у таблиці 2.1.

### 2.1.2. Лабораторна установка та порядок проведення експерименту.

Метою експериментів в апараті з мішалкою було визначення кінетичних закономірностей реакції у системі, а також залежність ступеня перетворення оксидів нітрогену, що містяться в окиснювачі, від різних параметрів. Серед параметрів, що істотно здатні впливати на хід реакції, виділили такі: кількість окиснювача, його склад, масова частка карбаміду в розчині, температура, гідродинамічні режими в системі та ін. [110].

Дослідження процесів, пов'язаних із переробленням азотнокислого окиснювача на азотну кислоту, проводили в апараті, наведеному на рис. 2.1.

Процес відбувався в термостатованому апараті з мішалкою в періодичному режимі з використанням експериментальної установки (рис.

2.1). Остання складається із термостата зі скляним циліндричним реактором, в який заливали модельний розчин (водний розчин карбаміду різної концентрації) і додавали мірною піпеткою (3) з дозатором певний об'єм окиснювача.

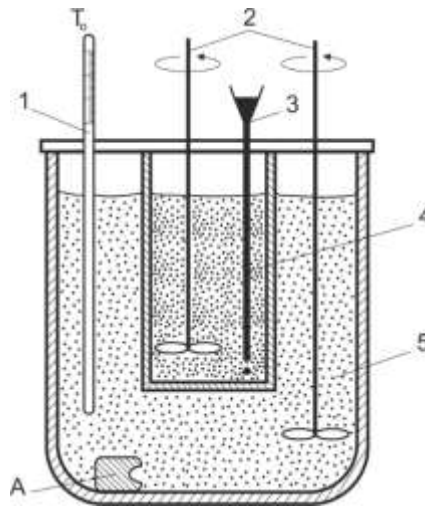


Рисунок 2.1 – Схема експериментальної установки для дослідження процесу абсорбції оксидів нітрогену водними розчинами карбаміду:

- 1 – термометр лабораторний (ТЛ-2 N2...+100);
- 2 – мішалки навісні (RW 20 digital);
- 3 – піпетки лабораторні на 2–5 мл (за ГОСТом 29227-91);
- 4 – циліндричний реактор на 60 мл (К-1-50-29/32);
- 5 – зовнішній циліндр – стакан лабораторний на 250 мл ТС (ГОСТ 25336-82);
- 6 – газовідвідна скляна трубка.

*Порядок проведення експерименту.* У термостаті 5 досягалась і в подальшому підтримувалася постійна робоча температура. Її змінювали для окремих дослідів від 2 до 40 °С. У реактор 4 наливали 50 мл попередньо приготованого розчину карбаміду заданої концентрації. Тоді вмикали мішалки (2), розміщені у внутрішньому реакторі (4) і у зовнішньому циліндрі (5), вали яких оберталися із фіксованою частотою, що встановлювалася за допомогою регулятора. Частоту обертів мішалки змінювали в інтервалі 60–1200 об/хв. Потім за допомогою мірної піпетки (3) з дозатором вводили об'єм окиснювача.

Гази, що виділялися, вловлювалися у спеціальному приймальному, наповненому дистильованою водою. Час реакції фіксували за допомогою секундоміра. За початок реакції вважали момент уведення окиснювача в реактор із розчином карбаміду. Кінець реакції фіксували в момент припинення активного виділення газів. Через деякий час після припинення активного виділення газу процес перемішування зупиняли, проби з внутрішнього реактора для аналізу відбиралися піпеткою.

Всі хімічні реагенти мали категорію «х. ч.» і «ч. д. а». Для досягнення достовірності отриманих результатів кожен експеримент повторювали триразово. Через певні проміжки часу відбирали проби для проведення аналізу.

## **2.2 Методика визначення кінетичних характеристик процесу взаємодії окиснювача з розчином карбаміду**

**2.2.1. Методика визначення порядку реакції.** Для визначення порядку реакції за одним із компонентів окиснювача – тетраоксидом діазоту (ТД)  $N_2O_4$  – використовували метод надлишкових концентрацій, коли концентрацію одного з компонентів брали свідомо надлишковою [111, 112]. У дослідженні було прийнято брати кількість карбаміду в розчині з великим надлишком порівняно з кількістю ТД ( $N_2O_4$ ).

У такому випадку витрачанням надлишкового реагенту в процесі реакції можна знехтувати і вважати його постійним. Тоді кінетичне рівняння реакції буде мати вигляд [113]:

$$w = k' \cdot C_{\text{ТД}}^n, \quad (2.1)$$

де  $C_{\text{ТД}}$  – концентрація компонента меланжу (тетраоксиду діазоту  $N_2O_4$ );

$n$  – порядок реакції за даним компонентом;

$k'$  – змінена константа швидкості, що обчислюється за формулою

$$k' = k \cdot C_{\text{КА}}^n, \quad (2.2)$$

де  $k$  – константа швидкості;

$C_{\text{КА}}$  – концентрація карбаміду.

Логарифмування рівняння (2.1) приводить до рівняння прямої в координатах  $\ln w - \ln C_{\text{ТД}}$ :

$$\ln w = \ln k' + n \cdot \ln C_{\text{ТД}}. \quad (2.3)$$

Тангенс кута нахилу цієї прямої до осі дорівнює порядку реакції за речовиною компонента окиснювача – тетраоксиду діазоту (ТД)  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

За вихідні дані для побудови графіка використовували результати, отримані в ході експериментальних досліджень. Швидкість реакції оцінювали за часом від початку введення окиснювача в розчин карбаміду до припинення активного виділення газової фази. Концентрацію окиснювача визначали кількістю речовини ТД у заданому об'ємі і модельному розчині. Кількість обертів мішалки була сталою – 600 об/хв.

**2.2.2. Методика визначення енергії активації процесу.** Для вивчення залежності швидкості реакції від температури застосовували рівняння Арреніуса, що включає енергію активації та передекспоненціальний множник [114]:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}. \quad (2.4)$$

Після логарифмування рівняння (2.4) отримуємо

$$\ln k = \ln A - E_a/RT. \quad (2.5)$$

Для знаходження енергії активації і передекспоненціального множника будували графік залежності в координатах  $\ln k - 1/T$ . Графік являє собою пряму



лінію, тангенс кута нахилу якої дорівнює  $E_a/R$ . При постійних концентраціях реагентів константа швидкості та швидкість реакції прямо пропорційні одна одній  $\ln k = \ln w$  [115]. Отже, енергію активації хімічної реакції можна визначити графічно із залежності  $\ln w$  від  $1/T$ .

Вимірювання швидкості реакції при зміні температури проводили при взаємодії окиснювача об'ємом 2 мл із 50 мл 5 % розчину карбаміду при встановленій температурі термостата. Температуру змінювали в інтервалі від 276 до 298 К.

### **2.3 Методика визначення впливу масової частки карбаміду в розчині на процес перетворення газів у реакторі**

Для визначення впливу концентрації розчину карбаміду на процес абсорбції газів у реакторі (рис. 2.1) виконували такі дії. Температуру в установці підтримували в межах 0–2 °С, частота обертів мішалки – 600 об/хв. Готували модельні водні розчини карбаміду з масовою часткою  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  від 2 до 10 %. Процес проводили в апараті, наведеному на рис. 2.1, відповідно до методики, описаної в 2.1.2. Оцінку ступеня поглинання компонентів окиснювача розчином карбаміду здійснювали шляхом визначення загальної кислотності одержаного розчину та вимірюванням об'ємів газів, що виділялися під час реакції (3.1) [116, 117].

**2.3.1. Приготування та характеристика модельних розчинів карбаміду.** Для приготування розчину карбаміду використовували карбамід за ГОСТом 2081-2010, фізико-хімічні характеристики наведені в таблиці 2.2.

Підготовка розчину карбаміду. Для проведення дослідів на визначення механізму реакцій у системі «азотнокислий окиснювач – розчин карбаміду» готували розчини з масовою часткою карбаміду від 1 до 9 %. Для цього брали наважки карбаміду з точністю 0,01 г на аналітичних терезах марки ВЛР, які розчиняли у відповідній масі води.

Таблиця 2.2 – Характеристика карбаміду

Складова речовина	Масова частка, %
Нітроген у перерахунку на суху речовину	Не менше 46,3
Біурет	Не більше 0,6
Вільний амоніак для карбаміду:	
кристалічного	Не більше 0,01
прилірованого	Не більше 0,02
Вода:	
метод висушування	Не більше 0,3
метод Фішера	Не більше 0,6

**2.3.2. Методи аналізу для оцінки ефективності процесу поглинання газів у реакторі та визначення вмісту нітратної кислоти в одержаному розчині.** Ефективність процесу поглинання газів у реакторі розчином карбаміду встановлюють за збільшенням концентрації азотної кислоти в розчині реактора. Якщо поглинання газів, що містять окиснювач, відбувається в реакторі ефективно, то це приводить до збільшення як загальної, так і активної кислотності. З цією метою необхідно встановити точну концентрацію кислоти в реакторі після закінчення процесу.

Для визначення вмісту нітратної кислоти в одержаному розчині використовували об'ємний та потенціометричний методи аналізу [118–120]. Визначали нормальну (еквівалентну) концентрацію кислоти в утвореному розчині. Як титрант (вторинний стандарт) використовували 0,1 Н розчин натрію гідроксиду, приготовлений із стандарт-титру. Титрування проводили за наявності індикатора метилового оранжевого ( $pT = 4$ ) до утворення стійкого, не зникаючого забарвлення жовтого кольору. Цей метод дозволяє визначити загальний вміст нітратної кислоти в одержаному розчині – загальну кислотність.

Потенціометричний метод визначення вимагає використання спеціального приладу – рН-метра і ґрунтується на вимірюванні ЕДС електродної системи, що складається з індикаторного електрода та електрода порівняння [121]. Даний метод може бути корисним при визначенні активності іонів  $H^+$  в розчині, що містить нітратну кислоту після реакції. Для визначення активної кислотності в реакторі після проведення досліду використовували рН-метр рН-150МИ, призначений для вимірювання значень рН у водних розчинах.

Такий вибір методів аналізу обумовлений поставленими в дисертаційній роботі метою та завданнями досліджень. Активна кислотність розчину показує концентрацію іонів  $H^+$  у розчині і не враховує іонів  $H^+$ , що зв'язані або асоційовані в певних сполуках. У такому випадку кислотність активна, визначена за рН-метром, і кислотність загальна, визначена титриметричними методами, часто не збігаються. Цей факт дає можливість зрозуміти, наскільки зв'язані іони нітратної кислоти в розчині та яке співвідношення між активною та загальною кислотністю характеризує повноту процесу адсорбції.

За умови титрування вміст нітратної кислоти обчислювали за формулою (2.6) [122]:

$$C_{Nк} = \frac{C_{Nл} \cdot V_{л}}{V_{к}}, \quad (2.6)$$

де  $V_{к}$  – об'єм розчину, взятого на аналіз, мл;

$V_{л}$  – об'єм розчину лугу, витраченого на титрування, мл;

$C_{Nл}$  – нормальність лугу;

$C_{Nк}$  – нормальність кислоти.

Всі результати експериментальних досліджень наведені в розділі 3.

## 2.4 Методика визначення оптимальних умов проведення процесу взаємодії

Для визначення впливу способу подавання окиснювача в реакційну зону процес досліджували з використанням експериментальної установки, описаної у 2.1.2 (рис. 2.1). При цьому подавання в систему окиснювача проводили мірною піпеткою з дозатором над розчином карбаміду. Результати аналізували відповідно до методик, описаних у 2.3.2.

Дослід змінювали, і процес уведення окиснювача в реактор здійснювали таким чином, щоб піпетка занурювалася на деяку глибину в розчин карбаміду. Введення меланжу відбувалося під невеликим тиском при постійному перемішуванні розчину. Усі наступні операції здійснювали у повній відповідності з вищеописаною в 2.3.2 методикою.

Вивчення впливу температури на швидкість і особливості проходження процесу взаємодії окиснювача з розчином карбаміду проводили з використанням методики, описаної в 2.1.2. При цьому процес уведення окиснювача в реактор здійснювали мірною піпеткою при її зануренні на деяку глибину в розчин карбаміду. Всі наступні операції здійснювали у повній відповідності з вищеописаною у 2.3.2 методикою. Температуру підтримували за допомогою термостата, починаючи з 0 до 25 °C із кроком 5 °C. Концентрація розчину карбаміду в усіх дослідях даної серії змінювалася від 1 до 5 %. Оцінку повноти проходження процесу в реакторі здійснювали відповідно до методики 2.3.2.

Експерименти проводили з використанням описаної в 2.1.2 методики, при цьому термостатований реактор місткістю 100 см<sup>3</sup> наповнювали модельним розчином об'ємом  $V = 50 \text{ см}^3$  із масовою часткою карбаміду 1–5 %. Окиснювач у реакційний розчин подавався зануренням піпетки на певну глибину.

Кількість обертів мішалки становила:

а) 60 об/хв;

б) 600 об/хв;

в) 1200 об/хв.

Оцінку повноти проходження процесу в реакторі давали відповідно до методики у 2.1.2.

## 2.5 Методика визначення термодинамічних характеристик процесу

**2.5.1. Теоретичний аналіз термодинамічних особливостей процесів у системі «окиснювач – розчин карбаміду».** Для розрахунку теплових ефектів реакцій, що ймовірно відбуваються у системі, а також для визначення можливості та напрямків їх проходження при зміні температури використовували термодинамічні характеристики речовин, наведених у літературі [123, 124], а саме:  $\Delta H^{\circ}_{\text{утв}}$ , кДж/моль;  $S^{\circ}_{298}$ , Дж/(К·моль);  $\Delta G^{\circ}_{\text{утв}}$ , кДж/моль;  $C^{\circ}_p$ , Дж/(К·моль).

Розрахунки проводили за стандартними методиками, в основу яких покладені закон Гесса та залежність Кірхгофа [125]. Відповідно до цих методик визначення теплового ефекту реакції зміни ентропії та енергії Гіббса проводили за рівняннями (2.7–2.11) в інтервалі температур 238–398К.

$$\Delta H^{\circ}_{\text{х.р}} = \sum \Delta H_{\text{продуктів}} - \sum \Delta H_{\text{вихідних речовин}}, \quad (2.7)$$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{х.р}} = \sum S_{\text{продуктів}} - \sum S_{\text{вихідних речовин}}, \quad (2.8)$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT, \quad (2.9)$$

$$S_T = \Delta S^{\circ}_{298} + \Delta C_T \ln \frac{T}{298}, \quad (2.10)$$

$$\Delta G_T = \Delta H_T + T \cdot \Delta S_T. \quad (2.11)$$

Наведені термодинамічні функції дозволяють виявити температурну залежність теплового ефекту реакцій та роботи, що здійснюється під час проходження процесу.

На основі проведених розрахунків та одержаних значень теплових ефектів реакцій, що прогножуються у системі, розраховані зміни ентропії, теплоємності та ізобарно-ізотермічного потенціалу як за стандартних умов, так і в інтервалі температур 238–398 К.

**2.5.2. Порядок визначення експериментального сумарного теплового ефекту реакцій, що відбуваються в системі «окиснювач – розчин карбаміду».** Для визначення теплового ефекту хімічної реакції, використовувався рідинний калориметр, принцип дії якого ґрунтується на вимірюванні температури за певний період часу. Калориметр працює в адіабатичному режимі і належить до калориметрів із реакційною установкою для вимірювання теплоти хімічної реакції. Методика для виконання вимірювань є стандартною і передбачає: калібрування калориметра для визначення сталої теплоємності калориметра  $C$  і побудови графіка залежності зміни температури від часу.

Визначення теплоємності калориметра було проведено відповідно до методики знаходження теплоти розчинення відомих речовин за формулою

$$\Delta Q = C \cdot \Delta T, \quad (2.12)$$

де  $\Delta Q$  – теплота виділена або поглинута системою;

$C$  – теплоємність калориметра;

$\Delta T$  – зміна температури реакційного середовища.

Із цією метою обрали екзотермічну реакцію розчинення гідроксиду натрію у воді. Для цього була взята наважка гідроксиду натрію NaOH із точністю 0,01 г на аналітичних терезах марки ВЛР масою 14 г і розчинена в калориметричній речовині. Для найбільш точного калібрування калориметра такою речовиною обрана дистильована вода масою 0,3 кг із початковою температурою  $T_0 = 18$  °С. Із довідкових даних відома теплота розчинення даної кількості речовини – натрій гідроксиду:

$$\nu(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} = \frac{14 \text{ г}}{40 \text{ г/моль}} = 0,35 \text{ моль} . \quad (2.13)$$

Молярна концентрація утвореного розчину становить

$$C_m(\text{NaOH}) = \frac{\nu(\text{NaOH})}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,35 \text{ моль}}{0,3 \text{ кг}} = 1,17 \text{ моль} . \quad (2.14)$$

Із довідкових даних теплота розчинення 1 моль NaOH у масі води, що відповідає умові експерименту, дорівнює 42,7 кДж / моль.

Теплота розчинення 0,35 моль NaOH становить

$$Q = -\Delta H_m(\text{NaOH}) \cdot \nu(\text{NaOH}) = 42,7(\text{кДж} / \text{моль}) \cdot 0,35(\text{моль}) = 15(\text{кДж}) \quad (2.15)$$

Температуру заміряли після повного розчинення наважки натрію. Середнє значення температури впродовж часу становило 26 °С.

За формулою (2.12) теплоємність калориметра становить

$$\Delta Q = C\Delta T \Rightarrow C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{15}{26-18} = 1,875 \text{ кДж} / \text{К} . \quad (2.16)$$

## **2.6 Методика обробки результатів експериментальних досліджень та оцінка похибок вимірювань**

При вимірюванні фізичних величин використовувалися прилади:

- терези аналітичні AS 220/X;
- вимірювання рН – іономір рХ-150;
- вимірювання оптичної густини розчинів – фотоелектроколориметр КФК-2;
- газоаналізатор на вміст оксидів азоту у газах, що виділяються під час реакції.

Математичну обробку результатів експериментів проводили за такою схемою [126–131]:

- визначали середнє арифметичне функції відгуку  $\bar{X}$ :

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum X_i; \quad (2.17)$$

- визначали одиничне відхилення  $\Delta X_i$ :

$$\Delta X_i = X_i - \bar{X}; \quad (2.18)$$

- перевіряли відповідність отриманих відхилень умові  $\sum \Delta X_i = 0$ ;

- вираховували квадрати відхилень  $(\Delta X_i)^2$ ;

- розраховували середню квадратичну помилку  $S_n$  за формулою

$$S_n = \sqrt{\sum (\Delta X_i)^2 / (n-1)}; \quad (2.19)$$

- виявляли та виключали похибки;

- знаходили середньоквадратичну помилку середнього  $S_{\bar{X}}$ :

$$S_{\bar{X}} = \frac{S_n}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum (\Delta X_i)^2}{n(n-1)}}; \quad (2.20)$$

- задавали значення надійності  $\alpha = 0,95$ ;

- знаходили з таблиць коефіцієнт Стьюдента  $t_\alpha^n$  для заданих  $n$  та  $\alpha$ ;

- похибку результатів вимірювання  $\Delta X$  знаходили за залежністю:

$$\Delta X = E_\alpha = t_\alpha^n S_{\bar{X}}; \quad (2.21)$$

- визначали відносну похибку  $E_x$ :

$$E_x = \frac{\Delta X}{\bar{X}} 100\%; \quad (2.22)$$

- за обробленими результатами будували криві, для яких установлювали емпіричні формули;

- математичну обробку графічних даних проводили застосовуючи апроксимацію функції.



## **Висновки до розділу 2**

Обґрунтований вибір предмета досліджень – закономірності процесів взаємодії токсичних газів, що входять до складу окиснювачів ракетного палива, з водними розчинами карбаміду.

Розроблені загальна методика проведення експерименту відповідно до обраного напрямку досліджень, а також експериментальна установка для його реалізації.

Визначені параметри, здатні істотно впливати на хід реакції взаємодії оксидів азоту з водними розчинами карбаміду. Описані методики дослідження кінетичних, гідродинамічних та термодинамічних закономірностей процесу.

Наведена методика обробки результатів експериментальних досліджень з урахуванням похибок вимірювань.

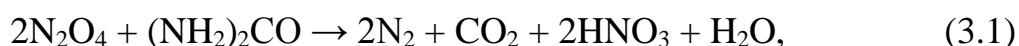
### РОЗДІЛ 3

## ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ПРИ ВЗАЄМОДІЇ НІТРОЗНИХ ГАЗІВ ОКИСНЮВАЧА З РОЗЧИНОМ КАРБАМІДУ

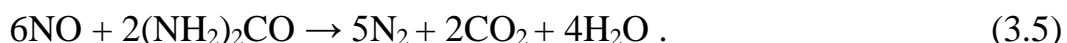
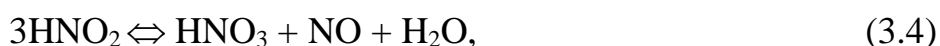
### 3.1 Визначення кінетичних характеристик процесу взаємодії окиснювача з розчином карбаміду

**3.1.1. Встановлення порядку реакції взаємодії окиснювача з розчином карбаміду.** Реакції за участі азотної кислоти та її оксидів – це багатостадійний гетерогенний процес, ускладнений можливістю паралельного перебігу декількох реакцій, тому швидкість може лімітуватися як кінетичним, так і дифузійним чинником. Експериментально доведено, що характер лімітуючої стадії залежить від концентрації вихідних сполук (кислоти і оксидів), температури, тиску, гідродинамічних умов. Перелічені аргументи посилюють необхідність вивчення кінетичних характеристик процесу, а саме встановлення порядку реакції, енергії активації тощо.

У спрощеному вигляді досліджуваний процес може бути описаний загальними рівняннями реакції [108]:



Разом із тим, наявність у системі окиснювача  $\text{NO}_2$  не виключає імовірності паралельного перебігу у водному середовищі реакцій [132]:



У цьому розділі наведені результати досліджень, які проводили згідно з методиками, описаними в 2.2. Для знаходження порядку реакції досліди проводили на експериментальній установці, описаній у 2.1.2. Швидкість реакції оцінювали за часом від початку введення окиснювача в розчин карбаміду до припинення активного виділення газової фази. Концентрація окиснювача визначалася кількістю речовини тетраоксид діазоту (ТД)  $N_2O_4$  у заданому об'ємі модельного розчину. Об'єм модельного розчину становив 50 мл, а масова частка карбаміду в розчині становила 5 %. У перерахунку на кількість речовини карбаміду в розчині це становить 0,083 моль  $(NH_2)_2CO$ . Об'єм окиснювача, що вводився у розчин карбаміду, та кількість моль ТД в ньому, а також дані щодо тривалості проходження реакції зазначені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Результати експериментальних досліджень залежності швидкості реакції від концентрації ТД ( $N_2O_4$ )

$V(N_2O_4)$ , мл	$\nu N_2O_4$ , моль	$V$ 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

За даними, наведеними в таблиці 3.1, для визначення порядку реакції будували графік залежності  $\ln(W) - \ln C(N_2O_4)$  (рис. 3.1).

За тангенсом кута нахилу одержаної прямої (графік у координатах  $\ln W - \ln C_{ТД}$ , рис. 3.1) і по лінії тренда був визначений порядок реакції за тетраоксидом діазоту  $N_2O_4$ , який дорівнює  $n = 1,68$ . Тоді кінетичне рівняння реакції набирає вигляду  $w = k' \cdot C_{ТД}^{1,68}$ .

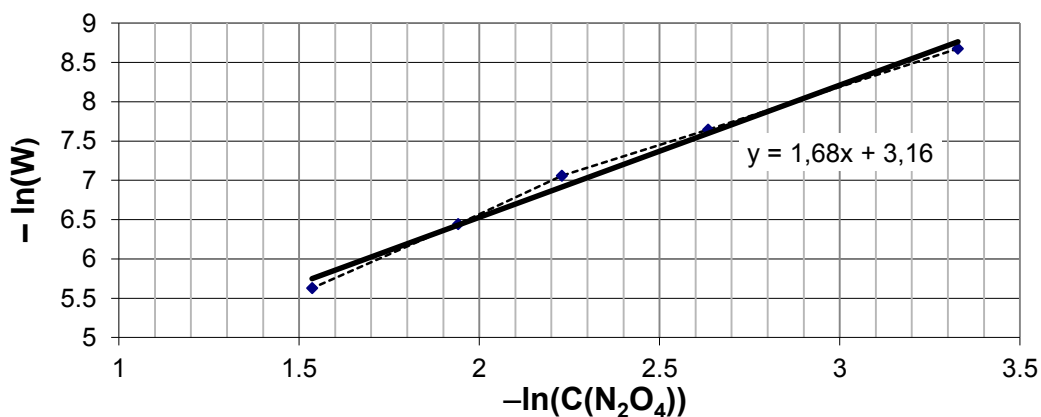


Рисунок 3.1 – Графік для визначення порядку реакції

Дробове значення порядку реакції підтверджує, що взаємодія між розчином карбаміду і тетраоксидом діазоту  $N_2O_4$  проходить за складним механізмом, який передбачає ряд послідовних стадій і паралельних процесів [133].

Визначений кінетичний порядок реакції дозволить не лише зрозуміти механізм процесу взаємодії, але й дасть можливість оцінити швидкість процесу при зміні концентрацій компонентів окиснювача. Цей момент є необхідним для проектування та розроблення технології утилізації і перероблення азотнокислих окиснювачів, особливо в умовах використання різних модифікацій цього продукту.

**3.1.2. Визначення енергії активації процесу.** Найважливішим параметром, від якого залежить істинна константа швидкості хімічної реакції, є температура. Швидкості переважної більшості реакцій у міру підвищення температури зростають. Для визначення температурної залежності швидкості реакції в системі «окиснювач – розчин карбаміду» застосовували рівняння Арреніуса та методику, описану в 2.2.2 [113, 114]. За результатами експериментальних досліджень одержані дані зміни швидкості реакції при зміні температури в інтервалі від 276 до 298 К. Вимірювання швидкості реакції при зміні температури проводили при взаємодії окиснювача об'ємом 2 мл, що

містив 0,0072 моль тетраоксиду діазоту  $N_2O_4$  з 50 мл 5 % розчину карбаміду при встановленій температурі термостата. Кількість обертів мішалки – 600 об/хв. Швидкість реакції оцінювали тим самим способом, що й для визначення порядку реакції, а саме за часом від початку введення окиснювача в розчин карбаміду до припинення активного виділення газової фази. Дані наведені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Результати експериментальних досліджень залежності швидкості реакції від температури

Температура термостата, К	$1000/T, K^{-1}$	Час реакції, с	$V_{\text{окиснювача}}, \text{МЛ}$
276	3,62	120	2
278	3,60	90	2
283	3,53	65	2
288	3,47	40	2
293	3,41	30	2
298	3,36	20	2

За результатами, поданими в таблиці 3.2, для визначення енергії активації процесу будували графік залежності  $\ln k - 1/T$ , де  $k$  – константа швидкості реакції, величина, що при сталих концентраціях відповідає швидкості реакції (рис. 3.2).

За графіком і лінією тренда на рис. 3.2 були визначені енергія активації реакції  $E_A$ , а також передекспоненціальний множник  $A$  у рівнянні Арреніуса, який характеризує як загальне число зіткнень, так і стеричні ефекти, що враховують взаємну орієнтацію при взаємодії складних активних молекул:

$$E_A = 12,12 \cdot 8,31 = 100,1 \text{ кДж/моль}, \quad (3.6)$$

$$A = e^{38,5} = 5,25 \cdot 10^{16}. \quad (3.7)$$

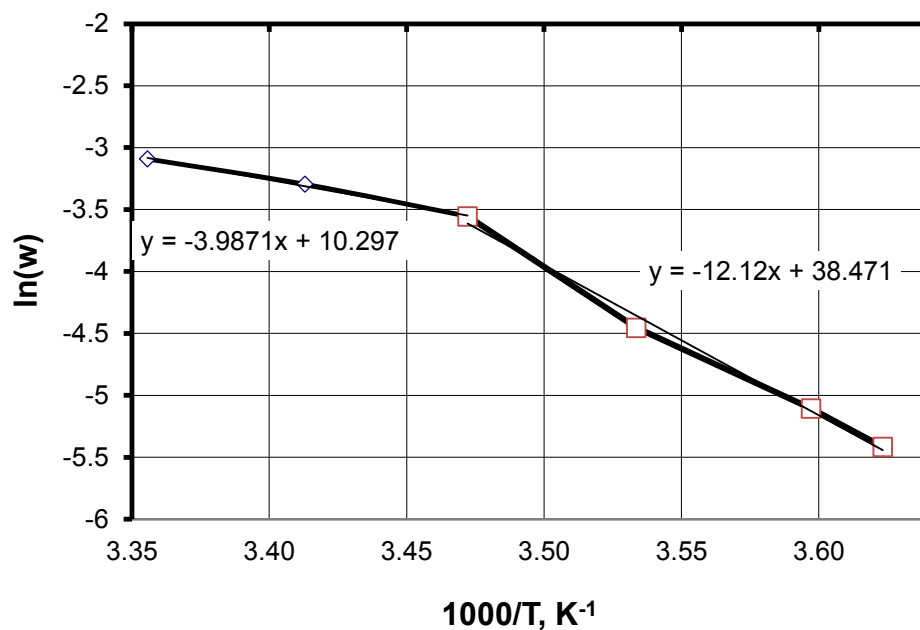


Рисунок 3.2 – Графік для визначення енергії активації хімічної реакції

Отримані значення енергії активації й коефіцієнта  $A$  в рівнянні Арреніуса свідчать про те, що цей процес проходить досить активно вже за кімнатної температури [134].

Величина енергії активації показує, що взаємодія між тетраоксидом діазоту  $N_2O_4$  і карбамідом належить до реакцій, які проходять достатньо швидко при звичайних температурах, оскільки енергія активації не перевищує  $100 \text{ кДж/моль}\cdot\text{К}$ . Перегин на графіку в інтервалі температур  $288\text{--}293 \text{ К}$  свідчить про те, що при низьких температурах лімітуючою стадією є безпосередньо хімічна взаємодія, а при підвищенні температури – дифузійні процеси в розчині.

Проведені дослідження дозволяють зробити висновки щодо взаємодії в системі «окиснювач – розчин карбаміду»:

- процес взаємодії складається з декількох паралельних і стадійних реакцій, про що свідчить дробовий порядок реакції. Його числове значення, одержане в ході експерименту, дозволяє прогнозувати залежність швидкості

реакції в системі від концентрацій компонентів при подальшому розробленні технологій утилізації та перероблення компонентів окиснювача;

- розраховане значення енергії активації, що дозволило оцінити вплив температури на характер проходження реакцій в системі, свідчить про можливість її проходження на всьому інтервалі досліджуваних температур. Крім того, одержане значення енергії активації дає можливість розрахувати швидкість процесу при різних температурах, що є необхідною умовою розроблення нових технологій.

### **3.2 Дослідження впливу режимних параметрів на процес абсорбції в реакторі, що містить азотнокислий окиснювач та розчин карбаміду**

Відповідно до методики, викладеної в 2.2, проводилося дослідження процесу абсорбції нітрозних газів, що містить окиснювач, розчином карбаміду в експериментальній установці, описаній у 2.1.2. Метою досліджень було встановлення впливу режимних параметрів процесу (початкової концентрації карбаміду, способу введення окиснювача в розчин, температури, гідродинамічного режиму в апараті) на процес абсорбції газів із метою їх перетворення на нітратну кислоту. Постійним для всіх експериментів був вибір матеріалу досліджень – азотнокислого окиснювача меланжу (IRFNA – інгібірована червона азотна кислота, що димить) складу (%):  $\text{HNO}_3$  – 75;  $\text{N}_2\text{O}_4$  – 22;  $\text{H}_2\text{O}$  – 2; інші домішки – 1–2). Нижче наводяться дані, які описують вплив на процес абсорбції  $\text{N}_2\text{O}_4$  та інших нітрозних газів, що утворюються під час реакції, кожного із цих параметрів.

**3.2.1. Вплив концентрації розчину карбаміду в реакторі на процес перетворення компонентів окиснювача в кислоту.** Для встановлення впливу концентрації розчину карбаміду (КА) на процес перетворення  $\text{N}_2\text{O}_4$  на кислоту досліджуване середовище термостатувалося для температури 0 °С. Розчин карбаміду готували відповідно до методики, наведеної у 2.3.1. Масова

частка карбаміду в розчині становила (%) від 3 до 9, дослід проводили відповідно до методики, описаної у 2.1.2, 2.2.2, 2.3. Об'єм окиснювача, що вводили до розчину карбаміду, залишався сталим і дорівнював 2 мл, він містив (моль)  $v(\text{HNO}_3) = 0,0357$ ,  $v(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,007174$ .

Після проведення дослідів проби з реактора аналізували на загальну та активну кислотність одержаного продукту (концентрація іонів  $\text{H}^+$ ). Оцінку ступеня перетворення  $\text{N}_2\text{O}_4$  на кислоту внаслідок контакту з розчином карбаміду здійснювали шляхом визначення загальної кислотності одержаного розчину за формулою для розрахунку (3.8). У цій формулі загальна кислотність утвореного продукту  $C'_K$  складається з кислотності кислоти, що входить до складу окиснювача  $C_K^0$ , і кислоти, утвореної з  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Враховуючи, що мольне співвідношення  $\text{N}_2\text{O}_4$  до кислоти, яка з нього утворюється, за рівнянням процесу (3.1) дорівнює 1:1, формула (3.8) має вигляд

$$\eta_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{(C'_K - C_K^0) \cdot V_{\text{розч}}}{V_{\text{N}_2\text{O}_4}^0}, \quad (3.8)$$

де  $C'_K$  – загальна кислотність розчину після процесу, моль/л;

$C_K^0$  – кислотність розчину, обумовлена введенням кислоти, моль/л;

$V_{\text{N}_2\text{O}_4}^0$  – вихідна кількість  $\text{N}_2\text{O}_4$ , в об'ємі окиснювача, моль;

$\eta_{\text{N}_2\text{O}_4}$  – ступінь перетворення  $\text{N}_2\text{O}_4$  в кислоту.

Результати досліджень наведені в таблиці 3.3 та на рис. 3.3 і 3.4.

Дослідження (табл. 3.3) показали, що концентрація розчину карбаміду незначно впливає на ступінь перетворення нітрозних газів ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) на кислоту. З графіка, поданого на рис. 3.3, випливає, що в інтервалі досліджуваних концентрацій розчину карбаміду ступінь перетворення в реакторі коливався в межах 0,5–0,7 (50–70 %).



Таблиця 3.3 – Показники перетворення нітрозних газів у кислоту в системі «розчин карбаміду – азотнокислий окиснювач»

Вихідна речовина		Характеристика продукту		
Масова частка КА	Кількість $N_2O_4$ , моль	Активна кислотність, моль/л	Загальна кислотність, моль/л	Ступінь перетворення $N_2O_4$ на кислоту $\eta$
3	0,00717	0,758	0,77	0,603
4	0,00717	0,676	0,774	0,632
5	0,00717	0,645	0,78	0,675
6	0,00717	0,575	0,775	0,639
7	0,00717	0,537	0,77	0,603
8	0,00717	0,513	0,77	0,603
9	0,00717	0,468	0,76	0,530

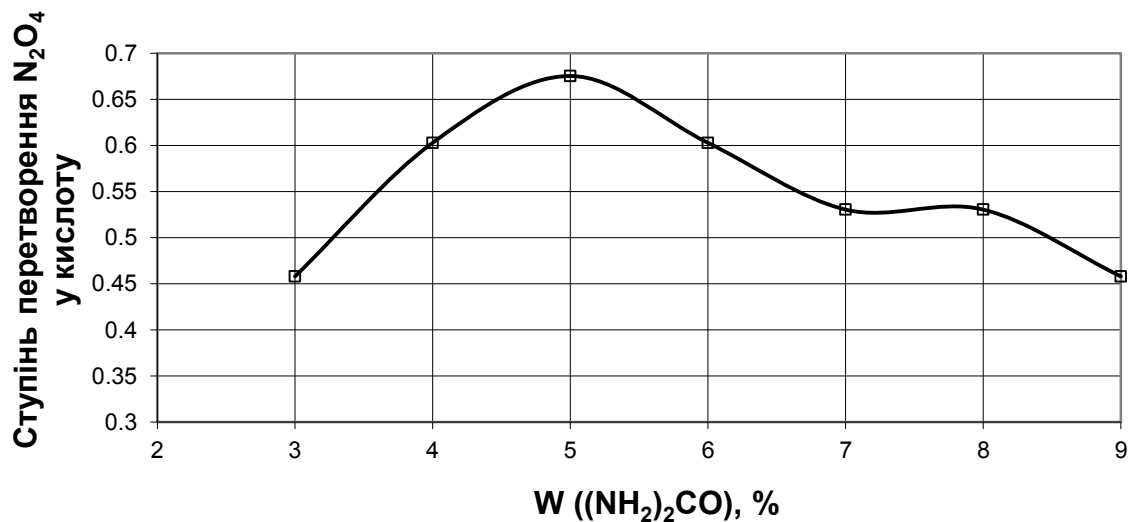


Рисунок 3.3 – Залежність ступеня перетворення  $N_2O_4$  на кислоту від масової частки карбаміду в розчині

При цьому найбільший ступінь досягався при концентраціях розчину карбаміду 5–6 %. При подальшому збільшенні концентрації розчину

карбаміду загальна кислотність розчину зменшувалася, що відповідало незначному погіршенню процесу перетворення  $N_2O_4$  на кислоту, і коливалася в межах 0,755–0,785 моль/л (рис. 3.4).

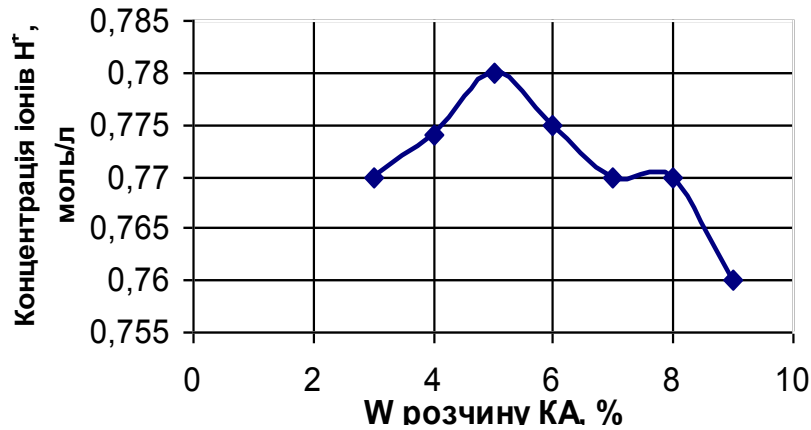


Рисунок 3.4 – Залежність загальної кислотності утвореного розчину від масової частки карбаміду в розчині

Як показали дослідження, активна кислотність одержаного розчину також змінювалася при зміні концентрації карбаміду. На рис. 3.5 відображена графічна залежність, що характеризує зменшення активності іонів  $H^+$  із збільшенням концентрації КА.

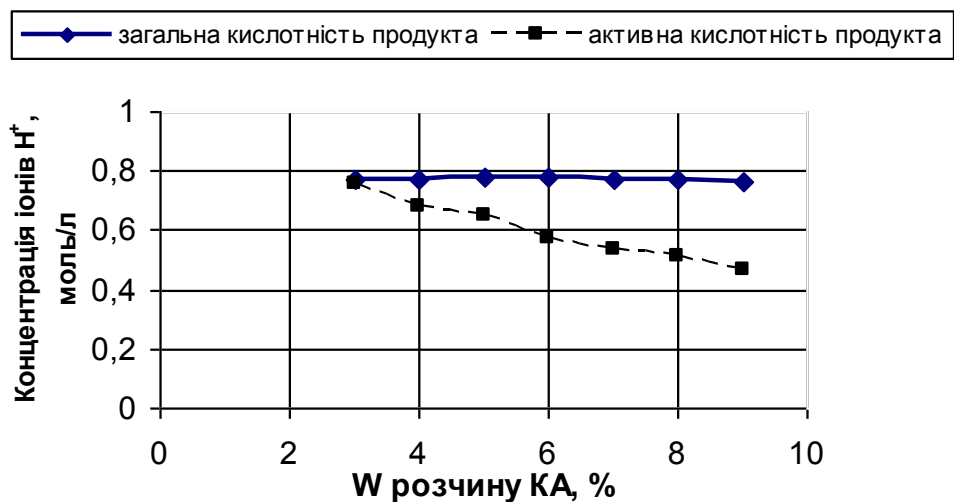


Рисунок 3.5 – Залежність активності іонів  $H^+$  від масової частки карбаміду в розчині

Зміна активної кислотності утвореного розчину коливалася в межах від 0,8 до 0,4 моль/л, що значно відрізнялося від коливань загальної кислотності.

Активна кислотність розчину показує концентрацію іонів  $H^+$  в розчині і не враховує іонів  $H^+$ , зв'язаних, або асоційованих в певних сполуках. У такому випадку кислотність активна, визначена за рН-метром, і кислотність загальна, визначена титриметричними методами, часто не збігаються. У дослідженнях розбіжність цих видів кислотностей розчину обумовлена тим, що певна кількість кислоти зв'язується в комплекс з карбамідом з утворенням малорозчинної сполуки – нітрату карбаміду  $2CO(NH_3)_2 \cdot 2NO_3$  – і не проявляє себе активно. На підставі проведених розрахунків було визначено, який відсоток карбаміду задіяний в утворенні комплексу з кислотою, а який може досить активно взаємодіяти з нітрозними газами з утворенням продуктів реакції.

Таблиця 3.4 – Вплив масової частки карбаміду у вихідному розчині на процес зв'язування іонів  $H^+$  у комплексі нітрат карбаміду

Масова частка КА в розчині, %	Концентрація зв'язаного карбаміду, моль/л	Масова частка зв'язаного карбаміду
3	0,000571	0,01
4	0,004896	0,07
5	0,006717	0,08
6	0,009978	0,09
7	0,011648	0,09
8	0,012857	0,1
9	0,014613	0,1

Як бачимо з таблиці 3.4, при збільшенні масової частки карбаміду у розчині майже в 10 разів збільшується частка молекул  $CO(NH_2)_2$ , зв'язаних з

нітратною кислотою у малорозчинний комплекс. Це призводить до певного погіршення процесу хімічного перетворення токсичних газів на кислоту, зменшує вихід продукту реакції і не дозволяє повною мірою перетворювати NO на  $N_2$  і  $CO_2$  відповідно до рівняння реакції (3.2).

**3.2.2. Визначення оптимального способу введення окиснювача в розчин карбаміду.** Реакції, що проходять за участі азотної кислоти та її оксидів, які входять до складу окиснювача, залежать не лише від концентрацій компонентів і температури, а й від гідродинамічних умов, що створюються в гетерогенній системі при перемішуванні. Гідродинамічні характеристики руху потоків в апараті з перемішувальним пристроєм істотно впливають на час реакції окиснення та ефективність її перебігу. Правильно підібрана частота обертання вала перемішуючого пристрою забезпечить максимальну продуктивність апарату. При цьому газовміст, що встановився у системі «окиснювач – розчин карбаміду», буде відповідати мінімальному часу реакції та максимальній її ефективності [135].

З метою визначення оптимальних параметрів проведення процесу, розглядали два способи подачі окиснювача в реакційну суміш. В одному випадку окиснювач подавали в реактор за допомогою мірної піпетки з дозатором над розчином карбаміду, а в іншому – піпетку занурювали на деяку глибину в розчин карбаміду (табл. 3.5).

В обох способах уведення меланжу відбувалося при постійному перемішуванні розчину, а оцінку ступеня перетворення  $N_2O_4$  на кислоту здійснювали за формулою (3.8). Масова частка карбаміду в розчині становила (%) 3–9. Об'єм окиснювача залишали сталим – 2 мл, що містив 0,00717 моль  $N_2O_4$ .

Таблиця 3.5 – Порівняльна характеристика двох способів введення окиснювача в об'єм реактора

Масова частка КА	Спосіб 1 Поверхнєве введення окиснювача		Спосіб 2 Глибинне введення окиснювача	
	Загальна кислотність, моль/л	Ступінь перетворення $N_2O_4$ на кислоту $\eta$	Загальна кислотність, моль/л	Ступінь перетворення $N_2O_4$ на кислоту $\eta$
3	0,77	0,603	0,77	0,603
4	0,77	0,646	0,774	0,632
5	0,78	0,675	0,78	0,675
6	0,77	0,603	0,775	0,639
7	0,76	0,530	0,77	0,603
8	0,73	0,313	0,77	0,603
9	0,73	0,313	0,76	0,530

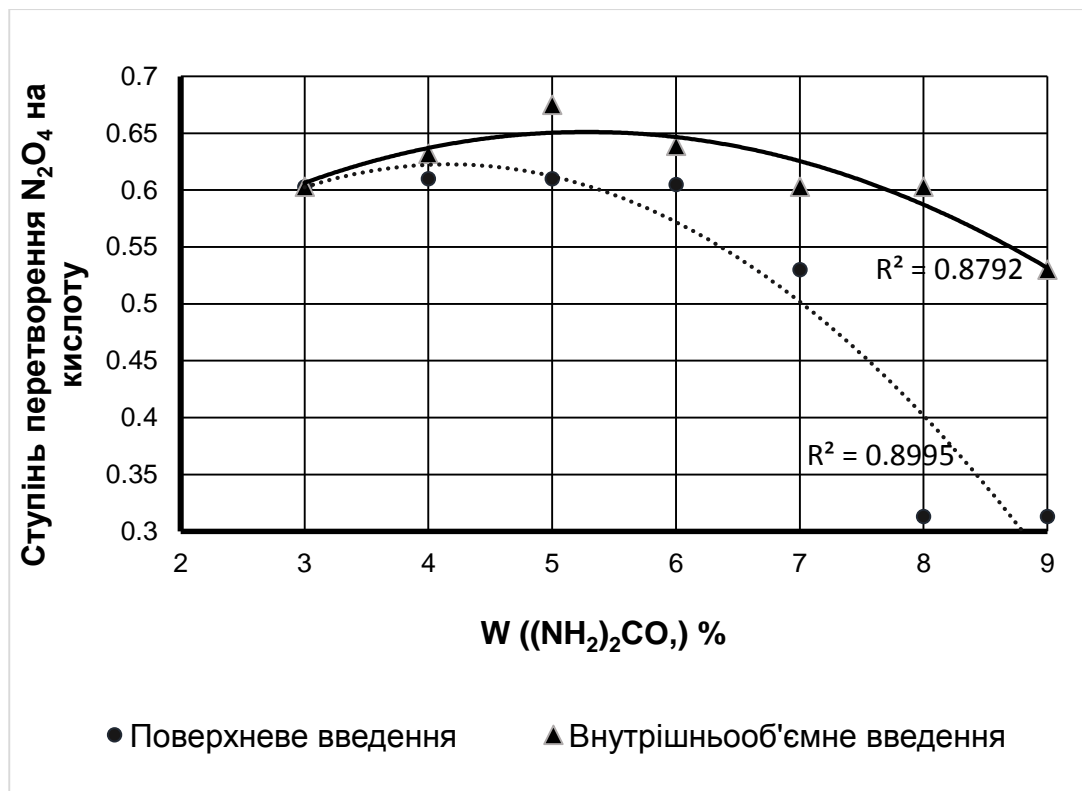


Рисунок 3.6 – Залежність ступеня перетворення  $N_2O_4$  на кислоту від способу введення окиснювача в розчин карбаміду та масової частки карбаміду в розчині

На рис. 3.6 наведений графік, який наочно показує, що введення окиснювача у реакційний розчин поверхневим способом призводить до зменшення виходу продукту реакції – нітратної кислоти.

Аналіз даних, поданих у таблиці 3.5 та на рис. 3.6, свідчить про незначну залежність ступеня перетворення  $N_2O_4$  на кислоту від способу подавання окиснювача в розчин карбаміду. Особливо це стосується дослідів, де використовували розчин карбаміду 3–5%. Як у випадку поверхневого способу введення (спосіб 1), так і при додаванні окиснювача при зануренні до розчину (спосіб 2) показники мають однакові значення ступеня перетворення і загальної кислотності. При збільшенні вмісту карбаміду у вихідному розчині під час введення окиснювача способом 1 спостерігається зменшення ступеня перетворення майже на 20 %. Крім того, швидкість реакції, що визначалася часом від початку введення окиснювача до припинення виділення газів відрізнялася і становила: для способу 1 – 120–180 с, а для способу 2 – 60–90 с.

Спосіб введення окиснювача в реактор впливає на швидкість проходження реакції. При введенні окиснювача способом 2 швидкість реакції збільшується майже у 2 рази і покращується ступінь перетворення компонентів окиснювача на кислоту.

**3.2.3. Визначення впливу температури на процес перетворення нітрозних газів у реакторі.** Вивчення впливу температури на швидкість і особливості перебігу процесу взаємодії окиснювача з розчином карбаміду проводили з використанням описаної в 2.1.2 та 2.4 методики. Концентрація розчину карбаміду в усіх дослідах цієї серії залишалася постійною – 5 %, а об'єм окиснювача – 2 мл (вміст  $N_2O_4$  становить 0,00717 моль). При цьому введення окиснювача здійснювали способом 2 (зануренням піпетки у розчин карбаміду).

Аналіз, одержаних під час проведення експерименту даних, наведених у таблиці 3.6, свідчить про залежність ступеня перетворення  $N_2O_4$  від температури проведення процесу. При цьому спостерігається певний мінімум

ступеня перетворення компонентів окиснювача на кислоту при температурі 278 К. Це пояснюється тим, що при даній температурі в системі спостерігається найбільше зростання теплового ефекту реакції (загальна температура термостата збільшилася на 3 К).

Погіршуються дифузійні процеси, пов'язані з взаємодією газів, і, як наслідок, зменшується вихід продукту реакції – утворення нітратної кислоти.

Таблиця 3.6 – Вплив температури на процес перетворення у реакторі

$T_{\text{поч}}, ^\circ\text{C}$ у термостаті	Зміна температури в термостаті $\Delta T$	Активна кислотність, моль/л	Загальна кислотність, моль/л	Ступінь перетворення $\text{N}_2\text{O}_4$ на кислоту $\eta$
276	1,2	0,589	0,78	0,7055
278	2,5-3	0,616	0,765	0,6674
283	2	0,631	0,775	0,6392
288	2	0,631	0,78	0,6755
293	2	0,630	0,78	0,7255
298	1	0,645	0,795	0,7842
303	1	0,630	0,785	0,6925

При подальшому збільшенні температури проведення процесу погіршується розчинність газів у водному середовищі. Збільшується газовміст системи, а при активному її перемішуванні компоненти окиснювача і розчину не встигають прореагувати між собою, що не забезпечує продуктивності процесу.

### 3.3. Визначення термодинамічних характеристик процесу

#### 3.3.1. Визначення теоретичних значень теплового ефекту реакцій.

Розрахунки, подані у цьому підрозділі, проводили за стандартними методиками, в основу яких покладені закон Гесса та залежність Кірхгофа, описані у 2.5.1 та 2.5.2 [125].

Результати наведені в таблиці 3.7 та на рис. 3.7 і 3.8.

Таблиця 3.7 – Термодинамічні характеристики можливих реакцій, що відбуваються в системі [136, 137]

№	Рівняння можливих реакцій	$\Delta H^{\circ}_T$ , кДж/моль	$\Delta H^{\circ}_T$ , кДж/моль на 1 моль $\text{NO}_2$	$\Delta S^{\circ}_T$ , Дж/(моль $\times K$ )	$\Delta G^{\circ}_T$ , кДж/моль	$\Delta C^{\circ}_p$ , Дж/ (моль $\times K$ )
1	$6\text{NO} + 2(\text{NH}_2)_2\text{CO} = 5\text{N}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	-1802,5	-300,417	191,48	-1859,56	111,3
2	$2\text{N}_2\text{O}_4 + (\text{NH}_2)_2\text{CO} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-710,94	-355,47	455,79	-846,77	11,8
3	$\text{NO} + \text{NO}_2 + (\text{NH}_2)_2\text{CO} = 2\text{N}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-756,26	-378,25	181,43	-810,57	85,6
4	$6\text{NO}_2 + 4(\text{NH}_2)_2\text{CO} = 7\text{N}_2 + 4\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	-2727,2	-454,533	897,12	-2994,54	402,31
5	$3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$	-82,93	-27,6433	-268,39	-2,95	92
6	$2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$	-34,48	-17,24	-140,61	7,42	20,4
7	$3\text{HNO}_2 = \text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	-41,07	-13,69	-114,95	-6,81	122,8
8	$\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$	58,43	29,21	271,7	-22,54	-82,9
9	$\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$	23,93	11,97	131,09	-15,13	-62,5

За даними термодинамічними розрахунками, поданими в таблиці 3.7, можна визначити реакції, що за стандартних умов характеризуються зменшенням енергії Гіббса і їх проходження є цілком ймовірним. До таких реакцій відносять перетворення за участі карбаміду з оксидами нітрогену (реакції 1, 2, 3, 4), реакцію між водою та оксидом нітрогену (5), реакцію диспропорціонування нітратної кислоти (7) та реакцію дисоціації тетраоксиду (8). Взаємодія оксиду нітрогену з водою, що відбувається з утворенням азотної кислоти (реакція 6) за стандартних умов, є малоїмовірною.

Термодинамічні функції – ентальпія, ентропія – та ізобарно-ізотермічний потенціал мають температурну залежність [125]. Для коректного уявлення змін термодинамічних функцій при зміні температури у системі використовували в інтегральному вигляді рівняння Кірхгофа, що дозволяє розраховувати теплові ефекти реакцій при різних температурах. Залежно від



того, які дані за теплоємністю є у довідковій літературі, отримане рівняння застосовують використовуючи три наближення.

У першому наближенні припускають, що  $\Delta C_p = 0$ . У цьому випадку виявляється, що  $\Delta H_T = \Delta H_{298}$ , тобто тепловий ефект від температури не залежить.

У другому наближенні вважають, що різниця теплоємностей є постійною величиною:  $\Delta C_p = \text{const}$ . Тому отримують

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta C_p (T - 298).$$

У третьому наближенні враховують залежність теплоємностей від температури. Залежність теплоємності від температури можна описати степеневою функцією типу

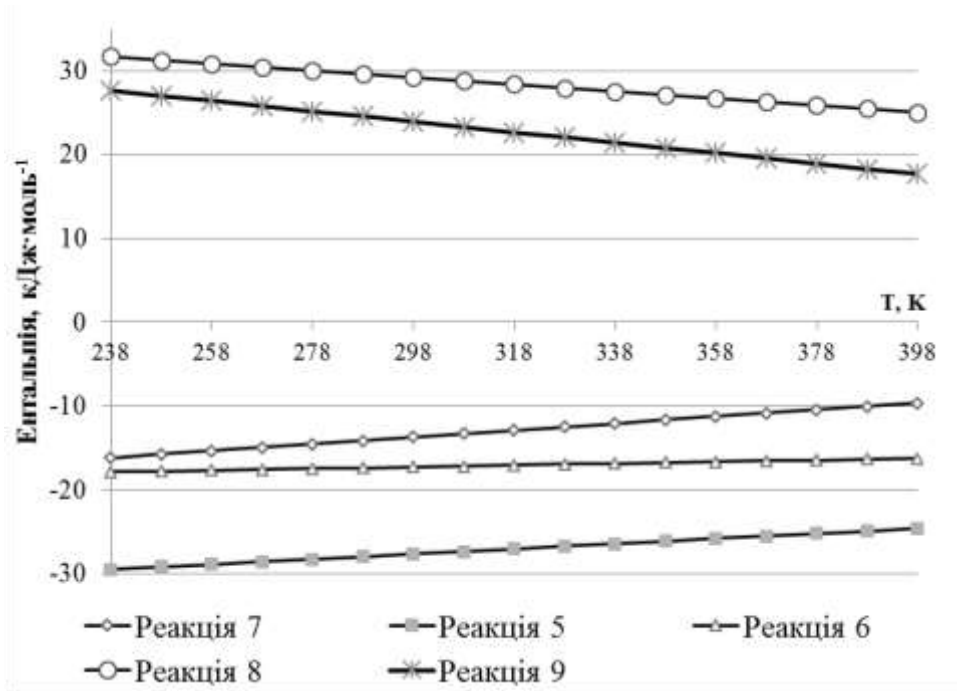
$$C_p = a + bT + cT^2 + c'/T^2.$$

Якщо відомі коефіцієнти цього рівняння для всіх учасників реакції, то

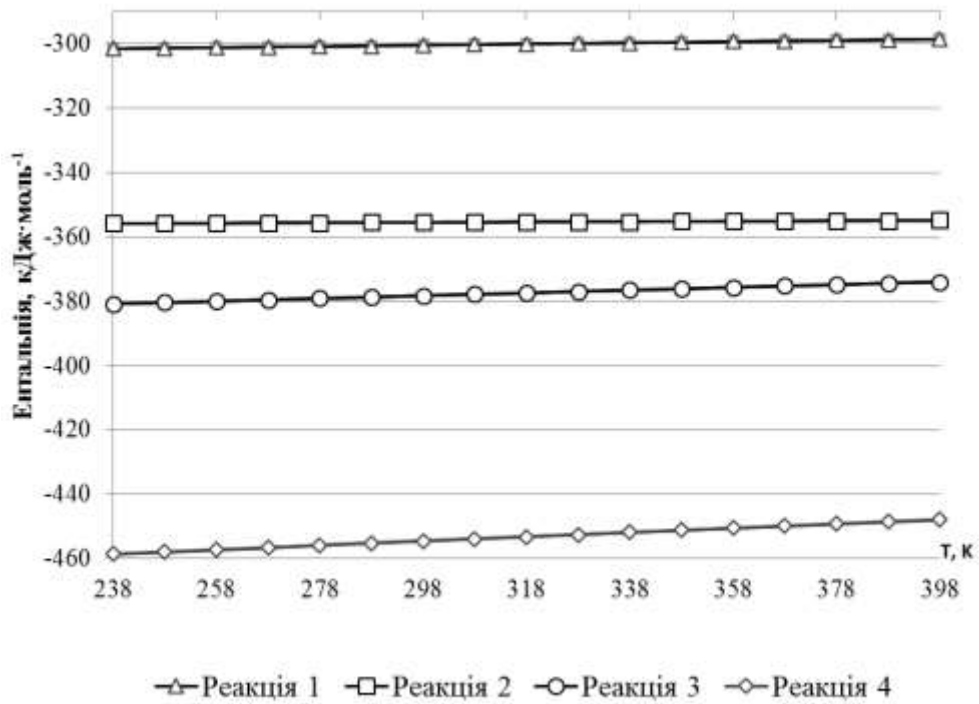
$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'/T^2.$$

У разі цієї системи у довідковій літературі відсутні коефіцієнти теплоємності всіх учасників реакцій, тому обмежимося другим наближенням, яке також достатньо точно описує залежність термодинамічних функцій від температури. На рис. 3.7 і 3.8 наведені графічні залежності зміни ентальпії та енергії Гіббса від температури для обраних реакцій, що можливо відбуваються в системі. Для коректного аналізу поданих результатів змін термодинамічних функцій всі одержані значення були перераховані на 1 моль діючої речовини [138].

На рис 3.7 показана зміна ентальпії залежно від температури для реакцій, що відбуваються між карбамідом та компонентами окиснювача (б), та реакцій між водою та компонентами окиснювача (а). Тепловий ефект реакцій компонентів окиснювача з карбамідом майже не залежить від температури. Незначне зростання ентальпії спостерігається лише для реакцій 1, 3, 4. У реакціях із водою температурна залежність ентальпії процесу спостерігається більшою мірою. Особливо це помітно в реакціях 5, 7, 8.



а



б

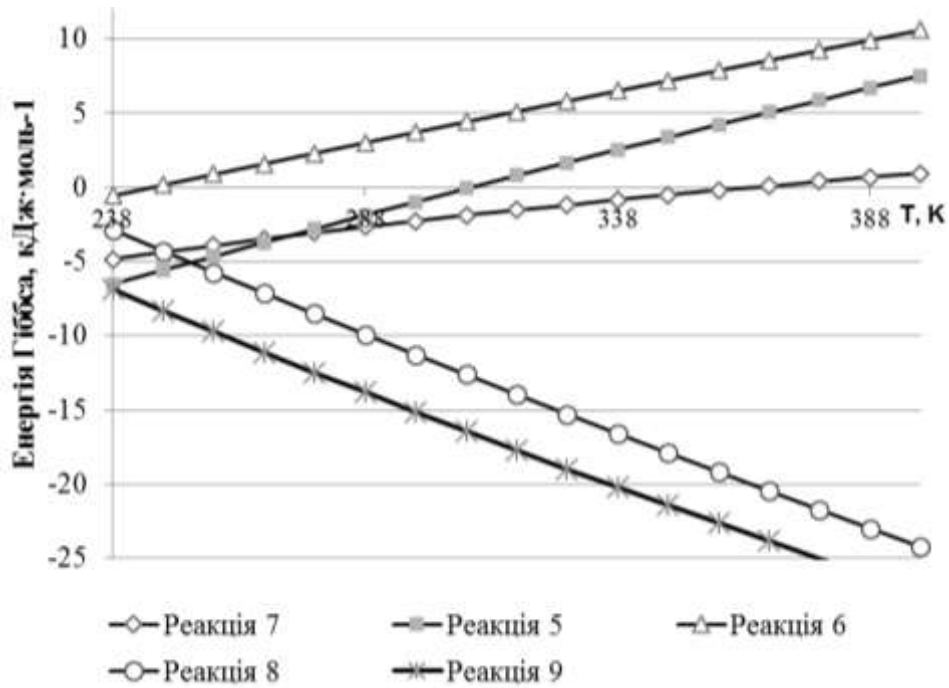
Рисунок 3.7 – Зміна ентальпій реакцій, що прогнозуються у системі, залежно від температури: а – для реакцій між водою та компонентами окиснювача; б – для реакцій між карбамідом та компонентами окиснювача

Зростання ентальпії в реакціях 5, 7 є несприятливим фактором хімічного процесу, і при збільшенні температури рівновага буде зміщуватися у бік зворотної реакції. У такому випадку одержуємо як продукти токсичні та нестабільні речовини  $\text{NO}_2$  і  $\text{HNO}_2$ , що є небажаним результатом. На відміну від розглянутих реакцій реакція 8 відбувається із зменшенням ентальпії, що є позитивним фактором і свідчать про переважне проходження прямої реакції в розглянутому інтервалі температур.

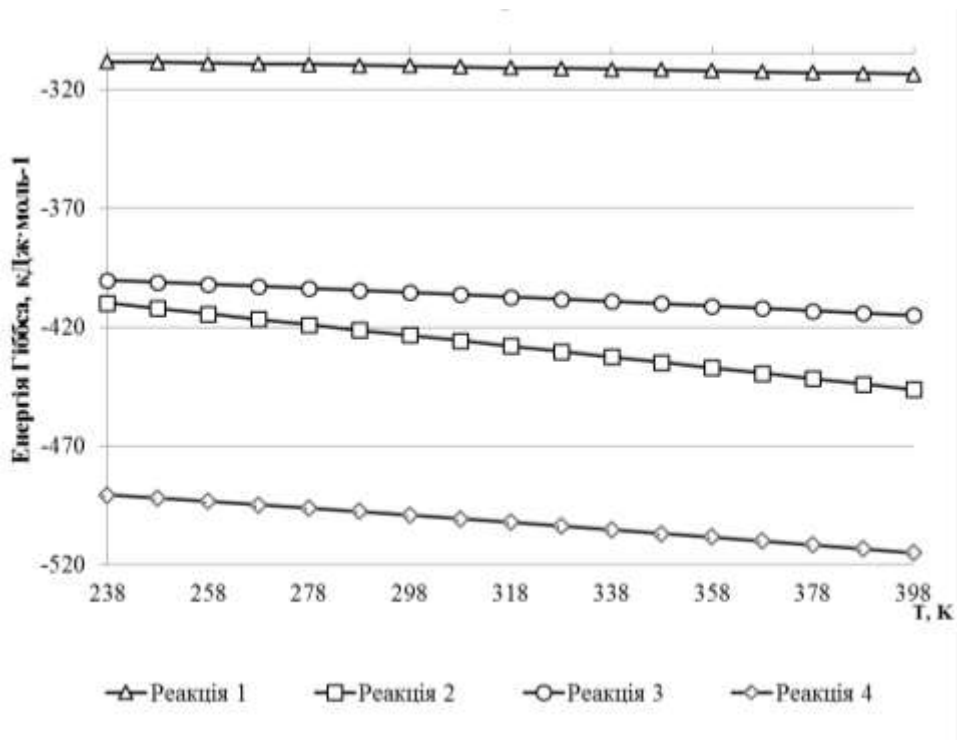
На рис 3.8 наведені графіки температурної залежності зміни енергії Гіббса для обраних реакцій. Для реакцій, що відбуваються з карбамідом (б) маємо зменшення вільної енергії при збільшенні температури. Це свідчить про сприятливий температурний фактор для даних процесів. Зменшення вільної енергії є вигідним для системи, і рівновага процесу зміщується вправо, у бік утворення продуктів реакції.

Продукти цього блоку реакцій є безпечні речовини  $\text{N}_2$  і  $\text{CO}_2$ , а в ході реакції № 2 можливе також утворення і цінного продукту – нітратної кислоти, яку в подальшому можна використовувати у виробництві, наприклад, мінеральних добрив. Реакція 4 має найбільший тепловий ефект і найменші значення вільної енергії Гіббса. Все це збільшує ймовірність проходження цієї реакції в системі.

У реакціях за участі води (рис. 3.8 а) спостерігається зростання вільної енергії системи, особливо різко це відбувається в реакції 6. Уже при температурах близько 273 К (0 °С) ця реакція стає оборотною, і в прямому напрямку майже не відбувається. Реакції 5, 7 теоретично можливі до температур близько 300 К. У цьому блоці наведений графік температурної залежності зміни вільної енергії для реакції 8 – дисоціації тетраоксиду нітрогену. Цей процес, як бачимо з графіка, цілком ймовірний на всьому інтервалі температур. Спостерігається закономірність, що при збільшенні температури ймовірність проходження цієї реакції в прямому напрямку лише зростає. Саме продукт цієї реакції візьме участь у подальших реакціях із карбамідом і водою [138].



а



б

Рисунок 3.8 – Зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу прогнозованих реакцій залежно від температури: а – для реакцій між водою та компонентами окиснювача; б – для реакцій між карбамідом та компонентами окиснювача

**3.3.2. Визначення експериментального сумарного теплового ефекту реакцій, що відбуваються в системі «окиснювач – розчин карбаміду».** З метою встановлення дійсного механізму процесу взаємодії компонентів системи були проведені експериментальні дослідження на визначення теплового ефекту процесу. Для проведення експерименту використовували компенсаційний метод [139], що базується на компенсації теплового ефекту досліджуваного процесу теплотою хімічної реакції і включає визначення сталої калориметра та вимірювання температури в реакційній системі в термостатичних умовах до та після реакції.

За результатами експерименту було одержане значення теплового ефекту реакції з розрахунку на 1 моль діючого компонента окиснювача –  $\text{NO}_2$ :

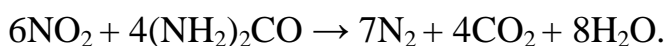
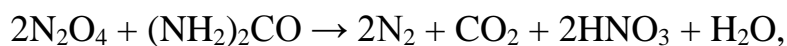
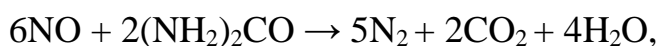
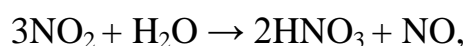
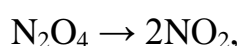
$$\Delta H_{\text{х.р(дослід.)}} = -393 \text{ кДж/моль.}$$

Визначений експериментальним шляхом тепловий ефект реакції дозволяє встановити коло найбільш ймовірних реакцій, що відбуваються в системі. Враховуючи тенденцію температурних залежностей зміни ентальпії та енергії Гіббса, найбільш ймовірними будуть реакції, що відбуваються між карбамідом та компонентами окиснювача. Реакції 1, 2, 4 викликають зацікавленість не стільки зниженням вільної енергії системи, скільки їх вкладом у сумарний технологічний процес. Реакція 4 відбувається із значним тепловим ефектом ( $\Delta H_{298} = -454,5 \text{ кДж/моль}$ ), що, враховуючи теплові ефекти паралельних реакцій, майже повністю відповідає дослідному значенню зміни ентальпії реакції, тому саме вона певною мірою відбувається в системі. Для реакції 1, де основною діючою речовиною є  $\text{NO}$ , тепловий ефект знаходиться в межах теплових ефектів інших реакцій окиснювача з карбамідом. Аргументована можливість проходження цієї реакції є доказом правильності міркувань щодо екологічної доцільності всього технологічного процесу перероблення та утилізації токсичного  $\text{NO}_2$ , який легко утворюється з  $\text{NO}$ . Реакція 2 є сумарною реакцією, що більшою мірою показує загальний внесок

усіх реакцій, ніж характеризує механізм взаємодії. З вибраних паралельних реакцій компонентів із водою в інтервалі температур 273–300 К можлива реакція 5, внаслідок якої утворюються нітратна кислота і газоподібний продукт NO, що може витратитися на реакцію 1 і тим самим зсувати рівновагу у бік прямої реакції 5. Реакція дисоціації тетраоксиду нітрогену 8 є цілком ймовірною у даній системі, а решта реакцій цього блоку майже не відбувається або ж рівновага в системі сильно зміщена в бік проходження зворотних процесів.

Проведені теоретичні розрахунки термодинамічних функцій у системі «карбамід – азотнокислий окиснювач» обмежили коло можливих реакцій, що відбуваються у системі. На основі розв'язку інтегральних рівнянь температурних залежностей термодинамічних функцій установлені тенденції їх змін в умовах експерименту.

Тепловий ефект реакції, отриманий експериментально, дає можливість визначити найбільш ймовірні реакції, що відбуваються в системі. До таких реакцій відносять реакцію карбаміду з NO<sub>2</sub> і тетраоксидом динітрогену N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> як узагальнену, а також реакцію дисоціації тетраоксиду нітрогену до діоксиду та реакцію NO<sub>2</sub> з водою, де утворюється нітратна кислота:



Проведений аналіз сприяє встановленню механізму реакції в системі «окиснювач – карбамід», що передбачає ряд послідовних та паралельних процесів [138].

### 3.4 Вплив окремих параметрів проведення процесу на вихід продукту реакції – нітратної кислоти

Згідно з проведеними дослідженнями, виконуваними за методиками, наведеними у 2.2, 2.3 та 2.4, було встановлено, що процес перетворення нітрозних газів окиснювача на цінний продукт – нітратну кислоту – залежить від багатьох чинників. До параметрів, що впливають на хімічне перетворення тетраоксиду динітрогену  $N_2O_4$ , відносять концентрації компонентів окиснювача та розчину карбаміду, температуру, гідродинамічний стан в реакторі тощо. Для знаходження оптимальних параметрів проведення процесу та розуміння його хімізму був проведений аналіз одержаних експериментальних і теоретичних моделей. Внесок кожного параметра в процес оцінювали за його здатністю збільшувати вміст кислоти в одержаному розчині.

*Залежність виходу продукту реакції від кількості окиснювача, що подається в систему.* При введенні в розчин карбаміду певних кількостей окиснювача збільшується кислотність середовища за рахунок кислоти, що є в складі окиснювача, та її утворення внаслідок реакції  $N_2O_4$  з карбамідом. Масова частка кислоти, утворювана в реакторі, після реакції буде тим більша, чим більша частка  $N_2O_4$  перетвориться в  $HNO_3$ .

Вивчення впливу об'єму окиснювача на процес взаємодії окиснювача з розчином карбаміду проводили з використанням описаної в 2.1.2 та 2.3.2 методики. Концентрація розчину карбаміду в усіх дослідах даної серії залишалася постійною – 6 %, а об'єм окиснювача змінювали від 0,5 до 10 мл (вміст  $N_2O_4$  становив 0,0018 до 0,036 моль). При цьому введення окиснювача здійснювали способом 2 (зануренням піпетки у розчин карбаміду).

На рис. 3.9 поданий графік, що відображає зміну масової частки кислоти в реакторі після реакції окиснювача з розчином карбаміду. Як бачимо з графіка, побудованого за експериментальними даними (графік 2) та за теоретичними прогнозами (графіки 1, 3), при збільшенні об'єму окиснювача

збільшується масова частка кислоти в реакторі. При цьому якби весь  $N_2O_4$  перетворився на кислоту, то кислотність була б дещо більшою (графік 1), а якби процес перетворення газу взагалі не відбувся, то масова частка кислоти змінювалася б відповідно до графіка 3.

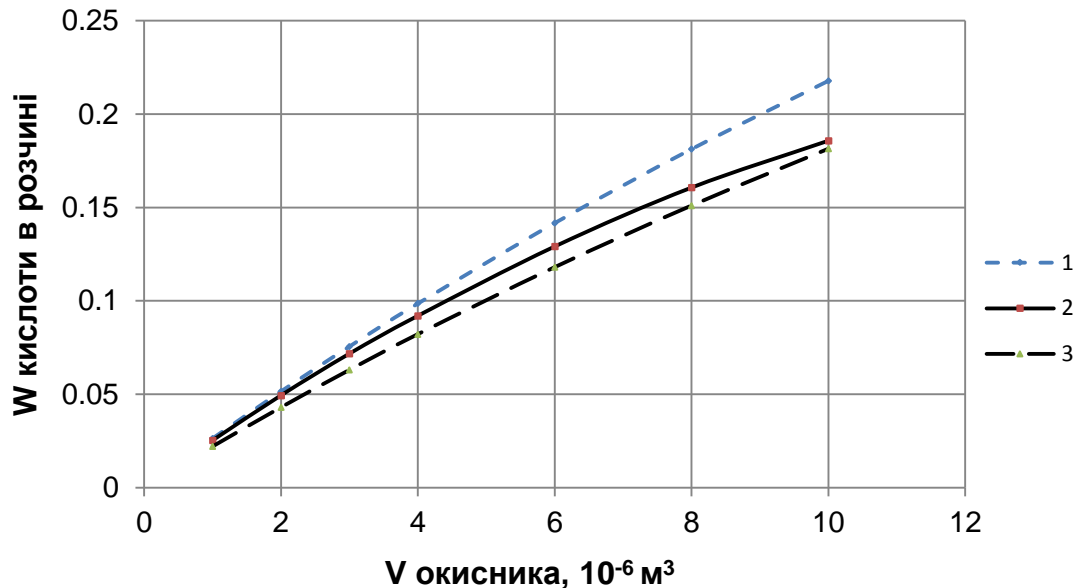


Рисунок 3.9 – Зміна масової частки азотної кислоти в розчині після реакції окиснювача з карбамідом у реакторі: 1 – теоретично розрахована масова частка кислоти при повному перетворенні  $N_2O_4$  на кислоту; 2 – експериментально визначена масова частка кислоти; 3 – теоретично розрахована масова частка кислоти за повної відсутності перетворення  $N_2O_4$  на кислоту

Отже, у процесі перероблення окиснювача на азотну кислоту не весь  $N_2O_4$  перетворюється в  $HNO_3$ . Тому важливим моментом для реалізації повноти процесу перетворення газів на цінний продукт – азотну кислоту – є встановлення оптимальних параметрів проведення процесу. Першочерговою технологічною умовою є необхідність одержати в результаті кислоту, що буде задовольняти технології отримання азотного добрива КАС-20. Для такого технологічного процесу необхідна наявність кислоти масовою часткою 10–12



% (0,1–0,12) [140]. Як бачимо з графіка, такої концентрації (0,1–0,12) набуває розчин при введенні не менше 5–6 мл окиснювача. При подальшому збільшенні об'єму окиснювача процес перетворення газів погіршується.

На рис. 3.10 поданий графік залежності виходу продукту реакції – утворення азотної кислоти з  $N_2O_4$  за рівнянням реакції (3.1) – від кількості окиснювача, що вводиться в реактор.

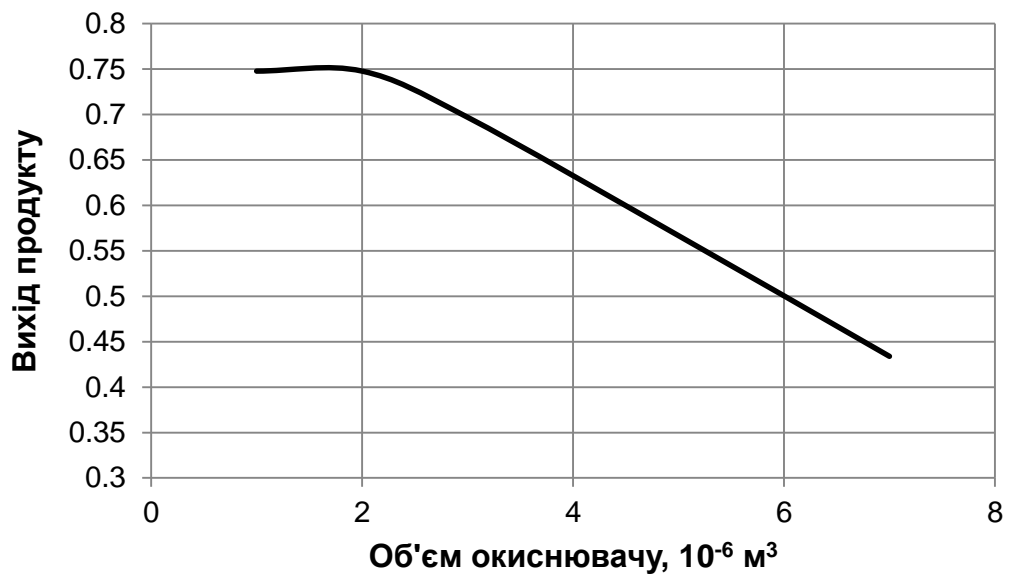


Рисунок 3.10 – Залежність виходу продукту реакції (утворення азотної кислоти з  $N_2O_4$  за рівнянням (3.1)) від кількості окиснювача, що вводиться в реактор

Як бачимо з рис. 3.10, збільшення кількості окиснювача, що вводиться в реактор, приводить до зменшення перетворення тетраоксиду діазоту  $N_2O_4$  на азотну кислоту. Це свідчить про можливість проходження паралельної реакції (3.2), в якій кислота не утворюється. На користь цього свідчить і той факт, що об'єми газів, які виділяються в реакції, не відповідають теоретично прогнозованим за рівнянням реакції (3.1). На рис. 3.11 подана залежність об'ємів газів, що утворюються в системі, від кількості окиснювача, який вводиться.

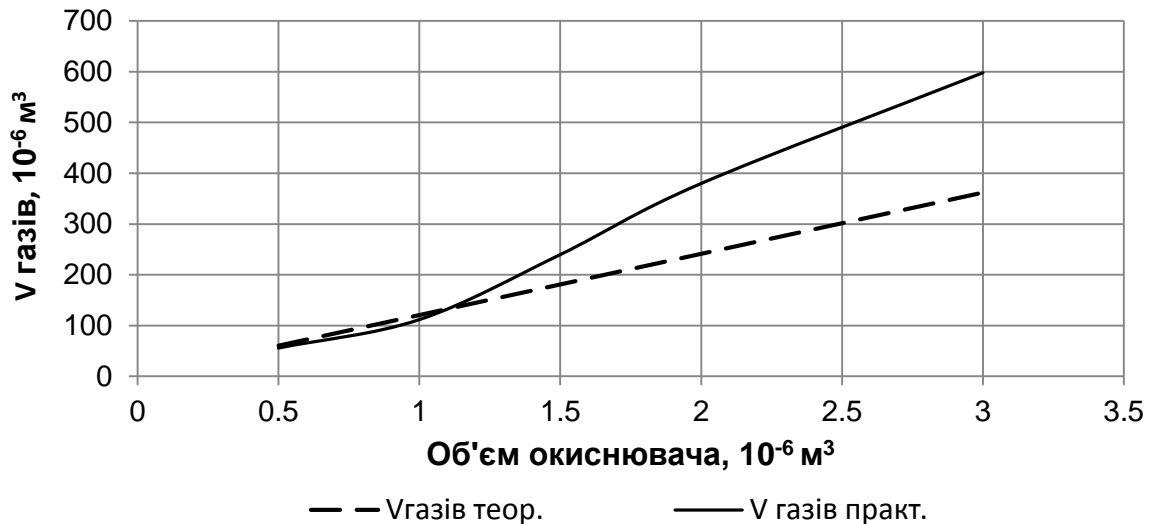


Рисунок 3.11 – Залежність об'ємів утворених газів від кількості окиснювача, що вводиться у систему

Як бачимо з рис. 3.11, при збільшенні об'єму окиснювача, що вводиться в реактор, кількість газів збільшується, однак збільшення об'ємів газів не відповідає реакції (3.1). Теоретично розраховані об'єми газів за реакцією (3.1) мають значно менші показники, ніж практично одержані в ході експерименту. Реакція, що описується рівнянням (3.2), відрізняється значним виділенням газів, і саме її проходження створює збільшення газовиділення в системі. Таким чином, при збільшенні кількості окиснювача внесок реакції, що відбувається за рівнянням (3.2), в загальний процес збільшується.

Отже, у досліджуваній системі відбувається паралельне проходження кількох реакцій [133].

Цей висновок підтверджується розрахунком і експериментально визначеним тепловим ефектом реакції у 3.3.1, 3.3.2. Якщо припустити, що весь тепловий ефект реакції складає лише одна реакція (3.1), тоді експериментальне значення повинне бути встановлене на рівні її теплового ефекту, тобто  $\Delta H_{x,p} = -355,47$  кДж/моль. Однак на досліді було виявлено, що тепловий ефект реакції становить  $\Delta H_{x,p(\text{дослід.})} = -393$  кДж/моль. Отже, в загальний тепловий ефект реакції вносить свій вклад й інша реакція. За результатами проведених

розрахунків є лише одна реакція, що має більше значення зміни ентальпії, – це реакція (3.2), для якої тепловий ефект становить  $\Delta H_{298} = -454,5$  кДж/моль. Цей факт ще раз підтверджує паралельне проходження цих двох реакцій.

*Залежність виходу продукту реакції від числа обертів мішалки.* У системах, де в реакції беруть участь газоподібні речовини, важливим параметрами є не лише концентрації компонентів і температура, а й гідродинамічний стан у реакторі. Процес перемішування сприяє поглинанню газів та їх перетворенню на кінцевий продукт, але до певної межі. На рис. 3.12 та 3.13 наведені графічні залежності впливу числа обертів перемішувального пристрою на вихід продукту реакції й на швидкість взаємодії в системі.

Як бачимо з графіків, наведених на рис. 3.12, 3.13, при збільшенні числа обертів зростає вихід продукту реакції, але максимальну ефективність процесу перемішування будуть мати при швидкості обертання не більше 20 обертів за 1 с.

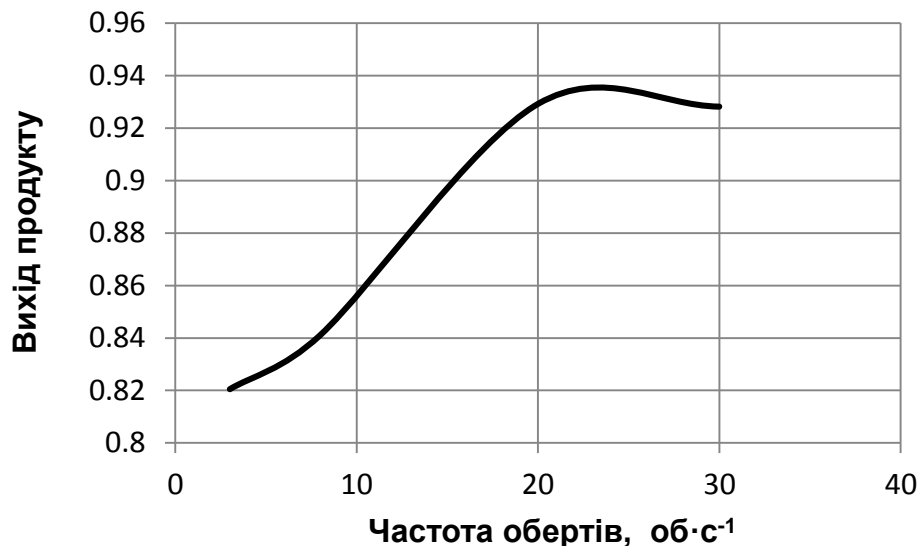


Рисунок 3.12 – Залежність виходу продукту реакції – нітратної кислоти – від числа обертів мішалки

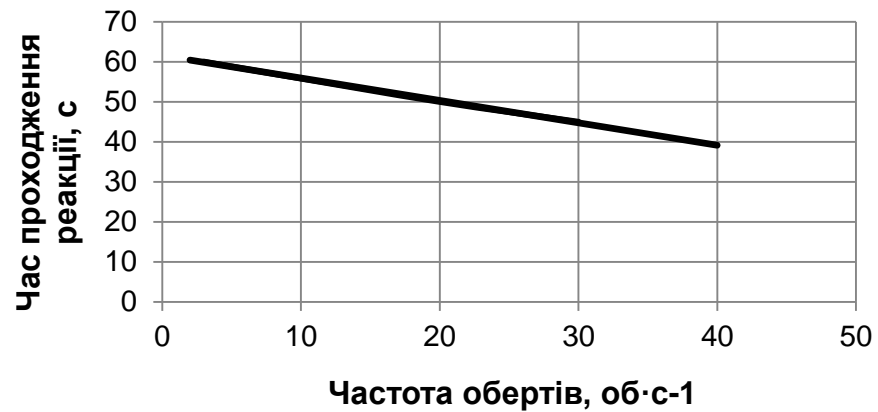


Рисунок 3.13 – Залежність часу реакції від числа обертів мішалки

Подальше зростання навпаки зменшує вихід продукту, однак швидкість реакції при збільшенні обертів мішалки однозначно зростає, що відповідає зменшенню часу проходження реакції (рис. 3.13).

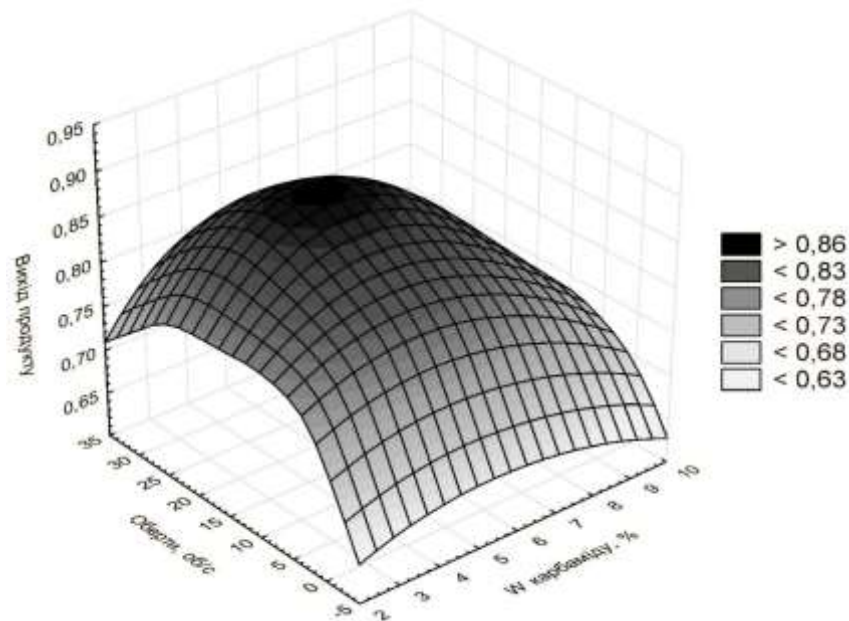


Рисунок 3.14 – Залежність виходу продукту реакції від числа обертів мішалки та вмісту карбаміду в реакційному розчині

На рис. 3.14 подані результати багатофакторного експерименту, що відображає залежність вмісту компонентів у реакційному об'ємі та гідродинамічної обстановки в реакторі з виходом продукту реакції. Вплив

факторів  $x_1$  (концентрація карбаміду  $W$ , %),  $x_2$  (частота обертів мішалки, об/с) на інтенсивність виходу продукту реакції було апроксимовано таким рівнянням регресії:

$$\eta = 0,6156 + 0,0586 \cdot x_1 + 0,011 \cdot x_2 - 0,0054x_1^2 - 0,0002 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,0003 \cdot x_2^2$$

При цьому коефіцієнт детермінації становив 0,8286, критерій Фішера  $F(6,25)$  – (модель адекватна), стандартна похибка оцінки – 0,0416.

### **3.5 Вплив гідродинамічного перемішування на процес взаємодії окиснювача з карбамідом**

Гідродинамічні характеристики руху потоків в апараті з перемішувальним пристроєм істотно впливають на час реакції окиснення та ефективність її проходження. Правильно підібрана частота обертання вала перемішувального пристрою забезпечить мінімальний час проходження реакції між розчином карбаміду та окиснювачем, а також максимальний вихід продукту реакції, що безпосередньо підвищує екологічну безпеку впровадженої технології.

Згідно з 3.1.2 характер залежності швидкості реакції від зміни температури показав, що при температурах вище 20 °С лімітуючим фактором швидкості реакції є дифузійна область. Перемішування та турбулізація впливають на швидкість реакції в дифузійній області і не позначаються на ній при кінетичному характері процесу. Тому для зменшення впливу дифузійної області на швидкість процесу та підвищення виходу продукту реакції використовують пристрій змішування [141].

Для характеристики процесу змішування визначали такі показники:

- інтенсивність змішування;
- залежність інтенсивності змішування та часу проходження реакції;
- залежність інтенсивності змішування та виходу продукту реакції.

Інтенсивність змішування являє собою гідродинамічну характеристику і дозволяє оцінити розподілення потоків та швидкостей в об'ємі змішувального середовища. Її прийнято характеризувати швидкістю течії та модифікованим числом Рейнольдса [142]:

$$Re_m = \frac{W_{cp} d_m \rho_c}{\mu_c} = \frac{n d_m^2 \rho_c}{\mu_c},$$

де  $W_{cp}$  – середня швидкість течії потоку середовища, м/с;

$d_m$  – діаметр лопаті мішалки, м;

$n$  – частота обертів, с<sup>-1</sup>;

$\rho_c$  – густина середовища, кг/м<sup>3</sup>;

$\mu_c$  – в'язкість середовища, Па·с.

Для встановлення гідродинамічних залежностей використовували термостатований реактор із лопатевою мішалкою, модельний розчин карбаміду з масовою часткою 5 % та окиснювачі ракетного палива з масовими частками N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 28 та 10 %.

Теоретичний розрахунок роботи мішалки зводили до знаходження визначеної частоти обертів  $n_m$  у змішувальному апараті за формулою

$$n_m = c_2 \left[ \frac{(\rho_{ч} - \rho_c)^{0,31}}{\rho_{ч}^{0,5}} \right] \times \frac{\sigma^{0,18} D_a^{0,67}}{d_m^{1,54}},$$

де  $c_2=6,05$ ;

$\rho_{ч}$  і  $\rho_c$  – густина частинок і середовища відповідно, кг/м<sup>3</sup>;

$\sigma$  – поверхневий натяг середовища, Н/м;

$d_m, D_a$  – діаметр мішалки та апарата відповідно, м.

Таблиця 3.8 – Вихідні параметри розрахунку визначеної частоти обертів мішалки

Густина окиснювача $\rho_{ч}$ , кг/м <sup>3</sup>	Густина розчину карбаміду $\rho_c$ , кг/м <sup>3</sup>	Поверхневий натяг розчину карбаміду $\sigma$ , Н/м	Діаметр мішалки $d_m$ , м	Діаметр апарата $D_a$ , м
1500	945	0,0731	0,05	0,035

Таким чином, отримали  $n_m = 18,61$  об/с, що відповідає  $Re_m = 2,28 \cdot 10^4$ .

Експериментально визначені залежності часу проходження реакції від інтенсивності змішування, вираженої через модифіковане число Рейнольдса, показують, що зі збільшенням швидкості обертання вала перемішувального пристрою час проходження реакції зменшується (рис. 3.15). Експериментальні дані свідчать, що інтенсивність змішування істотно впливає на час реакції при температурі середовища  $30\text{ }^\circ\text{C}$ . Це пов'язано з тим, що при даній температурі швидкість реакції лімітується дифузійними процесами [143]. При збільшенні інтенсивності перемішування  $Re_m > 1,8 \cdot 10^4$  збільшення швидкості відбувається менш інтенсивно, ніж при  $3,6 \cdot 10^3 < Re_m < 1,8 \cdot 10^4$ .

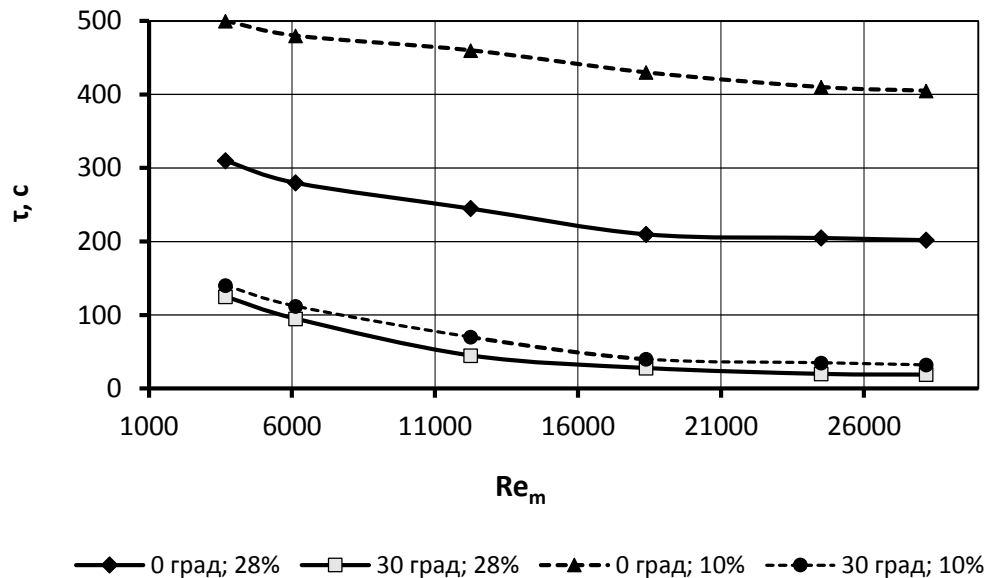


Рисунок 3.15 – Залежність часу проходження реакції від числа Рейнольдса

Ефективність змішування визначали за ступенем перетворення тетраоксиду діазоту на нітратну кислоту при масовій частці  $N_2O_4$  28 % і температурі  $30\text{ }^\circ\text{C}$  та  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . Результати експериментальних досліджень наведені на рисунку 3.16.

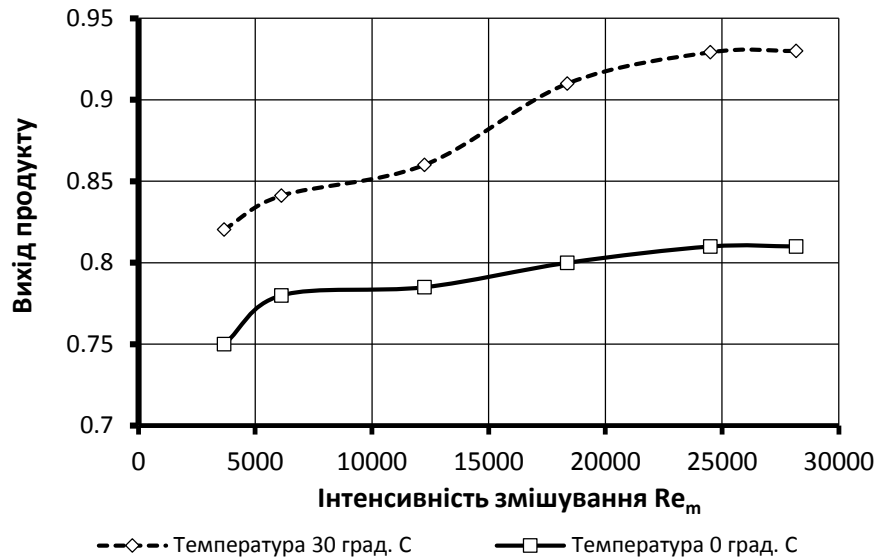


Рисунок 3.16 – Залежність виходу продукту реакції від інтенсивності змішування

З графіка на рис. 3.16 бачимо, що при збільшенні інтенсивності змішування  $Re_m$  від  $3,6 \cdot 10^3$  до  $1,8 \cdot 10^4$  відбуваються значне збільшення виходу продукту реакції для обох випадків та незначне збільшення при  $Re_m > 1,8 \cdot 10^4$ .

Теоретично розрахована визначена частота обертів мішалки становила 18.61 об/с, що відповідає  $Re_m = 2,28 \cdot 10^4$ . Експериментально доведена оптимальна інтенсивність змішування знаходиться у межах  $Re_m = 1,8 \cdot 10^4 - 2,5 \cdot 10^4$ , при збільшенні якої швидкість реакції та вихід продукту реакції перестають зростати, що пояснюється встановленням автомобельного режиму руху рідини в апараті на великих частотах обертів мішалки [144, 145].

### Висновки до розділу 3

У розділі наведені результати експериментальних досліджень, спрямованих на встановлення механізму процесу взаємодії окиснювача з розчином карбаміду. Визначені кінетичні характеристики процесу, а саме порядок реакції, що становить 1,68. Одержане при цьому кінетичне рівняння дає можливість розраховувати швидкість процесу при будь-яких



концентраціях компонентів окиснювача в системі. Розрахована енергія активації процесу ( $E_a = 83,68$  кДж/моль) підтверджує можливість і легкість проходження реакцій вже за низьких температур. Цими розрахунками підтверджується складний механізм реакції, а визначені константи є необхідними для розроблення нової технології утилізації окиснювача.

Проведені теоретичні розрахунки обмежили коло реакцій, що відбуваються у системі. Тепловий ефект реакції, визначений експериментально, дозволив виділити найбільш імовірні реакції. Доведено, що в системі проходять паралельно дві реакції: перша – з утворенням продукту реакції (нітратної кислоти) (3.1), друга – з утворенням суміші нетоксичних газів ( $N_2$  і  $CO_2$ ) (3.2). Цей факт підтверджений як на прикладі теплових ефектів реакцій, так і за газовмістом системи.

За результатами досліджень впливу різних параметрів на процес взаємодії в реакторі було встановлено, що оптимальною є масова частка карбаміду в розчині на рівні 5–6 %. Уведення окиснювача в розчин карбаміду необхідно проводити не поверхнево, а на глибині в розчині. Це сприяє збільшенню виходу продукту реакції – нітратної кислоти. Об'єм окиснювача, що вводиться в реактор, повинен бути не менше 5–6 мл. Саме при такому співвідношенні можна одержати необхідну концентрацію кислоти (10–12 %) для технології виробництва азотних добрив. При цьому необхідно підтримувати температурні та гідродинамічні умови на певному рівні. Оптимальною є температура близько 298 К (25 °С), а частота обертів мішалки – 20–25 об/с. Відхилення від зазначених умов може зменшити швидкість реакції або вихід продукту реакції – кислоти, яку в подальшому пропонується використовувати для одержання азотних добрив.

Одержано теоретичне значення мінімальної швидкості обертання вала перемішувального пристрою, яке відповідає початку виникнення бульбашок газу в реакторі.

Теоретично обґрунтовані режимні параметри роботи перемішувального пристрою.

## РОЗДІЛ 4

### ПРОМИСЛОВЕ ВПРОВАДЖЕННЯ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ УТИЛІЗАЦІЇ ОКИСНЮВАЧІВ

#### 4.1 Розрахунок кількісних параметрів технології виробництва азотних добрив

Технологічний процес отримання азотного рідкого добрива шляхом утилізації окиснювача (меланжу) здійснювався на дослідній установці безперервної дії. На ній можуть перероблятися як кондиційні, так і некондиційні окиснювачі ракетного палива типів АК-27І, АК-27П і АК-20К. Цільовим продуктом розроблюваної технології є «Добриво азотне рідке (КАС)», що містить як основні компоненти аміачну селітру ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) і карбамід.

Спосіб виробництва полягає у процесі взаємодії окиснювача (меланжу) з розчином карбаміду та подальшій нейтралізації отриманої нітратної кислоти аміачною водою з одночасним уведенням карбаміду. Особливістю процесу є запобігання забрудненню повітря оксидами азоту під час перероблення окиснювачів. Технологія передбачає можливість коригування складу добрива до планованого карбамідом та аміачною водою.

Технологія отримання мінерального добрива КАС висуває вимоги вмісту загального азоту не менше 20 %, при цьому вміст нітратного азоту не менше 10 % (табл. 4.2).

Для виробництва азотного добрива типу КАС використовуються азотна кислота, аміачна вода та карбамід. Користуючись теоретичними розробками і даними експериментів, викладеними в розділі 3, можемо обґрунтувати вибір оптимальних параметрів проведення процесу для виробництва добрив на основі кислоти, утворювальної з окиснювача.

У результаті проведених досліджень було встановлено, що на процес перетворення  $\text{N}_2\text{O}_4$  на кислоту впливають такі фактори: температурні та

гідродинамічні умови, концентрації компонентів у суміші. Для розрахунку матеріального балансу були використані оптимальні температурні умови (298 К), необхідна концентрація карбаміду в реакторі (5–6%), а також зв'язок між обертами мішалки та ступенем перетворення газів окиснювача на кислоту.

Для одержання добрива з маркою КАС-20 матеріальний розрахунок проводиться на  $m$  (100) г добрива марки КАС-20, маса нітратного азоту не більше 10 %.

1. Маса аміачної селітри в  $m$  г добрива у перерахунку на 10 % нітратного азоту становить:

$$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) = \frac{10 \cdot M(\text{NH}_4\text{NO}_3)}{M(\text{N})}, \quad (4.1)$$

де  $M$  ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) і  $M$  (N) – молярні маси відповідних сполук.

2. Маса нітратної кислоти для визначеної маси селітри визначається таким чином:

$$m(\text{HNO}_3) = \frac{M(\text{HNO}_3) \cdot m(\text{NH}_4\text{NO}_3)}{M(\text{NH}_4\text{NO}_3)}. \quad (4.2)$$

3. Маса окиснювача, що містить зазначену масу азотної кислоти, враховуючи, що перетворення газів відбувається повною мірою, становить

$$\left\{ \begin{array}{l} m(\text{HNO}_3) = M(\text{HNO}_3) \cdot \nu_1 \cdot 0,75 + M(\text{N}_2\text{O}_4) \cdot \nu_2 \cdot 0,22 \cdot \eta, \\ \nu_1/\nu_2 = \frac{\omega(\text{HNO}_3)}{\omega(\text{N}_2\text{O}_4)}, \end{array} \right. \quad (4.3)$$

де  $\nu_1$  і  $\nu_2$  – кількість речовини (моль) кислоти та  $\text{N}_2\text{O}_4$ , що містяться в окиснювачі та необхідні для реакції;

$\omega$  ( $\text{HNO}_3$ ) і  $\omega$  ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) – масові частки відповідних компонентів в окиснювачі;

$\eta$  – вихід продукту реакції – ступінь перетворення нітрозних газів.

Однак вихід не становить 100 %, тобто 1, на нього впливають параметри проведення процесу, тобто дія окремих параметрів на вихід продукту реакції – повноту перетворення газів окиснювача на кислоту.

4. Вплив температури на вихід продукту реакції. За результатами дослідження температура істотно впливала лише на швидкість проходження реакції, а для максимального виходу продукту була визначена оптимальна температура 298 К.

5. Вплив швидкості обертів мішалки на вихід продукту описується поліномною функцією, що має вигляд

$$\eta = -0,00042 + 0,0144x + 0,7689, \quad (4.4)$$

де  $\eta$  – вихід продукту реакції;  $x$  – число обертів мішалки, об/с.

6. Визначення швидкості реакції, тобто часу, за який проходить процес взаємодії окиснювача з розчином карбаміду з утворенням необхідної для процесу маси кислоти за рівнянням (4.2), проводять на основі кінетичного рівняння, одержаного в 3.1.1:

$$-\ln W = 1,68 (-\ln v_2) + 3,16. \quad (4.5)$$

Тоді час  $\tau = 1/W$ ,

де  $v_2$  – кількість  $N_2O_4$ , моль;

$W$  – швидкість реакції,  $s^{-1}$ .

Таблиця 4.1 – Приклад розрахунку витрат окиснювача для одержання добрива КАС-20 за зазначених умов проведення процесу

Маса добрива, г	Маса $HNO_3$ для добрив, г	Частка $N_2O_4$ в окиснювачі	Частка перетворення $N_2O_4$ на кислоту за реакцією	Частка кислоти в окиснювачі	Оберти, об/с	Т, К	Маса окиснювача, г
100	44,6	0,22	0,8304	0,75	5	298	47,82
100	44,6	0,22	0,8709	0,75	10	298	47,37
100	44,6	0,22	0,8889	0,75	20	298	47,17

За рівнянням (4.5) визначається час проходження реакції для даного об'єму окиснювача за заданих умов реакції. Реакція пройде за 900–920 секунд.

Як бачимо з таблиці 4.1, зміна умов проведення експерименту, а саме: обертів мішалки та підтримання температури на оптимальному рівні, зменшує витрати окиснювача та сприяє проходженню процесу із більшим перетворенням газів на кислоту.

Це дозволить не лише повною мірою отримати цінний продукт – азотну кислоту, одержати з неї аміачну селітру, а й запобігти виділенню токсичних газів у навколишнє середовище [35, 140, 146–151].

## **4.2 Характеристика та галузь застосування виробленої продукції**

У даній технології перероблення окиснювачів з водними розчинами карбаміду одержуємо «Добриво азотне рідке (КАС)», що виходить із частини гідратованого окиснювача після нейтралізації його аміачною водою та з можливим коригуванням його складу карбамідом і аміачною водою. Для добрива допускається легкий запах аміаку або аміаку та йоду. Воно перед застосуванням може бути необмежено розбавлене водою.

Температура початку кристалізації добрива пов'язана із співвідношенням у ньому карбаміду та аміачної селітри і знаходиться в інтервалі від мінус 9 °С до плюс 6 °С. Замерзання добрива не викликає руйнування ємностей, в яких воно знаходиться, і після розморожування властивості не змінюються.

За основними фізико-хімічними вимогами добриво азотне рідке (КАС), що випускається згідно з ТУ У 24.1-14005076-074:2008 «Добриво азотне рідке (КАС)», повинне задовольняти вимоги, наведені у таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Фізико-хімічні показники виробленої продукції

Найменування показника і одиниця вимірювання	Значення фізичної величини з граничними відхиленнями			Джерело інформації
	Норми для марок			
	КАС-20	КАС-25	КАС-25J	
Зовнішній вигляд	Прозорий розчин із легкою бурю суспензією зі слабким запахом аміаку або аміаку та йоду			ТУ У 24.1-14005076 - 074:2008
Густина при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	1,26–1,28	1,3–1,34	1,3–1,34	
Масова частка загального азоту (N), %, не менше	20	1 25	25	
Масова частка нітратного азоту, %, не більше	10	12	12	
Масова частка аміачного азоту, не менше, %	10	12	12	
pH розчину	6–7,5	6–7,5	6–7,5	
Масова частка фосфатів (у перерахунку на P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ), %	0,2–0,5	0,2–0,5	0,05–0,5	
Масова частка фторидів (у перерахунку на F), %, не більше	0,4	0,4	0,4	
Масова частка сполук йоду I (у перерахунку на J <sub>2</sub> ), %	Не нормовано	Не нормовано	0,01–0,08	

Галузь застосування. "Добриво азотне рідке (КАС)" є добривом, яке містить у своєму складі азот у амонійній, нітратній та амідній формах. Добриво може бути використане як азотне добриво для підживлення всіх видів сільськогосподарських культур шляхом безпосереднього його внесення у ґрунт при додатковому розведенні водою, використовуючи відомі рекомендації. Оскільки характеристики добрива рідкого азотного з окиснювача близькі до характеристик відомих мінеральних добрив типу КАС

(водних розчинів карбаміду і аміачної селітри), то на його основі можна готувати складні, комплексні та суспензовані добрива. У таблиці 5.3 наведені характеристики вихідної сировини матеріалів та напівпродуктів, що використовуються у даній технології.

### **4.3 Розроблення промислової апаратурно-технологічної схеми утилізації азотнокислого окиснювача шляхом перероблення його на азотне добриво**

**4.3.1. Характеристика технологічного процесу.** Процес перероблення окиснювачів ракетного палива та одержання на його основі азотного добрива складається з кількох послідовних операцій, що реалізуються в окремих апаратах. Основною стадією є гідратація окиснювача в спеціальному технологічному середовищі, яке далі називатимемо «базовою» суспензією. «Базова» суспензія готується за спеціальним алгоритмом із тих самих сировинних компонентів, що використовуються при звичайній роботі дослідної установки. У «базовій» суспензії можливе утворення твердої фази – погано розчинного нітрату карбаміду  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}\cdot\text{HNO}_3$ . Рідкою фазою «базової» суспензії є азотна кислота з домішками карбаміду. Допустима наявність у рідкій фазі «базової» суспензії аміачної селітри.

Під час роботи на стадії гідратації в «базову» суспензію подають одночасно окиснювач ракетного палива і «робочий» розчин. «Робочий» розчин карбаміду, крім карбаміду, містить аміачну селітру. При інтенсивному перемішуванні середовища відбувається утворення додаткової кількості азотної кислоти за рахунок гідролізу окислів азоту за реакцією



Одночасно значна частина азотної кислоти переходить у тверду фазу за рахунок утворення нітрату карбаміду.

Тому концентрація азотної кислоти в рідкій фазі суспензії залишається на сталому рівні.

Азотиста кислота ( $\text{HNO}_2$ ) – нестійка сполука, що прагне до розкладання за реакцією:



Погано розчинний NO прагне виділитися з рідкої в газову фазу:



Процес за рівнянням (4.8) проходить досить швидко, і хоча NO утворює пересичений розчин у кінцевому підсумку оксид азоту NO виділяється в атмосферу.

У реакторі-гідрататорі в результаті проходження реакцій між окиснювачем і «робочим» розчином карбаміду утворюється додаткова кількість «базової» суспензії, що перетікає в реактор-нейтралізатор.

Для нейтралізації кислого «базового» розчину використовують технічну аміачну воду, яку дозують в реактор-нейтралізатор, підтримуючи в нейтралізованому розчині значення рН від 6 до 7,5 [152].

У реакторі-нейтралізаторі проходить взаємодія аміачної води як із вільною азотною кислотою, що міститься в рідкій фазі, за реакцією (4.9), так і за реакцією (4.10) з азотною кислотою, яка перебуває у твердому стані у вигляді нітрату карбаміду:



Продукт нейтралізації – практично прозорий розчин суміші аміачної селітри і карбаміду.



Одночасно в «базову» суспензію вводять контрольовану кількість карбаміду в сухому вигляді. Склад суміші, яка витікає з реактора-нейтралізатора, за своїм складом близький до складу готового азотного добрива. Частина зазначеного розчину у вигляді «робочого» розчину карбаміду дозують у реактор-гідрататор, а частину – подають на абсорбер. Інша кількість нейтралізованого розчину спрямовується на склад готової продукції. На складі готової продукції рН і склад добрива можуть бути відкоригованими шляхом введення в них додаткової кількості карбаміду, аміачної води, а за необхідності, й води.

Готове добриво за своєю суттю є водним розчином суміші аміачної селітри і карбаміду. Корисним компонентом добрива є й діаміофос  $\text{NH}_4\text{HPO}_4$ , що утворюється при нейтралізації такого інгібітора корозії, як ортофосфорна кислота.

Основними стадіями виробництва є:

- гідратація окиснювача в спеціальному технологічному середовищі – «базовій» суспензії – при одночасному введенні «робочого» розчину, що містить карбамід;
- нейтралізація «базової» суспензії аміачною водою або іншим нейтралізуючим реагентом з одночасним введенням карбаміду.
- Поділ нейтралізованого технологічного середовища на три потоки:
  - 1) стадію гідратації окиснювача;
  - 2) санітарне очищення газоповітряної суміші, що відсмоктується з реакторів і ємностей установки;
  - 3) приготування добрива азотного рідкого планованого складу (КАС-20, КАС-25 або КАС-25J) шляхом коригування його складу і рН аміачною водою, карбамідом і водою.

**4.3.2. Опис технологічної схеми (додаток Б).** *Стадія отримання «робочого» розчину карбаміду.* Реалізація технології проводиться під час

роботі вентилятора (поз. В-17) і абсорбера (поз. А-16), тобто в умовах, коли з усіх апаратів відсмоктується повітря, що містить можливі забруднення.

Після завершення пускового періоду, який реалізується за спеціальною програмою, в реакторі-гідрататорі поз. Р-7 знаходиться «базова» суспензія, а в реакторі-нейтралізаторі поз. Е-1 нейтралізований продукт, отриманий в результаті нейтралізації «базової» суспензії аміачною водою. У ході безперервної роботи установки з реактора-гідрататору поз. Р-7 в реактор-нейтралізатор Е1 стікає «базова» суспензія, що містить азотну кислоту, аміачну селітру і у вигляді твердої фази нітрат карбаміду.

У спеціальний карманреактора (поз. Е-1) шнеком-дозатором (поз. Д-6) із бункера (поз. Е-5) подається гранульований карбамід. У реактор (поз. Е-1) насосом-дозатором (поз. Н-9) подається аміачна вода (22–25 %  $\text{NH}_3$ ) з ємності (поз. Е-8). На установці безперервної дії за ємність (поз. Е-8) використовуються каністри з аміачною водою ємністю 40 дм<sup>3</sup>. Кількість уведеної аміачної води повинна бути достатньою для нейтралізації всіх форм азотної кислоти, що надходить у складі «базової» суспензії. У нейтралізованому технологічному середовищі, що знаходиться в реакторі (поз. Е-2), підтримується рН у межах 6–7,5.

Стінки кармана завантаження карбаміду виконані з перфорованого листа з розміром отворів 1–1,5 мм. Днище кармана суцільне.

Під час роботи мішалки в реакторі-нейтралізаторі (поз. Е-1) проходять нейтралізація азотної кислоти і збагачення продукту нейтралізації карбамідом. При роботі мішалки в секцію-карман через його фронтальну поверхню надходить розчин, що розчиняє карбамід. Потім збагачений карбамідом розчин витікає через кормову поверхню кармана в реактор-нейтралізатор (поз. Е-1).

У результаті цих операцій у реакторі-нейтралізаторі (поз. Е-1) формується розчин, що містить 50–60 % нітрату амонію і 10–20 % карбаміду.

Розчин із реактора-нейтралізатора (поз. Е-1) розподіляється таким чином. Частина його у вигляді «робочого» розчину карбаміду насосом-дозатором

(поз. Н-3) дозується в реактор-гідрататор (поз. Р-7). «Робочий» розчин карбаміду перед подачею в реактор-гідрататор (поз. Р-7) охолоджують водою в теплообміннику (поз. Т-18). Інша його частина насосом-дозатором (поз. Н-4) спрямовується на зрошення насадки абсорбера (поз. А-16), звідти стікає назад у нейтралізатор (поз. Е-1). Надлишок нейтралізованого розчину з нейтралізатора (поз. Е-1) перетікає в буферний бак (поз.Е-2), звідти періодично зливається в поліетиленові бочки як готова продукція. Бак буферний (поз.Е-2) обладнаний мішалкою.

*Стадія гідратації окиснювача з отриманням «базової» суспензії.* На стадії гідратації проходять процеси гідролізу окислів азоту, які вводяться в складі окиснювача, з утворенням додаткової кількості азотної кислоти і перекладання частини азотної кислоти в тверду фазу у вигляді нітрату карбаміду. У рідкій фазі «базової» суспензії при гідролізі  $\text{NO}_2$  проходять утворення і знешкодження монооксида азоту ( $\text{NO}$ ).

Окиснювач на установку підвозиться в спеціальних бочках (поз. Е-10). Після розтину бочки поз. (Е-10) на її горловину встановлюється сифон, який під'єднується до сифонної посудини (поз. Е-11). Окиснювач насосом (поз. Н-13) із сифонної посудини (поз. Е-11) подається в «базовий» розчин, що знаходиться в нижній частині реактора-гідрататора (поз. Р-7).

Одночасно з окиснювачем у зазначену зону реактора-гідрататора (поз. Р-7) подається «робочий» розчин карбаміду. Подача «робочого» розчину карбаміду здійснюється насосом-дозатором (поз. Н-3) з реактора-нейтралізатора (поз. Е-1) через теплообмінник типу «труба в трубі» (поз. Т-18).

Процес гідратації проходить в реакторі-гідрататорі (поз. Р-7), що являє собою циліндричний апарат із водяною сорочкою, обладнаний мішалкою турбінного типу. У газовому просторі на валу мішалки є піногасна лопать. Для відведення тепла хімічних реакцій усередині реактора-гідрататора розміщений змійовиковий теплообмінник. За охолоджувальний реагент використовується вода з початковою температурою не більше  $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

У реакторі-гідрататорі (поз. Р-7) підтримуються такі умови, за яких уповільнений перехід NO з рідкої в газову фазу, тому NO встигає вступити в реакцію з карбамідом з утворенням газоподібних малонебезпечних сполук  $\text{CO}_2$  і  $\text{N}_2$ .

Під час роботи реактора-гідрататора (поз. Р-7) при подачі реагентів формується пінна суспензія. Піна в апараті руйнується під впливом піногасної лопаті без використання спеціальних препаратів-піногасників. Продуктом руйнування пінного шару є суміш  $\text{CO}_2$  і  $\text{N}_2$ . Газоподібні продукти та атмосферне повітря відсмоктуються з реактора-гідрататора (поз. Р-7) і передаються на стадію санітарного газоочищення в абсорбер (поз. А-16). Одержана в реакторі-гідрататорі (поз. Р-7) додаткова маса «базової» суспензії з густиною  $1,400\text{--}1,500 \text{ г/см}^3$  через перелив перетікає в реактор-нейтралізатор (поз. Е-1).

*Стадія мокрого санітарного очищення газів.* Забруднення газоповітряної суміші, що відсмоктується з реактора-гідрататора (поз. Р-7), в основному визначається тиском парів  $\text{HNO}_3$  над «базовою» суспензією. Оскільки рідка фаза «базової» суспензії – це розчин азотної кислоти ( $30\text{--}40\% \text{ HNO}_3$ ), то рушійна сила надходження парів  $\text{HNO}_3$  в газову фазу визначається парціальним тиском парів  $\text{HNO}_3$  над цією кислотою.

Абсорбер (поз. А-16) насадкового типу зрошується «робочим» розчином карбаміду, у якого досить високе значення рН. Тому очищення газоповітряної суміші буде супроводжуватися не лише уловлюванням кислих бризок, але й хімічною та фізичною асиміляцією пароподібної  $\text{HNO}_3$ . Система абсорбції певною мірою здатна вловлювати і оксиди азоту як у формі NO, так і у формі  $\text{NO}_2$ , що важливо у пусковий період роботи установки і при тимчасовому порушенні процесу гідратації окиснювача. Відпрацьований абсорбційний розчин з абсорбера (поз. А-16) спрямовують у реактор-нейтралізатор (поз. Е-1). Очищена газоповітряна суміш відсмоктується вентилятором (поз. В-17) і викидається в атмосферу. Організований газовий викиді з вихлопної труби є джерелом 1.

*Стадія отримання «робочого» розчину карбаміду.* Після завершення пускового періоду в реакторі-гідрататорі (поз. Р-7) знаходиться «базова» суспензія, а в реакторі-нейтралізаторі поз. Е-1 – нейтралізований продукт, отриманий у результаті нейтралізації «базової» суспензії аміачною водою. У ході безперервної роботи установки з реактора-гідрататора (поз. Р-7) в реактор-нейтралізатор (поз. Е-1) стікає «базова» суспензія, що містить азотну кислоту, нітрат амонію і у вигляді твердої фази нітрат карбаміду. У спеціальний карман реактора-нейтралізатора (поз. Е-1) шнеком-дозатором (поз. Д-6) з бункера (поз. Е-5) подається гранульований карбамід. У цей самий карман реактора-нейтралізатора (поз. Е-1) насосом-дозатором (поз. Н-9) подається аміачна вода (22–25 %  $\text{NH}_3$ ) з ємності (поз. Е-8). На установці безперервної дії за ємності (поз. Е-8) використовуються каністри з аміачною водою ємністю 40  $\text{дм}^3$ . Кількість уведеної аміачної води повинна бути достатньою для нейтралізації всіх форм азотної кислоти, що надходить у складі «базової» суспензії. У нейтралізованому технологічному середовищі, що знаходиться в реакторі-нейтралізаторі (поз. Е-1), підтримується рН у межах 6–7,5.

Під час роботи мішалки в реакторі-нейтралізаторі (поз. Е-1) проходять нейтралізація азотної кислоти і збагачення продукту нейтралізації карбамідом. При роботі мішалки в секцію-карман через його фронтальну поверхню надходить розчин, що розчиняє карбамід. Потім збагачений карбамідом розчин витікає через кормову поверхню кармана в реактор-нейтралізатор (поз. Е-1). У результаті цих операцій у реакторі-нейтралізаторі (поз. Е-1) формується розчин, що містить 50–60 % нітрату амонію і 10–20 % карбаміду. Розчин із реактора-нейтралізатора (поз. Е-1) розподіляється таким чином.

Частина його у вигляді «робочого» розчину карбаміду насосом-дозатором (поз. Н-3) дозується в реактор-гідрататор (поз. Р-7). «Робочий» розчин карбаміду перед подачею в реактор-гідрататор (поз. Р-7) охолоджують водою в теплообміннику (поз. Т-18). Інша його частина насосом-дозатором

(поз. Н-4) спрямовується на зрошення насадки абсорбера (поз. А-16), звідти стікає в реактор-нейтралізатор (поз. Е-1). Надлишок нейтралізованого розчину з реактора-нейтралізатора (поз. Е-1) перетікає в буферний бак (поз. Е-2), звідти періодично зливається в поліетиленові бочки як готова продукція. Бак буферний (поз. Е-2) обладнаний мішалкою.

*Стадія гідратації окиснювача.* Процес гідратації проводять у реакторі-гідрататорі (поз. Р-7), що являє собою циліндричний апарат, обладнаний мішалкою турбінного типу. У газовому просторі на валу мішалки є піногасник на лопаті. Для відведення тепла хімічних реакцій усередині реактора - гідрататора розміщений теплообмінник зміюподібного типу. За охолоджувальний реагент використовується вода. Обсяг «базової» суспензії повинен бути більшим, ніж сумарний обсяг реагентів, що подаються в реактор-гідрататор (окиснювача і «робочого» розчину карбаміду), в 5–8 разів.

Процес гідратації здійснюють при інтенсивному перемішуванні, що забезпечує швидке розосередження окиснювача в масі «базової» суспензії, а також запобігає утворенню локальних обсягів технологічної суміші, з яких може виділятися NO.

Відведення тепла необхідне для того, щоб процес гідратації проходив за температури досить низької порівняно з температурою кипіння окиснювачів. Такі температурні умови сприяють утворенню пересичених розчинів NO. Під час роботи реактора-гідрататора при подачі реагентів формується спінена суспензія. Обсяг пінної маси не перевищує обсягу вихідної «базової» суспензії. Піна в апараті саморуйнується без уведення спеціальних препаратів-піногасників. Напрацьована додаткова маса «базової» суспензії з густиною 1,400–1,500 г/см<sup>3</sup> через перелив перетікає в реактор-нейтралізатор.

Продуктом руйнування пінного шару є суміш CO<sub>2</sub> і N<sub>2</sub>. Газоподібні продукти й атмосферне повітря відсмоктують із реактора-гідрататора і передають на стадію санітарного газоочищення.

У реактор-гідрататор (поз. Р-7) насосом–дозатором (поз. Н-13) подається окиснювач із сифонної посудини (поз. Е-11).

Окиснювач до дослідної установки підвозиться в бочках (поз. Е-10). Після встановлення бочки (поз. Е-10) на її горловину встановлюється сифон, який під'єднується до сифонної посудини (поз. Е-11). Окиснювач подається в «базовий» розчин у нижню частину реактора-гідрататора (поз. Р-7), нижче лопаті мішалки.

Одночасно з окиснювачем у зазначену зону реактора-гідрататора (поз. Р-7) подається «робочий» розчин карбаміду. Подача «робочого» розчину карбаміду здійснюється насосом-дозатором (поз. Н-3).

У реакторі-гідрататорі (поз. Р-7) в ізотермічних умовах «базової» суспензії проходять гідроліз окислів азоту ( $N_2O_4$ ), синтез додаткової кількості азотної кислоти і знешкодження монооксиду азоту (NO). У результаті ряду фізико-хімічних процесів у реакторі-гідрататорі азотна кислота, що надходить з окиснювачем і утворюється з окислів азоту, частково переходить у тверду фазу у вигляді нітрату карбаміду. Завдяки переходу частини азотної кислоти в тверду фазу її концентрація в рідкій фазі «базової» суспензії підтримується в межах 30–40 %, що дуже важливо для запобігання виділення монооксиду азоту (NO) в газову фазу. Практично повне запобігання появі оксидів азоту в газовій фазі досягається при температурі реакційної маси не більше 30 °С.

#### **4.4. Розрахунок економічної ефективності впровадження технології одержання азотних добрив при утилізації азотнокислого окиснювача**

Розрахунок очікуваного економічного ефекту від перероблення меланжу при використанні запропонованої технології доцільно проводити за кількома напрямками:

- Економія бюджетних коштів при утилізації меланжу порівняно з витратами на його зберігання.

- Економія бюджетних коштів при утилізації меланжу саме за запропонованою технологією порівняно з технологіями спалювання меланжу.
- Порівняння вартості одержаних від перероблення меланжу рідких азотних добрив із вартістю аміачної води 25 % NH<sub>3</sub> як максимально наближеної до новостворених добрив за хімічним складом продукції.
- Розрахунок суми прибутку від реалізації вироблених рідких азотних добрив.

Таблиця 4.3 – Дані для розрахунків

№ з/п	Показник	Од. вимірювання	Умовне позначення	Значення показника
1	Кількість меланжу, що потребує перероблення	т	Ам	16000
2	Коефіцієнт виходу готового продукту з 1т меланжу	т/рік	Кв	2,08
3	Продуктивність установки з перероблення	т/рік	Пу	8000
4	Умовні капітальні витрати на розроблення технології та виготовлення дослідної установки	грн.	КВ	3500000
5	Річні витрати на утримання та охорону місць зберігання меланжу	грн/т	Взб	600
6	Вартість аміачної води 25 % NH <sub>3</sub>	грн/т	Сам	450
7	Собівартість продукту перероблення меланжу	грн/т	СВпр	175
8	Умовний коефіцієнт рівня прибутку для формування вартості продукту перероблення		Кпр	1,1
9	Вартість технології спалювання меланжу	дол/т	ВС\$	1400



Напрямок 1. На території України розміщено вісім основних баз зберігання меланжу, щоналежать Міністерству оборони України. Витрати на утримання цих баз та їх охорону з кожним роком зростають. На цей час за попередніми даними такі витрати становлять приблизно 600 грн/т меланжу за 1 рік.

При продуктивності установки з перероблення меланжу 8000 т за 1 рік вся кількість меланжу може бути утилізована за 2 роки:

$$A_m: P_u = 16000 : 8000 = 2 \text{ роки.}$$

Розрахункова сума витрат на утримання баз зберігання за 2 роки становить

$$\sum V_{зб} = V_{зб} \cdot A_m \cdot 2 = 600 \cdot 16000 \cdot 2 = 19\,200\,000 \text{ грн.}$$

При повній утилізації всієї наявної кількості меланжу потреба в таких значних коштах відпадає, тобто всю цю суму можна вважати за суму економії бюджетних коштів від самої утилізації меланжу ( $E_k$ ). Річний економічний ефект від утилізації меланжу за запропонованою технологією з урахуванням капітальних витрат на впровадження становить

$$E_{рiч.} = \frac{E_k - KB}{2,13} = \frac{19200000 - 3500000}{2} = 7850000 \text{ грн.}$$

Термін окупності умовних капітальних витрат на впровадження становить:

$$T = \frac{KB}{E_{рiч.}} = \frac{3500000}{7850000} \cdot 12 = 5,35 \text{ міс.}$$

У цьому розрахунку не відображені збитки, завдані державі з екологічної точки зору, які зараз неможливо відбити в цифрах і які поки що не зафіксовані, від самої наявності на її території такої високотоксичної речовини, як меланж.

Не враховані також збитки у випадку надзвичайних ситуацій у місцях зберігання цієї речовини, ймовірність яких із кожним роком зростає через корозію сховищ. Якщо взяти до уваги всі ці фактори, то економічний ефект від утилізації високотоксичних відходів – меланжу – багаторазово зростає.

Напрямок 2. Технічні рішення з утилізації меланжу, які існують на цей час, пропонують технології спалювання меланжу без одержання цільових продуктів перероблення, і поряд із цим, вимагають значних коштів. Свого часу в Молдові за кошти НАТО було ліквідовано шляхом спалювання сховище меланжу з розрахунку 1400 дол. США за 1 т меланжу.

Тобто для порівняльної характеристики технологій беремо саме цю суму витрат на втілення технології спалювання:

BC\$ = 1400 дол. США/тонну, у вітчизняній валюті: BC  
= 11200грн/тонну (курс 1\$ = 8,00 грн.).

Економічний ефект впровадження запропонованої технології перероблення меланжу на азотні добрива порівняно з технологією спалювання становить:

$$E = BC \cdot A_m - KB = 11200 \cdot 16000 - 3500000 = 175700000 \text{ грн.}$$

Такий значний економічний ефект при порівнянні двох технологій ще підкреслює той факт, що технологію спалювання можна вважати безперспективною з точки зору одержання цільового продукту перероблення. Технологія перероблення меланжу на азотні добрива, навпаки, обумовлює одержання в результаті її впровадження значної кількості корисної хімічної продукції. Вихід готового продукту після перероблення усієї кількості меланжу становитиме:

$$A = A_m \cdot K_b = 16000 \cdot 2,08 = 33280 \text{ тон.}$$

У масштабах держави це обумовить збільшення внутрішнього валового продукту (ВВП) на суму

$$A \cdot C_{\text{Впр}} \cdot K_{\text{пр}} = 33280 \cdot 175 \cdot 1,1 = 6406400 \text{ грн.}$$

Напрямок 3. У результаті перероблення меланжу з використанням запропонованої технології отримуємо новий вид рідких азотних добрив із вмістом азоту  $N = 21\text{--}25\%$  і вище. Цей продукт є аналогом сечовино-аміачних сумішей і насамперед аміачної води  $25\% \text{ NH}_3$ . Але, як уже було зазначено, за біологічними дослідженнями, ефективність нового виду рідких азотних добрив порівняно з аміачною водою значно вища, а ціна, навпаки, може бути меншою через невелику собівартість продукту перероблення меланжу, яку обумовила відсутність використання теплової енергії для технологічних потреб. Завдяки цим позитивним характеристикам продукції знайдено потенційного споживача, а саме укладено договір із “Чернігівоблагрохім”.

Цей напрямок розрахунку економічного ефекту базується на порівнянні вартості одержаного від перероблення меланжу рідкого азотного добрива з вартістю максимально наближеної до нього за складом та використанням хімічної продукції – аміачної води  $25\% \text{ NH}_3$ .

Виведемо необхідні розрахункові дані.

Загальна кількість виробленого готового продукту, як було розраховано раніше, становить  $A = 33280$  тонн.

Вартість однієї тонни одержаного продукту ( $C_{\text{пр}}$ ):

$$C_{\text{пр}} = C_{\text{Впр}} \cdot K_{\text{пр}} = 175 \cdot 1,1 = 193 \text{ грн.}$$

Питомі капітальні витрати на 1 тону виробленого продукту ( $K_{\text{Впит}}$ ):

$$KB_{num.} = \frac{KB}{A} = \frac{3500000}{33280} = 105 \text{ грн./т.}$$

При порівнянні вартості аміачної води в кількості, що дорівнює кількості виробленого продукту, з вартістю цього продукту і навіть з урахуванням суми капітальних витрат на впровадження технології загальний економічний ефект використання зазначеного продукту замість аміачної води становитиме:

$$E = (C_{ам} - C_{пр} - KB_{пит}) \cdot A = (450 - 193 - 105) \cdot 33280 = 5058560 \text{ грн.}$$

Тобто споживачі цієї продукції зможуть заощадити за 2 роки (термін перероблення усієї кількості меланжу) суму коштів у розмірі розрахованої суми. Зважаючи на те, що споживачем мінеральних добрив є аграрний сектор, зниження ціни на добриво повинно привести до здешевлення сільськогосподарської продукції, що, у свою чергу, може позитивно позначитися на економічних показниках регіону – споживача продукції.

Напрямок 4. Цей напрямок розрахунку економічного ефекту перероблення меланжу складається з розрахунку очікуваного прибутку при переробленні меланжу від реалізації продукту перероблення самим підприємством – переробником. Одним з переваг викладеної технології перероблення є наявність потенційного споживача і гарантований збут рідкого азотного добрива.

Як було розраховано раніше, вартість 1 тонни продукту становить  $C_{пр} = 193$  грн, загальна кількість продукції  $A = 33280$  тонн.

Прибуток від реалізації всієї партії становитиме:

$$П = (C_{пр} - C_{впр}) \cdot A = (193 - 175) \cdot 33280 = 599040 \text{ грн.}$$

Податку на прибуток буде сплачено:  $599040 \cdot 0,25 = 149760$  грн.

Отже, поряд з утилізацією високотоксичних речовин, економією бюджетних коштів у зв'язку з відсутністю потреби їх зберігання та охорони, держава при запровадженні запропонованої технології отримає ще й додаткові

кошти до бюджету у вигляді податку на прибуток від реалізації продукту перероблення.

#### **Висновки до розділу 4**

Розроблена апаратурно-технологічна схема процесу екологічно безпечної абсорбційної технології утилізації компонентів азотнокислого окиснювача шляхом перероблення його на мінеральне азотне добриво.

Проведено дослідно-промислові випробування технології перероблення токсичних компонентів окиснювача на мінеральне добриво «Добриво азотне рідке (КАС)».

Розрахований економічний ефект упровадження технології утилізації меланжу за запропонованою схемою з урахуванням капітальних витрат на впровадження становить 7 850 000 грн. При цьому термін окупності умовних капітальних витрат на впровадження становить 5,3 місяця.

## РОЗДІЛ 5

### ЕКОЛОГІЧНА НЕБЕЗПЕКА ПРИ ЗБЕРІГАННІ ТА ПЕРЕРОБЛЕННІ ОКИСНЮВАЧІВ РАКЕТНОГО ПАЛИВА В УКРАЇНІ

#### 5.1 Оцінка наслідків та ризиків при аварії на сховищі меланжу

##### 5.1.1. Методологія оцінки масштабів аварії та ризику для населення.

При постановці завдання для розрахунку прогнозованої оцінки екологічного ризику від джерела, що містить токсичні речовини, головним об'єктом турботи – реципієнтом – є людина. Усі види ризиків (індивідуальний, екологічний і соціальний) орієнтуються на збереження життя та здоров'я людини. У зв'язку з цим необхідно визначити загрозу для людини, її життя та здоров'ю в умовах порушення цілісності ємностей, в яких зберігається «меланж».

Для визначення масштабів можливих аварійних витоків токсичних компонентів, а також для кількісної оцінки можливих ризиків для життя та здоров'я людей пропонується розглянути метод, запропонований U.S. Environmental Protection Agency [153]. Для цього було використано програмний продукт ALOHA® 5.4.4, розроблений Office of Emergency Management, EPA, який використовується для розрахунку розподілення концентрацій при випаровуванні забруднювальних речовин унаслідок аварійного розливу.

Всі припущення щодо масштабів аварії у процесі оцінки ризику орієнтовано на найгірші наслідки. Дані, необхідні для розрахунку, наведені у таблиці 5.1.

Ранжування ступеня забруднення проводили за концентраціями, які наведеними у базі даних концентрацій Acute Exposure Guideline Levels [154]. Згідно з методикою AEGLS визначається 3 рівні концентрацій: AEGL-1, AEGL-2 та AEGL-3 відповідно.

Таблиця 5.1 – Вихідні дані для розрахунків

Місцеположення	Смт. Любашівка
Координати	Широта 47°52'20.80" Півн. Довгота 30°16'42.50" Схід.
Висота над рівнем моря	179 метрів
Забруднювальні речовини:	Кислота нітратна, Діоксид нітрогену
Швидкість вітру	5 м/с
Напрямок вітру	0° (Північний)
Температура	20 °С, інверсія відсутня
Тип джерела	Рідина на поверхні землі
Площа розливу	200 м <sup>2</sup>
Маса розливої рідини	15 т
Моделі розподілу	Модель Гауса, Модель важких газів

AEGL-1 є концентрацією у повітрі (вираженою в ppm [частин на мільйон] або мг/м<sup>3</sup> [міліграмів на кубічний метр]) речовини, вище якої передбачається, що населення в цілому, а також вразливі особи, можуть відчувати помітний дискомфорт, роздратування або деякі безсимптомні невідчутні ефекти. Однак наслідки не завдають непоправної шкоди і є такими, що проходять та оборотними після припинення впливу.

AEGL-2 є концентрацією у повітрі (вираженою в ppm [частин на мільйон] або мг/м<sup>3</sup> [міліграмів на кубічний метр]) речовини, вище якої передбачається, що населення в цілому, а також вразливі особи можуть відчувати незворотні або інші серйозні, тривалі несприятливі наслідки для здоров'я або порушення здатності до відновлення.

AEGL-3 є концентрацією у повітрі (вираженою в ppm [частин на мільйон] або мг/м<sup>3</sup> [міліграмів на кубічний метр]) речовини, вище якої передбачається, що населення в цілому, а також вразливі особи можуть відчувати побічні ефекти для здоров'я, які загрожують життю або спричиняють смерть.

Рівні концентрацій за експозицією 60 хвилин для діоксиду нітрогену та 8 годин для концентрованої нітратної кислоти наведені у таблиці 5.2.

Таблиця 5.2 – Концентрації нітратної кислоти та діоксиду азоту, що відповідають рівням AEGL-1, AEGL-2 та AEGL-3

Рівень небезпечної концентрації	Речовина та концентрація			
	нітратна кислота		діоксид нітрогену	
	ppm	мг/м <sup>3</sup>	ppm	мг/м <sup>3</sup>
AEGL-1	0,16	0,387	0,50	0,94
AEGL-2	3,0	7,73	12	22,58
AEGL-3	11	28,35	20	37,64

Графіки, які відображають швидкість випаровування для діоксиду нітрогену та нітратної кислоти, наведені на рис. 5.1 та 5.2 відповідно.

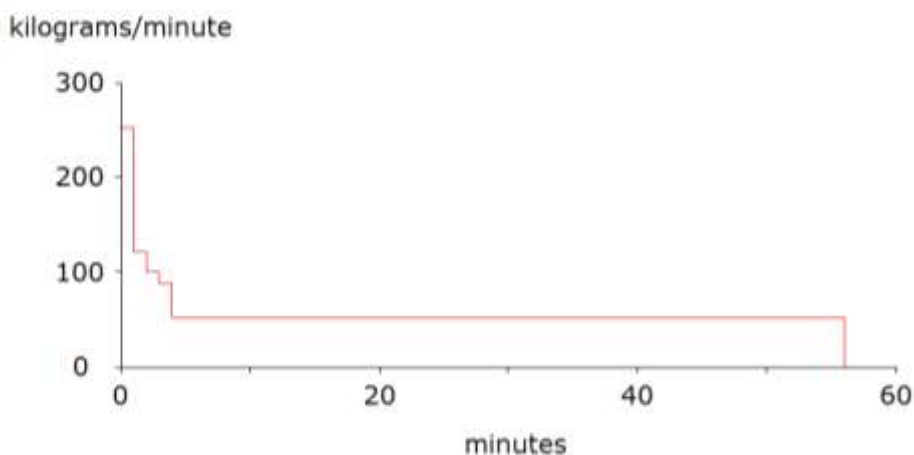


Рисунок 5.1 – Швидкість випаровування діоксиду нітрогену

Як бачимо з рис. 5.1 та 5.2, швидкість випаровування нітратної кислоти значно менша, ніж діоксиду нітрогену.



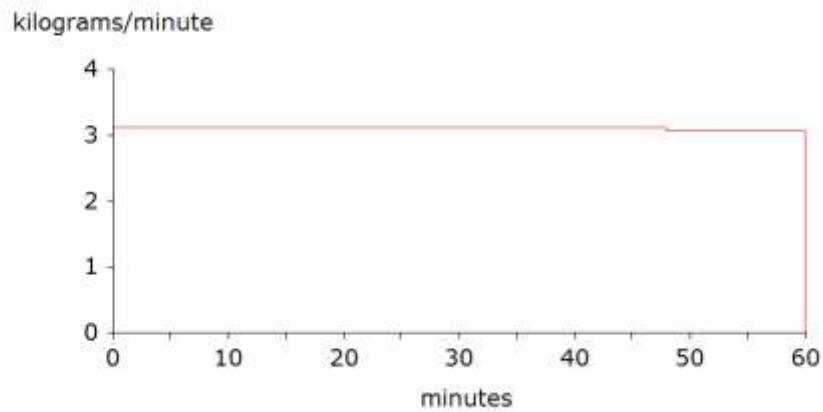


Рисунок 5.2 – Швидкість випаровування нітратної кислоти

Весь діоксид випарується за 58 хвилин. Час випаровування нітратної кислоти знаходимо за формулою (5.1):

$$T = \frac{m}{\vartheta}, \quad (5.1)$$

де  $m$  – маса нітратної кислоти,  $\vartheta$  – швидкість випаровування.

Таким чином,

$$T = \frac{11250 \text{ кг}}{3,1 \text{ кг/хв}} = 3629 \text{ хв} = 60,5 \text{ години},$$

тому за допустимі концентрації рівнів AEGL-1, AEGL-2 та AEGL-3 для азотної кислоти беремо 8 годин, а для діоксиду нітрогену – 60 хвилин.

**5.1.2. Прогнозування масштабу зони та рівнів забруднення від аварійного розливу меланжу.** Використовуючи програмний продукт ALOHA® 5.4.4 та вихідні дані, відображені у 5.1.1, був проведений розрахунок зони забруднення та рівнів концентрації при розливі меланжу для діоксиду нітрогену і нітратної кислоти. Результати відображені на рисунках 5.3–5.6. Отримані результати розподілу рівнів забруднення атмосферного повітря діоксидом нітрогену та нітратною кислотою, нанесені на карту місцевості із зазначеним місцем зберігання меланжу, наведені в додатку В (рис. В.1 та В.2 відповідно).

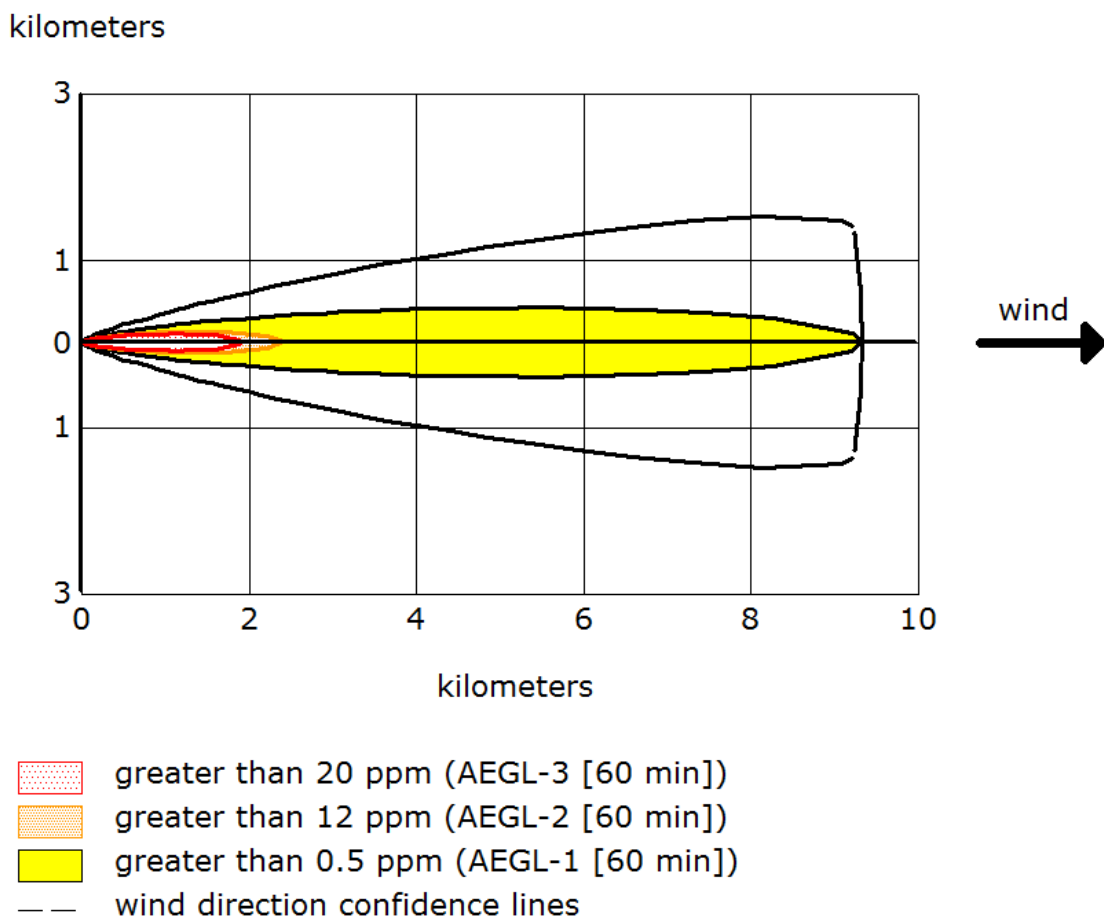


Рисунок 5.3 – Забруднення від діоксиду нітрогену при розливі меланжу

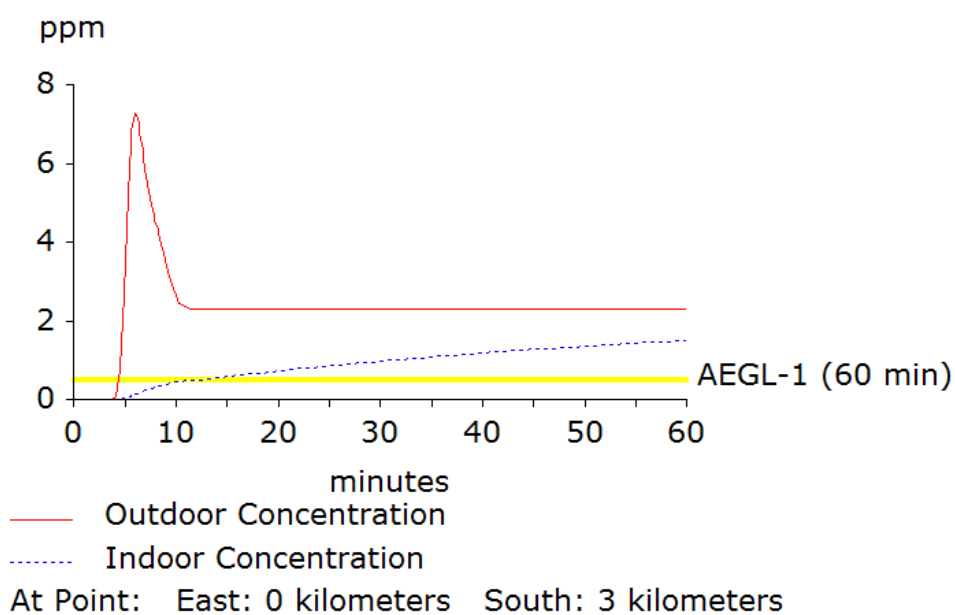


Рисунок 5.4 – Концентрація діоксиду азоту на відстані 3 кілометри у напрямку на південь

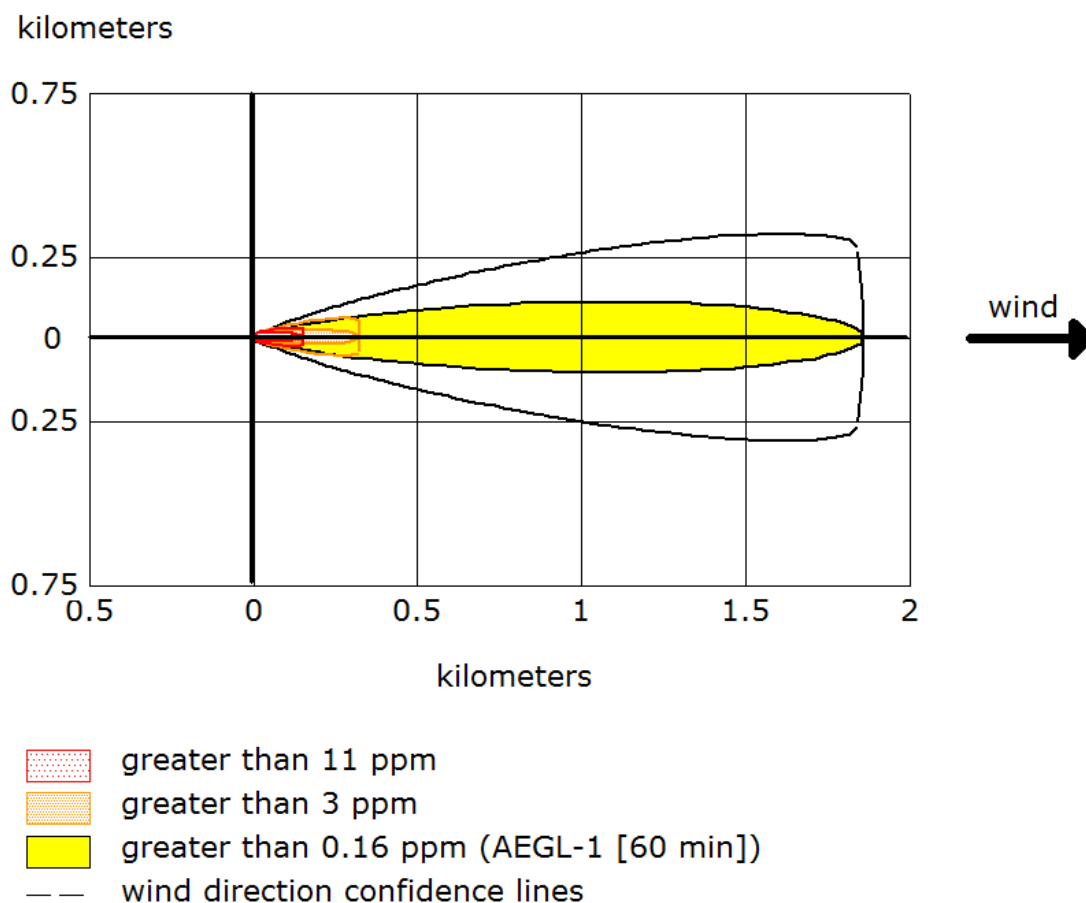


Рисунок 5.5 – Забруднення від нітратної кислоти при розливі меланжу

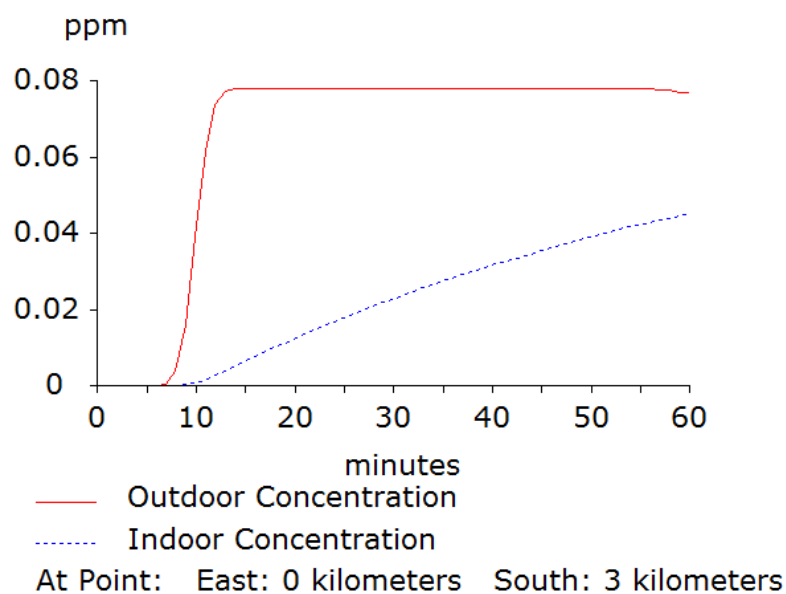


Рисунок 5.6 – Концентрація нітратної кислоти на відстані 3 кілометри у напрямку на південь

Оскільки основний вміст меланжу становлять такі забруднювальні речовини, як діоксид нітрогену та нітратна кислота, то виконували розрахунок для обох речовин. Як бачимоз отриманих результатів на рис. 5.3–5.6, найбільш сильним забруднювачем буде діоксид нітрогену. Глибина ураження при розливі меланжу за нижньою допустимою границею становитиме 9,2 кілометра від діоксиду нітрогену та 1,8 кілометра – від нітратної кислоти. Концентрацію забруднювальних речовин визначали на відстані 3 км, що пов'язано з розміщенням населеного пункту та існуванням реальної загрози для людей. Концентрація діоксиду азоту через 10 хвилин після початку впливу його над територією населеного пункту на порядок вища від концентрації нітратної кислоти за тих самих умов.

Визначення сумарного ризику для життя та здоров'я людини при впливі забрудненого повітря внаслідок аварійного розливу меланжу проводиться за формулою (5.2):

$$HI = E1/AL1 + E2/AL2 + \dots + Ei/ALi, \quad (5.2)$$

де  $HI$  – індекс ризику;

$Ei$  – рівень експозиції  $i$ -ї речовини;

$ALi$  – максимально прийнятний рівень.

$$HI = \frac{E(NO_2)}{AL(NO_2)} + \frac{E(HNO_3)}{AL(HNO_3)} = \frac{7}{12} + \frac{0,08}{0,16} = 1,08.$$

Отриманий індекс ризику  $HI = 1,08$  засвідчує, що забруднене внаслідок аварії атмосферне повітря буде негативно впливати на здоров'я та життя людей у зоні поширення забруднювальних речовин. Адже рівень індексу ризику  $HI > 1$  є небезпечним для людини та неприйнятним [155].

## **5.2 Визначення та порівняння можливих екологічних ризиків від перероблення азотнокислих окиснювачів**

Ризики, що виникають при тривалому зберіганні багатотоннажного відходу, враховуючи також платежі за його розміщення в навколишньому середовищі, здатні перевищити ризики і витрати на його перероблення. З цих причин доцільність перероблення окиснювача необхідно, перш за все, розглядати з точки зору запобігання шкоді та економічної доцільності.

Перероблення токсичних компонентів азотнокислого окиснювача дає три беззаперечні переваги:

- 1) запобігання можливому екологічному ризику в процесі зберігання реакційних мас;
- 2) зниження витрат на зберігання;
- 3) отримання цінної сировини для народного господарства.

Для будь-якого підприємства, що становить потенційну загрозу викидів небезпечних речовин, завжди необхідно проводити прогнозовану оцінку ризиків, що можуть відбутися при можливих відмовах в устаткуванні та обладнанні. З цією метою проведемо аналіз ризиків, можливих при роботі установки з перероблення азотнокислого окиснювача на мінеральне добриво.

Вихідні дані для прогнозованої оцінки можливих ризиків при переробленні токсичних компонентів окиснювача.

Найбільш простою моделлю, що описує поширення шкідливої газоподібної речовини у приземному шарі, є та, яка враховує висоту труби (висоту вузла, з якого може витікати окиснювач), агрегатний стан шкідливого компонента, швидкість витікання, різницю в температурах витікання газу і оточуючого повітря, діаметр отвору. У таблиці 5.3 наведені ці характеристики.

Кількість нітратної кислоти, що буде виноситися з установки під час проходження реакцій, розраховується за формулою (5.3) [35]:

$$v(\text{HNO}_3) = \frac{P \cdot V \cdot M}{R \cdot T}, \quad (5.3)$$

де  $P$  – тиск насичених парів нітратної кислоти, Па;

$V$  – об'єм газів, що виходять із труби, м<sup>3</sup>/с;

$M$  – молярна маса нітратної кислоти, кг/кмоль;

$R$  – універсальна газова стала, моль/(Дж·К);

$T$  – температура газів, К.

Об'єм ( $V$ ) газів, що виходять із труби, визначається за формулою (5.4):

$$V_{\text{газів}} = \frac{v(\text{N}_2\text{O}_4) \cdot \frac{22,4\text{л}}{\text{МОЛЬ}} \cdot 293 \text{ К}}{273 \text{ К}}, \quad (5.4)$$

де  $v(\text{N}_2\text{O}_4)$  – кількість речовини  $\text{N}_2\text{O}_4$ , що утворюється за 1 с, яка розраховується за формулою (5.5):

$$v(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{n \cdot w(\text{N}_2\text{O}_4)}{M(\text{N}_2\text{O}_4)}, \quad (5.5)$$

де  $n$  – продуктивність установки, кг/год,  $n = 1000$  кг/год;

$w(\text{N}_2\text{O}_4)$  – масова частка  $\text{N}_2\text{O}_4$  у меланжі,  $w(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,22$ ;

$M(\text{N}_2\text{O}_4)$  – молярна маса  $\text{N}_2\text{O}_4$ , кг/кмоль,  $M(\text{N}_2\text{O}_4) = 92$  кг/кмоль.

Розраховуємо  $v(\text{N}_2\text{O}_4)$  за формулою (5.5):

$$v(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{1000 \frac{\text{КГ}}{\text{ГОД}} \cdot 0,22}{92 \text{ КГ/КМОЛЬ}} = \frac{220 \text{ КГ/ГОД}}{92 \text{ КГ/КМОЛЬ}} = \frac{2,39 \text{ КМОЛЬ}}{\text{ГОД}} = 0,664 \text{ МОЛЬ/С.}$$

Знаходимо об'єм газів за формулою (5.4):

$$V_{\text{газів}} = \frac{0,664 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{С}} \cdot 22,4 \text{ Л/МОЛЬ} \cdot 293 \text{ К}}{273 \text{ К}} = 24 \frac{\text{ЛІТРІВ}}{\text{С}} = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ М}^3/\text{С.}$$

Масу витоку  $v(HNO_3)$  розраховуємо за формулою (5.3):

$$v(HNO_3) = \frac{80 \cdot 0,024 \cdot 63}{8,31 \cdot 293} = 0,05 \text{ (г/с)}.$$

Таблиця 5.3 – Вихідні дані для розрахунку можливих ризиків при експлуатації обладнання для перероблення окиснювача на мінеральне добриво

Висота труби Н, м	Діаметр отвору Д, м	Коефіцієнт осідання F	Потужність устаткування, т/год	Маса витоку $v(HNO_3)$ , г/с
3	0,1	1	1	0,05

Результати розрахунків проводилися відповідно до діючої стандартної комп'ютерної програми [153] і представлені на графіку (рис. 5.7).

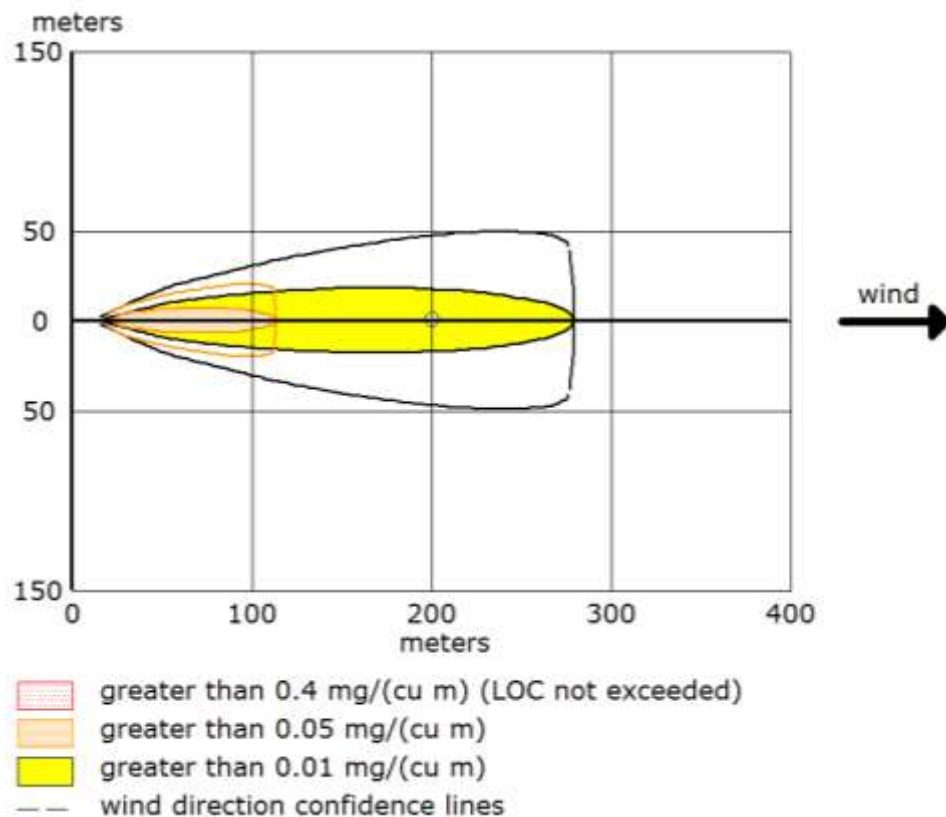


Рисунок 5.7 – Оцінка якості атмосферного повітря у зоні впливу установки з перероблення меланжу

Як бачимо з розрахунків, концентрація нітратної кислоти стає наближеною до 0 на відстані 300 метрів (додаток Г). Звідси випливає, що на відстані 3 кілометри ризик буде відсутнім. Ризик для здоров'я людини від впливу установки перероблення меланжу на території безпосередньої її роботи, тобто у місці зберігання окиснювача, розраховується за формулою (5.2):

$$HI = \frac{E1}{AL1} = \frac{0,055}{0,412} = 0,133.$$

Отримане значення індексу ризику вважається прийнятним, адже  $HI < 1$ .

Використання установки для перероблення меланжу на азотні добрива не може становити небезпеку, і тому орієнтовний ризик у цьому випадку дорівнює 0.

### **5.3 Порівняльна оцінка еколого-економічного збитку в результаті аварійного розливу меланжу з ємності та застосування запропонованої технології перероблення меланжу**

**5.3.1. Оцінка еколого-економічного збитку в результаті аварійного розливу меланжу з ємності.** Збільшена оцінка еколого-економічного збитку від забруднення навколишнього середовища (З) внаслідок аварії на сховищі з меланжем здійснюється на основі підсумовування збитків: атмосфері (З<sub>а</sub>), водним ресурсам (З<sub>в</sub>), земельним ресурсам (З<sub>з</sub>) [156]. Тобто

$$Z = Z_a + Z_v + Z_z. \quad (5.6)$$

Розглянемо випадок аварії ємності, де зберігається 15 тонн меланжу, причому відбувається витік і потрапляння окиснювача у навколишнє середовище. В атмосферне повітря потрапляє діоксид азоту, щоміститься у



меланжі, а водні та земельні ресурси забруднюються за рахунок нітратної кислоти, яка входить до складу азотнокислого окиснювача.

Збиток атмосфері ( $Za$ ) визначається згідно з Методикою розрахунку розмірів відшкодування збитків, заподіяних державі у результаті наднормативних викидів забруднювальних речовин в атмосферне повітря [86].

Розмір відшкодування збитків за наднормативний викид однієї тонни забруднювальної речовини в атмосферне повітря розраховується на основі розміру мінімальної заробітної плати, установлені на час виявлення порушення, помноженої на коефіцієнт 1,1, з урахуванням регулювальних коефіцієнтів (додатки 1, 2 Методики) і показника відносної небезпечності кожної забруднювальної речовини.

Розмір збитків розраховується за формулою (5.7):

$$Za = m_i \cdot 1,1П \cdot A_i \cdot K_T \cdot K_{zi}, \quad (5.7)$$

де  $Za$  – розмір збитків, грн;

$m_i$  – маса  $i$ -ї забруднювальної речовини, викинутої в атмосферне повітря наднормативно, т;

$1,1П$  – розмір мінімальної заробітної плати ( $П$ ) на момент виявлення порушення за одну тонну умовної забруднювальної речовини, помноженої на коефіцієнт (1,1), грн/т;

$A_i$  – безрозмірний показник відносної небезпечності  $i$ -ї забруднювальної речовини;

$K_T$  – коефіцієнт, що враховує територіальні соціально-екологічні особливості;

$K_{zi}$  – коефіцієнт, що залежить від рівня забруднення атмосферного повітря населеного пункту  $i$ -ю забруднювальної речовиною.

Маса діоксиду азоту  $m(\text{NO}_2) = 3,3$  т.

Мінімальна заробітна плата станом на початок 2014 року  $П = 1218$  грн.

Безрозмірний показник відносної небезпечності  $i$ -ї забруднювальної речовини ( $A_i$ ) визначається із співвідношення за формулою (5.8):

$$A_i = 1/\text{ГДК}_i, \quad (5.8)$$

де  $\text{ГДК}_i$  – середньодобова гранично допустима концентрація або орієнтовно безпечний рівень впливу (ОБРВ)  $i$ -ї забруднювальної речовини, мг/м<sup>3</sup>.

$$A(\text{NO}_2) = 1/0,04 = 25.$$

Коефіцієнт, що враховує територіальні соціально-екологічні особливості ( $K_T$ ), залежить від кількості мешканців населеного пункту, його народногосподарського значення і розраховується за формулою (5.9):

$$K_T = K_{\text{нас}} \cdot K_{\phi}, \quad (5.9)$$

де  $K_{\text{нас}}$  – коефіцієнт, що залежить від кількості жителів населеного пункту, за додатком 1 Методики для даного випадку становить 1;

$K_{\phi}$  – коефіцієнт, що враховує народногосподарське значення населеного пункту, за додатком 2 Методики становить 1.

Тому  $K_T = 1$ .

$K_{z_i}$  взяли за 1.

Розмір збитку  $Za$  за формулою (5.7) становить

$$Za = 3,3 \cdot 1,1 \cdot 1218 \cdot 25 \cdot 1 \cdot 1 = 110533,5 \text{ (грн)} = 110,5335 \text{ тис. грн.}$$

Збиток водним ресурсам ( $Zв$ ) визначається згідно з Методикою розрахунку розмірів відшкодування збитків, заподіяних державі внаслідок порушення законодавства про охорону та раціональне використання водних ресурсів [87].

Розрахунок розмірів відшкодування збитків, заподіяних водним об'єктам (крім морських вод) внаслідок аварійного або самовільного скидання

забруднювальних речовин зі зворотними водами, грн, здійснюється за формулою (5.10):

$$Z_{\text{в}} = K_{\text{с}} \cdot K_{\text{кат}} \cdot K_{\text{р}} \cdot k_{\text{з}} (M_{i1} + M_{i2} + \dots + M_{im}) \cdot \gamma_i, \quad (5.10)$$

де  $K_{\text{с}} = 1,5$  – коефіцієнт, що враховує збільшення шкоди водній екосистемі при самовільному чи аварійному скиданні;

$K_{\text{кат}}$  – коефіцієнт, що враховує категорію водного об'єкта, який за додатком 2 Методики становить 1;

$K_{\text{р}}$  – регіональний коефіцієнт дефіцитності водних ресурсів поверхневих вод, який згідно з додатком 3 Методики становить 1,26;

$k_{\text{з}} = 1,5$  – коефіцієнт ураженості водної екосистеми;

$m$  – кількість забруднювальних речовин у зворотних водах ( $m = 1$ );

$M_i$  – маса наднормативного скидання  $i$ -ї забруднювальної речовини у водний об'єкт зі зворотними водами, т ( $M \text{ HNO}_3 = 11,2$  т);

$\gamma_i$  – визначається за формулою (5.11):

$$\gamma_i = \gamma \cdot A_i, \quad (5.11)$$

де  $\gamma$  – проіндексований питомий економічний збиток від забруднення водних ресурсів у поточному році, грн/т, що становить 500 грн/т.

$$\gamma_i = 500 \cdot 10 = 5000.$$

Розмір збитку  $Z_{\text{в}}$  за формулою (5.10) становить

$$Z_{\text{в}} = 1,5 \cdot 1 \cdot 1,26 \cdot 1,5 \cdot 11,2 \cdot 5000 = 158760 \text{ (грн)} = 158,76 \text{ тис. грн.}$$

Збиток земельним ресурсам ( $Z_{\text{з}}$ ) визначається згідно з Методикою визначення розмірів шкоди, заподіяної забрудненням і засміченням земельних ресурсів через порушення природоохоронного законодавства [88].

Розмір шкоди від забруднення земель ( $Z_{\text{з}}$ ) визначається за формулою (5.12):

$$Z_z = A \cdot \Gamma_{O_3} \cdot P_d \cdot K_z \cdot K_H \cdot K_{EG}, \quad (5.12)$$

де  $Z_z$  – розмір шкоди від забруднення земель, грн;

$A$  – питомі витрати на ліквідацію наслідків забруднення земельної ділянки, значення якого дорівнює 0,5;

$\Gamma_{O_3}$  – нормативна грошова оцінка земельної ділянки, що зазнала забруднення, грн/м<sup>2</sup>, становить 2 грн/м<sup>2</sup>;

$P_d$  – площа забрудненої земельної ділянки, м<sup>2</sup>,  $P_d = 200$  м<sup>2</sup>;

$K_z$  – коефіцієнт забруднення земельної ділянки, що характеризує кількість забруднювальної речовини в об'ємі забрудненої землі залежно від глибини просочування, беремо за 1;

$K_H$  – коефіцієнт небезпечності забруднювальної речовини, значення якого за додатком 1 Методики становить 4,0;

$K_{EG}$  – коефіцієнт еколого-господарського значення земель, за додатком 2 Методики становить 1.

Розмір збитку  $Z_z$  за формулою (5.12) становить

$$Z_z = 0,5 \cdot 2 \cdot 200 \cdot 1 \cdot 4,0 \cdot 1 = 800 \text{ (грн)}.$$

Прямий еколого-економічний збиток від забруднення навколишнього природного середовища (З) визначається за формулою (5.6) і становить

$$Z = 110533,5 + 158760 + 800 = 270093,5 \text{ (грн)} = 270 \text{ тис. грн}.$$

Оцінка непрямого збитку значно складніша порівняно з прямим збитком, адже ми не маємо даних про втрати поза зоною безпосереднього впливу аварії з розливом меланжу. Непряма дія буде проявлятися в першу чергу за рахунок утворення вторинної хмари із забруднювальними речовинами, яка може поширюватися на невизначені відстані. Оскільки забруднювальними речовинами, що потрапляють у повітря, є діоксид азоту та пари азотної кислоти, то при взаємодії з атмосферною вологою вони сприяють випаданню кислотних опадів. Результат негативного впливу останніх на водні, земельні ресурси, тваринний та рослинний світ і буде становити непрямий еколого-економічний збиток.

**5.3.2. Оцінка еколого-економічного збитку в результаті застосування технології перероблення меланжу.** У результаті застосування запропонованої технології перероблення меланжу з отриманням рідких азотних добрив вдається знизити еколого-економічний збиток. Він становить відвернений збиток  $Z_{відв}$ , який вимірюється різницею між можливим  $Z_m$  внаслідок аварії на сховищі з меланжем (визначений вище за формулою (5.6)) та фактичним  $Z_f$  при впровадженні технології утилізації меланжу за формулою (5.13):

$$Z_{відв} = Z_m - Z_f. \quad (5.13)$$

Оцінка еколого-економічного збитку при використанні технології утилізації меланжу здійснюється за рахунок визначення збитку лише від забруднення атмосфери, адже під час роботи установки можливі лише викиди в атмосферне повітря таких забруднювальних речовин, як. Негативний вплив на водні та земельні ресурси відсутній.

Збиток від забруднення атмосфери розраховується як сума двох збитків від викиду азотної кислоти та діоксиду карбону за формулою (5.7):

$$Z_a(\text{HNO}_3) = 7,59 \cdot 10^{-3} \cdot 1,1 \cdot 1218 \cdot 6,66 \cdot 1 \cdot 1 = 67,79 \text{ (грн)},$$

$$Z_a(\text{CO}_2) = 0,904 \cdot 1,1 \cdot 1218 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 1 = 1211,18 \text{ (грн)}.$$

Загальний збиток від забруднення атмосфери, який дорівнює збитку  $Z_f$  від порушення навколишнього середовища внаслідок упровадження технології перероблення меланжу, становить:

$$Z_f = 67,79 + 1211,18 = 1278,97 \text{ (грн)}.$$

Відвернений збиток визначатимемо за формулою (5.13):

$$Z_{відв} = 270093,5 - 1278,97 = 268814,53 \text{ (грн)} = 268,8 \text{ тис. грн.}$$

За рахунок застосування запропонованої технології перероблення меланжу вдасться відвернути еколого-економічний збиток у розмірі 268,8 тис. грн на кожні утилізовані 15 тонн меланжу.

## Висновки до розділу 5

У розділі дана оцінка прогнозного негативного впливу на навколишнє середовище, життя, здоров'я і добробут людей зберігання небезпечних відходів азотнокислих окиснювачів ракетного палива. На основі аналізу аварійної ситуації, масштабів аварії та її можливих наслідків показано, що глибина ураження при розливі меланжу за нижньою допустимою границею становитиме 9,2 кілометра за рахунок діоксиду нітрогену та 1,8 кілометра – від нітратної кислоти. Встановлено, що індекс ризику становить 1,08, тому він не може бути прийнятним, і такий стан вимагає застосування необхідних заходів. Одним із можливих шляхів покращання екологічної ситуації та зменшення ризику пропонується використання мобільних пересувних установок з перероблення «меланжу» на азотні добрива. Розглянута модель, що враховує можливі певні витікання небезпечних газів під час роботи установки. Доведено, що цей технологічний процес є повністю безпечним, концентрації не перевищують ГДК, тому ризик дорівнює нулю.

Установлено, що за рахунок застосування запропонованої технології перероблення меланжу вдасться відвернути еколого-економічний збиток у розмірі 268,8 тис. грн на кожні утилізовані 15 тонн меланжу.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішене актуальне науково-практичне питання щодо зниження техногенного навантаження від об'єктів складування та накопичення некондиційних відходів ВПК, представлених окиснювачами ракетного палива. Розроблена технологія перероблення окиснювачів на мінеральне азотне добриво дозволяє знизити рівень екологічної небезпеки та отримати цінний продукт.

1. У результаті аналізу літературних джерел охарактеризовані токсичні властивості компонентів азотнокислого окиснювача (меланжу), що становлять серйозну екологічну небезпеку для навколишнього середовища та негативно впливають на здоров'я людини. Визначено основні напрямки існуючих технологій утилізації токсичних речовин, що містять окиснювач ракетного палива. Показано, що одним із перспективних є спосіб утилізації меланжу з метою отримання цінних продуктів, таких, як азотна кислота та азотні добрива.

2. Експериментально визначені механізм процесу взаємодії в системі «окиснювач – розчин карбаміду» та умови ефективного вилучення токсичного  $N_2O_4$  з азотнокислих окиснювачів. Установлено, що процес взаємодії складається з кількох паралельних реакцій, про що свідчить дробовий порядок реакції 1,68. Доведено, що в системі проходять паралельно дві реакції: одна – з утворенням продукту реакції (нітратної кислоти), друга – з утворенням суміші нетоксичних газів ( $N_2$  і  $CO_2$ ). Отримані значення енергії активації (100,1 кДж/моль) свідчать про те, що цей процес проходить досить активно вже за кімнатних температур. Показано, що оптимальними режимними параметрами є температура не вище 298 К, вміст карбаміду в розчині на рівні 5–6 %, та внутрішньооб'ємний спосіб уведення окиснювача в реактор.

3. Теоретично розрахована та експериментально підтверджена інтенсивність змішування у реакційному середовищі, яка становить  $Re_m = 1,8 \cdot 10^4 - 2,5 \cdot 10^4$ . Розроблено методику інженерного розрахунку реактора, що

дозволяє проводити розрахунки його конструктивно-технологічних параметрів. Універсальність алгоритму розрахунку дозволяє отримати оптимальні технологічні параметри проведення процесу окиснення і розміри апарата для досягнення максимального виходу продукту реакції.

4. Розроблено апаратно-технологічну схему процесу екологічно безпечної технології утилізації компонентів азотнокислого окиснювача шляхом перероблення його на мінеральне азотне добриво. Проведено дослідно-промислові випробування технології перероблення токсичних компонентів окиснювача на мінеральне добриво «Добриво азотне рідке (КАС)».

5. Розрахований економічний ефект упровадження технології утилізації меланжу за запропонованою схемою з урахуванням капітальних витрат на впровадження становить 7 850 000 грн. При цьому термін окупності умовних капітальних витрат на впровадження становить 5,3 місяця.

6. Здійснено оцінку екологічних ризиків від зберігання та перероблення компонентів азотнокислих окиснювачів ракетного палива, міри негативного впливу на навколишнє середовище. На основі аналізу аварійної ситуації при тривалому зберіганні токсичного окиснювача встановлено, що індекс ризику для здоров'я людини дорівнює 1,08, тому не може бути прийнятним. У роботі пропонується використання мобільних пересувних установок із перероблення «меланжу» на азотні добрива. Доведено, що цей технологічний процес є повністю безпечним, концентрації забруднювальних речовин не перевищують ГДК, тому ризик наближається до нуля. Визначено, що при застосуванні запропонованої технології перероблення меланжу відвернений еколого-економічний збиток становить 268,8 тис. грн на кожні утилізовані 15 тонн меланжу.



## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Шмандій В. М. Екологічна безпека – одна з основних складових національної безпеки держави [Текст] / В. М. Шмандій, О. В. Шмандій // Екологічна безпека. – 2008. – № 1. – С. 9–15.
2. Биченок М. М. Проблеми природно-техногенної безпеки в Україні [Текст] / М. М. Биченок, О. М. Трофімчук. – К.: УІНСіР, 2002. – 179 с.
3. Качинський А. Б. Екологічна безпека України: системний аналіз перспектив покращення [Текст]: монографія / А. Б. Качинський. – К.: НІСД, 2001. – 312с.
4. Nitrogen dioxide // In The toxic substances list. Rockville, MD: U.S.: DHEW (NIOSH) Publication, 1974. P. 74–134.
5. Brunekreef, B. Air pollution and health / B. Brunekreef, ST. Holgate // Lancet. – 2002. – Vol. 360. – P. 1233–1242.
6. WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Global update 2005. Summary of risk assessment // World Health Organization, 2006. – P. 16–17.
7. Godish, T. (2004) Air Quality. 4th edition. Florida: CRC Press LLC / T. Godish.
8. Конституція України. Стаття 16 № 2222-IV від 8.12.2004 р.: прийнята на п'ятій сесії Верховної Ради України 28 черв. 1996 р. – К.: Велес, 2005. – 48 с. – (Офіційний документ).
9. Біла книга – 2011. Збройні Сили України [Електронний ресурс] // Видання Міністерства оборони та Генерального штабу Збройних Сил України, 2012. – 86 с. – Режим доступу : [http://www.mil.gov.ua/files/white\\_book/WB\\_2011.pdf](http://www.mil.gov.ua/files/white_book/WB_2011.pdf)
10. Созонтов В. И. Утилизация меланжей: монография машинописная [Текст] / В. И. Созонтов, В. В. Казаков, Г. И. Гринь. – Северодонецк: ЗАО «Северодонецкое объединение «НИТРОГЕН»», НТУ ХПИ, 2006. – 150 с.

11. Созонтов В. Г. Технологічні схеми перероблення некондиційних розчинів азотної кислоти та оксидів азоту, які містять фтороводень та ортофосфорну кислоту [Текст] / В. Г. Созонтов // Хім. пром-сть України. – 1999. – № 3. – С. 10–13.
12. Дослідження процесу ректифікації водних розчинів азотної кислоти та оксидів азоту, які містять йод [Текст] / В. Г. Созонтов, І. Г. Кармазін, О. П. Мітронов, С. О. Саломахіна // Хім. пром-сть України. – 1999. – № 4. – С. 23–26.
13. Созонтов В. Г. Взаємодія нітрату кальцію та фтороводню у водних розчинах азотної кислоти [Текст] / В. Г. Созонтов // Хім. пром-сть України. – 1999. – № 6. – С. 25–28.
14. Рациональная технология утилизации растворов концентрированной нитратной кислоты, содержащих оксиды азота и соединения йода [Текст] / Г. И. Гринь, П. В. Кузнецов, В. В. Казаков, В. И. Созонтов, К. А. Кучер // Экология и пром-сть. – 2008. – № 1. – С. 44–47.
15. Исследование процесса извлечения фтористого водорода из системы  $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{HF} - \text{H}_3\text{PO}_4$  [Текст] / Г. И. Гринь, В. А. Пономарёв, В. И. Созонтов, В. В. Казаков // Хім. пром-сть України. – 2012. – № 5. – С. 21–24.
16. Гринь Г. И. Исследование процесса термического разложения водных растворов нитратной кислоты [Текст] / Г. И. Гринь, В. А. Пономарев, В. И. Созонтов // Вост.-Европ. журн. передовых технологий. – 2012. – № 6/6. – С. 41–44.
17. Шестозуб А. Б. Концентрована нітратна кислота та продукти на її основі: монографія [Текст] / А. Б. Шестозуб. – Дніпродзержинськ, 2010. – 238 с.
18. Технологія сумісного отримання кальцієвої селітри та концентрованої нітратної кислоти. Перспективи використання [Текст] / А. Б. Шестозуб, М. А. Олійник, Р. В. Бердо, М. Д. Волошин, О. П. Алексанов // Хім. пром-сть України. – 2012. – № 3. – С. 28–32.

19. Wolfgang, P.W. Spyra. The Conversion of Liquid Rocket Fuel / Wolfgang P.W. Spyra, Kay Winkelmann. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004. – 148 p.
20. Цуцуран В. И. Военно-технический анализ состояния и перспективы развития ракетных топлив [Текст] / В. И. Цуцуран, Н. В. Петрухин, С. А. Гусев. – М.: МО РФ, 1999. – 332 с.
21. Liquid Rocket Fuel in the OSCE Area: Overview of Disposal Aspects Prepared within the scope of implementing the OSCE Document on Stockpiles of Conventional Ammunition / OSCE Secretariat. – Vienna, 2008. – 30 p.
22. Большаков Г. Ф. Химия и технология компонентов жидкого ракетного топлива [Текст] / Г. Ф. Большаков. – Л.: Химия, 1983. – 320 с.
23. OSCE starts clean-up of toxic rocket fuel component from third military base in Ukraine [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.osce.org/fsc/74178>.
24. Химмотология ракетных и реактивных топлив [Текст] / А. А. Братков, Е. П. Серегин, А. Ф. Горенков и др. / Под ред. А. А. Братков. – М.: Химия, 1987. – 304 с.
25. Закон України «Про Основні засади (стратегію) державної екологічної політики України на період до 2020 року» / Відомості Верховної Ради України (ВВР), 2011. – № 26. – Ст. 218.
26. ГН 2.2.5.686-98 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы. Минздрав России. – Москва, 1998.
27. Державні санітарні правила охорони атмосферного повітря населених місць (від забруднення хімічними та біологічними речовинами). – № 201 від 09.07.97, м. Київ.
28. Атрощенко В. И. Технология азотной кислоты [Текст] / В. И. Атрощенко, С. И. Каргин. – 3-е изд. перераб и доп. – М.: Химия, 1970. – 493 с.
29. Исаев А. А. Экологическая климатология [Текст] / А. А. Исаев. –

2-е изд., испр. и доп. – М.: Научный мир, 2003. – 470с.

30. Николайкин Н. И. Экология [Текст] / Н. И. Николайкин, Н. Е. Николайкина, О. П. Мелехова. – 3-е изд. перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2004. – 624с.
31. Валединская О. Р. Оксиды и гидроксиды азота. Тайна степеней окисления [Текст] / О. Р. Валединская // Химия. Проблемы экологии. – 2003. – № 5. – С. 47–49.
32. Масюк Н. П. Водорості в системі органічного світу : монографія [Текст] / Н. П. Масюк, І. Ю. Костіков. – К.: Академперіодика, 2002. – 178 с.
33. Аристархова Э. А. Проблема экологической безопасности водной среды в условиях антропогенной эвтрофикации [Текст] / Э. А. Аристархова // Технологический аудит и резервы производства. – 2013. – Т. 32, № 2. – С. 47–49.
34. Дебольская Е. И. Формирование заморозов и анаэробных условий в Азовском море [Текст] / Е. И. Дебольская, Е. В. Якушев, А. И. Сухинов // Водные ресурсы. – 2005. – Т. 32, № 2. – С. 171–183.
35. Справочник азотчика. Производство азотной кислоты. Производство азотных удобрений. Техника безопасности производства связанного азота и органических продуктов [Текст] / под общ. ред. Е. Я. Мельникова. – М.: Химия, 1987. – 464 с.
36. Общая токсикология [Текст] / под ред. Б. А. Курляндского, В. А. Филова. – М.: Медицина, 2002. – 608 с., С. 266–277.
37. Venn, A., Lewis, S., Cooper, M. Local road traffic activity and the prevalence, severity, and persistence of wheeze in school children: combined cross sectional and longitudinal study / A. Venn, S. Lewis, M. Cooper // Occupational & Environmental Medicine. 2000. Vol. 57. P. 152–158.
38. Dubowsky S. D. Obesity, and Hypertension May Enhance Associations between Air Pollution and Markers of Systemic Inflammation / S. D. Dubowsky // Environmental Health Perspectives. – 2006. Vol. – 114, № 7. – P. 992–998.

39. Effect of Short-Term Exposure to Near Highway Pollutants in Motor Vehicle Exhaust on Inflammation Sensitive Biomarkers / O. Rogowski [et al.] // *Advanced Topics in Environmental Health and Air Pollution Case Studies*. – 2011. – P. 27–40.
40. Круковская О. Ю. Подходы к количественной оценке ущерба от воздействия оксидов азота на здоровье населения [Текст] / О. Ю. Круковская, С. В. Какарека // *Природопользование*. – Минск. – 2012. – Вып. 21. – С. 83–89.
41. Traffic pollution affecting unborn children, says asthma expert. University of Sunderland // *Science-Daily*, 2011 [Электронный ресурс]. – Mode of access : <http://www.sciencedaily.com/releases/2011/07/110706094329.htm>. Data of access : 26.02.2012.
42. Venn A. Local road traffic activity and the prevalence, severity, and persistence of wheeze in school children: combined cross sectional and longitudinal study / A. Venn, S. Lewis, M. Cooper // *Occupational & Environmental Medicine*. – 2000. – Vol. 57. – P. 152–158.
43. Овчаренко С. И. Факторы, влияющие на развитие обострений хронической обструктивной болезни легких [Текст] / С. И. Овчаренко // *Фарматека*. – 2010. – № 4 (198). – С. 17–19.
44. Гембицкий Е. В. Острые и хронические профессиональные отравления азотной кислотой и оксидами азота [Текст] / Е. В. Гембицкий, Н. А. Богданов, В. А. Сафронов. – Л.: Медицина, 1974. – 160 с.
45. Ершов Ю. А. Механизмы токсического действия неорганических соединений [Текст] / Ю. А. Ершов, Т. В. Плетнева. – М.: Медицина, 1989. – 272 с.
46. Богоявленский В. Ф. Клиническая диагностика и неотложная терапия острых отравлений [Текст] / В. Ф. Богоявленский, И. Ф. Богоявленский. – М.: МЕДпресс-информ, 2002. – 127 с.
47. Hemoglobin variants associated with hemolytic anemia, altered oxygen affinity and methemoglobinemias / R. Hoffman, E.J. Benz, S.J. Shatti, B. Fuzie, J.

- Cohen, L.E. Silberstein, Ph. McGlove, editors // Hematology basis principles and practice. 4th ed. Phyladelphia: Elsevier, Churchvill, Livingstone. – 2005. – P. 645–652.
48. Price D. Methemoglobinemia // Joldfrank`s Toxicologi Emergencies. 5th ed. – 1994. – P. 1669–1680.
49. Мембрано-токсичні властивості метгемоглобіно-утворюючих отрут [Текст] / В. В. Храпак, З. П. Омеляненко, І. Л. Сопіна, Л. П. Широбокова, Л. А. Могильова // Современные проблемы токсикологии. – 2003. – № 4. – С. 28–34.
50. Храпак В. В. Токсична трансформація отрут у доквіллі та її вплив на структуру втрат і медичне забезпечення потерпілих при хімічних катастрофах [Текст] / В. В. Храпак // Науково-технічна конференція "Основні напрями забезпечення безпеки населення та стійкості функціонування господарства України при загрозі виникнення природних та техногенних катастроф". – К., 1996. – С. 78–79.
51. Зубицький А. Ю. Характеристика аварій на хімічнонебезпечних об'єктах [Текст] / А. Ю. Зубицький, Л. П. Чепкий, І. О. Семенов // Современные проблемы токсикологии. – 1999. – № 2. – С. 14–18.
52. Проданчук Г. Н. Токсические метгемоглобинемии: механизмы формирования и пути оптимизации лечения [Текст] / Г. Н. Проданчук, Г. М. Балан // Современные проблемы токсикологии. – 2007. – № 1. – С. 37–45.
53. Гигиена [Текст] / под ред. Г. И. Румянцева. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2005. – 608 с.
54. Brugge D. Near-highway pollutants in motor vehicle exhaust: A review of epidemiologic evidence of cardiac and pulmonary health risks / D. Brugge, J. L. Durant, C. Rioux. // Environmental Health. – 2007. – Vol. 12. – P. 1–12.
55. Ayres J.G. Cardiovascular Disease and Air Pollution (2006). A report by the Committee on the Medical Effects of Air Pollutants.

56. Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide // Report on a WHO Working Group. – Bonn, Germany: World Health Organization, 2003. – P. 46–56.
57. Molecular mechanisms of nitrogen dioxide induced epithelial injury in the lung / R. L. Persinger, M. E. Poynter, K. Ckless, Y. M. Janssen-Heininger // *Mol. Cell Biochem.* – 2002. – Vol. 234–235, № 1–2. – P. 71–80.
58. Gauderman W. J. Childhood asthma and exposure to traffic and nitrogen dioxide / W. J. Gauderman [et al.] // *Epidemiology.* – 2005. – Vol. 16. – P. 737–743.
59. Nitric Oxide Mediated Inhibition of DNA Repair Potentiates Oxidative DNA Damage in Cholangiocytes / M. Jaiswail, N. Larusso, R. Shapiro [et al.] // *Gastroenterology.* – 2001. – Vol. 120. – P. 190–199.
60. Graziewicz M. Nitric oxide inhibits DNA ligase activity: potential mechanisms for NO mediated DNA damage / M. Graziewicz, D. Wink, F. Laval // *Carcinogenesis.* – 1996. – Vol. 17 (II). – P. 2501–2505.
61. Luckey T. The Health Effects of Low-Dose Ionizing Radiation / T. Luckey // *Journal of American Physicians and Surgeons.* – 2008. – Vol. 13 (2). – P. 39–42.
62. Генотоксичні ефекти комбінованої дії оксидів нітрогену та іонізуючої радіації на молекулярному та хромосомному рівнях лімфоцитів периферичної крові [Текст] / В. М. Михайленко, Е. А. Дьоміна, І. І. Музальов, О. А. Главін, О. М. Демченко // *ENVIRONMENT & HEALTH.* – 2012. – № 4. – С. 11–16.
63. Порфирьев Б. Н. Риски как научная и правовая категория [Текст] / Б. Н. Порфирьев // *Вопросы анализа риска.* – 1999. – № 2. – С. 25–31.
64. Быков А. А. Об анализе риска, концепциях и классификации рисков [Текст] / А. А. Быков, Б. Н. Порфирьев. – М.: Деловой экспресс, 2006. – С. 319–337.
65. Горбулін В. П. Стратегічне планування: вирішення проблем національної безпеки : монографія [Текст] / В. П. Горбулін, А. Б. Качинський. – К. : НІСД, 2010. – 288 с.

66. Аналіз та систематизація існуючих методів оцінювання ступеня екологічної небезпеки [Текст] / М. С. Мальований, В. М. Шмандій, О. В. Харламова, Л. І. Челядин, Г. В. Сакалова // Екологічна безпека. – 2013. – № 1(15). – С. 37–44.
67. Харченко С. Г. Анализ рисков окружающей среды [Текст] / С. Г. Харченко, Е. Ю. Дорохина // Журнал Вопросы анализа риска. – 2009. – № 1–2. – С. 92–105.
68. Качинський А. Б. Безпека, загрози та ризик [Текст] / А. Б. Качинський. – К.: ІПНБ РНБО; НА СБ України, 2004. – 472 с.
69. Theodore L. Environmental Health and Hazard Risk Assessment: Principles and Calculations CRC Press / L. Theodore, R.R. Dupont, 2012. – 619 p.
70. Потапов Б. В. Экономика природного и техногенного рисков [Текст] / Б. В. Потапов, Н. Н. Радаев. – М.: ЗАО ФИД "Деловой экспресс", 2001. – 514 с.
71. Акимов В. А. Риски в природе, техносфере, обществе и экономике [Текст] / В. А. Акимов, В. В. Лесных, Н. Н. Радаев. – М.: Деловой экспресс, 2004. – 352 с.
72. Human Health Risk Assessment NAF Atsugi, Japan, 2001. – 574 p.
73. Наказ Міністерства охорони здоров'я України від 13.04.2007 № 184 (м. Київ) «Про затвердження методичних рекомендацій "Оцінка ризику для здоров'я населення від забруднення атмосферного повітря"».
74. *Scientific Review of the Proposed Risk Assessment Bulletin from the Office of Management and Budget.* Committee to Review the OMB Risk Assessment Bulletin, National Research Council, 2007. – 302 p.
75. *Science and Decisions: Advancing Risk Assessment.* Committee on Improving Risk Analysis Approaches Used by the U. S. EPA, National Research Council. Washington, D. C., 2008. – 478 p.
76. Основы оценки риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду [Текст] / Г. Г. Онищенко, С. М. Новиков, Ю. А. Рахманин и др. ; под ред.



Ю. А. Рахманина, Г. Г. Онищенко. – М.: НИИ ЭЧ и ГОС, 2002. – 408 с.

77. Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду [Текст] /

Ю. А. Рахманин, С. М. Новиков, Т. А. Шашина и др. – М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. – 143 с.

78. Потапов Б. В. Экономика природного и техногенного рисков [Текст] / Б. В. Потапов, Н. Н. Радаев. – М.: ЗАО ФИД "Деловой экспресс", 2001. – 514 с.

79. Яковлев В. В. Экологическая безопасность, оценка риска : монографія. – СПб. : СПбГПУ, 2007. – 399с.

80. Бурков В. Н. Экологическая безопасность [Текст] / В. Н. Бурков, А. В. Щепкин. – М. : ИПУ РАН, 2003. – 92 с.

81. Бурков В. Н. Механизмы управления эколого-экономическими системами [Текст] / В. Н. Бурков, Д. А. Новиков, А. В. Щепкин; под ред. академика С.Н. Васильева. – М.: Издательство физико-математической литературы, 2008. – 244 с.

82. Опанасюк Ю. А. Методичні принципи оцінки еколого-економічного збитку від надзвичайних ситуацій [Текст] / Ю. А. Опанасюк, Ю. М. Мельник // Экономика и управление. – 2013. – № 5. – С. 63–69.

83. Лотош В. Е. Экономика природопользования [Текст] / В. Е. Лотош. – Екатеринбург : Полиграфист, 2007. – 449.

84. Дронова О. Л. Фактори ризику техногенних надзвичайних ситуацій в Україні [Текст] / О. Л. Дронова. – К. : Інститут географії НАН України, 2011. – 270 с.

85. Зеркалов Д. В. Екологічна безпека та охорона довкілля [Текст]: монографія / Д. В. Зеркалов. – К.: Основа, 2012. – 514 с.

86. Про затвердження Методики розрахунку розмірів відшкодування збитків, заподіяних державі в результаті наднормативних викидів забруднюючих речовин в атмосферне повітря // Мінприроди України; Наказ, Методика від 10.12.2008 № 639.

87. Про затвердження Методики розрахунку розмірів відшкодування збитків, заподіяних державі внаслідок порушення законодавства про охорону та раціональне використання водних ресурсів // Мінприроди України; Наказ, Методика від 20.07.2009 № 389.
88. Про затвердження Методики визначення розмірів шкоди, зумовленої забрудненням і засміченням земельних ресурсів через порушення природоохоронного законодавства // Мінекобезпеки України; Наказ, Методика від 27.10.1997 № 171.
89. Способы утилизации отходящих нитрозных газов [Электронный ресурс] / Д. А. Рогожников, С. В. Карелов, С. В. Мамяченков, О. С. Анисимова // Современные проблемы науки и образования. – Электронный журнал. – 2011. – № 6. – Режим доступа: <http://www.science-education.ru/pdf/2011/6/25.pdf>.
90. DE 19629423, A 62 D 3/00, 1999.
91. Пат. 28483 Україна, МПК C01B 21/40, C06B 47/00. Спосіб утилізації азотнокислотних окислювачів ракетного палива / Л. П. Хижніченко, І. І. Барабаш, Б. К. Мороховський, А. Б. Шестозуб, Ю. Ю. Тур, О. Б. Скворцов, С. Д. Охрімець ; заявник та патентовласник Український державний науково-дослідний та проектний інститут азотної промисловості та продуктів органічного синтезу. – № 97041884 ; заявл. 19.04.97 ; опубл. 16.10.00, Бюл. № 5-П. – 3 с.
92. Патент Франции N 2243152, кл. C 01 B 21/20, 1975.
93. Заявка Японии N 52-42156, кл. B 01 J 23/84, 1977.
94. Заявка Японии N 56-42973, кл. B 01 D 53/36, 1981.
95. U. S. Patent EP 2352161, B01J23/22, H01J21/06. Catalyst for removing nitrogen oxides from exhaust gas, preparation method thereof, and method for removing nitrogen oxides from exhaust gas using the same / Ju-Hyung Lee, In-Sik Nam, Seong-Moon Jung, Jong-Sik Choi, Hyuk-Jae Kwon, Young-Jin Kim, Joon-Hyun Baik; Applicant LG Hausys, Ltd., Postech Academy-industry Foundation. – EP 20090797251; filed 08.01.09 ; patented 29.12.10.

96. Пат. 2279305 Российская Федерация, МПК В01D53/60, В01D53/50, В01D53/56. Способ обезвреживания и утилизации агрессивных химических соединений / Кнатько М. В., Кнатько В. М., Копылов А. М., Покутник А. С., Юлин В. А. ; патентообладатель(и) Кнатько М. В., Кнатько В. М. – № 2004108950/15 ; заявл. 17.03.04 ; опубл. 10.07.06, Бюл. № 19. – 8 с.
97. U.S. Patent 5711917 A від 18.09.06.
98. U.S. Patent 5574203 A від 27.10.94.
99. DE 3028193 C2 від 25.07.08.
100. DE 4428418 C2 від 11.08.94
101. Пат. 2154803 Российская Федерация, МПК F42D5/04, C06D7/00. Способ деструкции боевых отравляющих веществ / Петрик В. И. ; заявитель и патентообладатель(и) Петрик В. И. – № 99102158/02 ; заявл. 09.02.99; опубл. 20.08.00, Бюл. № 15.
102. Пат. 67466 Україна, МПК C05C1/00, C06B47/00, C05C9/00. Спосіб перероблення меланжів – окиснювачів ракетного палива / Карпович Е. О., Заречений В. Г., Вакал С. В., Малій Н. І., Сіліч Г. В.; власник патенту ТОВ "Трудовий колектив структурного підрозділу "УАТК". – № 2003108958; заявл. 03.10.03; опубл. 15.09.05, Бюл. № 9. – 6 с.
103. Панов В. П. Разработка теоретических основ и технологического оформления методов интенсификации процессов переработки нитрозных газов [Текст] : автореф. дис. ... д-ра техн. наук. / В. П. Панов. – Л., 1981. – 45с.
104. Малько М. В. Кинетика и механизм химических реакций в диссоциирующем теплоносителе – четырехокси азота [Текст] / М. В. Малько, В. Б. Нестеренко. – Минск, 1974. – 208с.
105. Шервурд Т. Массопередача [Текст] / Т. Шервурд, Р. Пигфорд, Ч. Уилки. – М.: Химия, 1982. – 695 с.
106. Экологические аспекты утилизации некондиционных окислителей ракетного топлива [Текст] / С. В. Вакал, Э. А. Карпович, А. Г. Аблеев, Р. В. Сидоренко // Сучасні технології в промисловому виробництві : матеріали науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і

- студентів факультету технічних систем та енергоефективних технологій, Суми, 18–22 квітня 2011 року / ред. кол.: О. Г. Гусак, В. Г. Євтухов. – Суми : СумДУ, 2011. – Ч. 3. – С. 46–47.
107. Аблеев А. Г. Повышение экологической безопасности утилизации некондиционных окислителей ракетного топлива [Текст] / А. Г. Аблеев, С. В. Вакал // Проблемы безопасности и защиты населения и территории от чрезвычайных ситуаций (Безопасность – 2012) : сборник научных статей II Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Том I. – Уфа: ФГБОУ ВПО УГАТУ – Главное Управление МЧС России по Республике Башкортостан, 2012. – 378с., С. 265–267.
108. Аблеев А. Г. Особенности утилизации окислителя ракетного топлива, содержащего серную кислоту [Текст] / А. Г. Аблеев, С. В. Вакал, Э. А. Карпович // Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського. – 2011. – Випуск 4 (69). Частина 1. – С. 138–141.
109. ГОСТ 1500-78 Меланж кислотный, технические условия. – Постановление от 22 марта 1978, № 752.
110. Аблеев А. Г. Особенности утилизации окислителей ракетного топлива, содержащих серную кислоту, на минеральное удобрение [Текст] / А. Г. Аблеев, Р. В. Сидоренко, С. В. Вакал, Э. А. Карпович // VII Міжнародна науково-практична конференція "Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення": Зб. наук. ст. у 2-х т. Т.2/УкрНДІЕП – Х.: Райдер, 2011. – 304 с., С. 3–5.
111. Лайтинен Г. А. Химический анализ [Текст] : пер. с англ.; под ред. Ю. А. Клячко / Г. А. Лайтинен, В. Е. Харрис. – 2-е изд., перераб. – М.: Химия, 1979. – 624 с., ил.
112. Кузнецов В. И. Общая химия: Тенденции развития [Текст]: науч.-попул. изд-е / В. И. Кузнецов. – М.: Высш. шк., 1989. – 288 с., ил.
113. Эйринг, Г. Основы химической кинетики [Текст]: пер. с англ. / Г. Эйринг, С. Г. Лин, С. М. Лин. – М.: Мир, 1983. – 528 с., ил.

114. Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий [Текст] / под общ. ред. Г. М. Островского. – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2006. – Ч. II. – 916 с., ил.
115. Alain Lasalle, Christine Roizard, Noel Midoux, Pierre Bourret, Pierre J. D. Removal of NO<sub>x</sub> from flue gases using the urea acidic process: Kinetics of the chemical reaction of nitrous acid with urea. – *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1992. – P. 777-780.
116. Harris D. C. *Quantitative Chemical Analysis* 8th Edition. – W. H. Freeman, 2010. – 892 p.
117. Hanke Larry D. *Handbook of Analytical Methods for Materials MEE*, 2001. – 50 p.
118. Krull Ira S. (ed.). *Analytical Chemistry InTech*, 2012. – 146 p.
119. Kenkel J. *Analytical Chemistry for Technicians* 3rd ed. – CRC Press, 2003. – 558 p.
120. Васильев В. П. Аналітична хімія [Текст] / В. П. Васильев. – М.: Вища шк., 2002. – Ч. 2. – 350с.
121. Коростелев П. П. Лабораторная техника химического анализа [Текст] / П. П. Коростелев; под ред. д-ра. хим. наук А. И. Бусеева. – М. : Химия, 1981. – 312 с.
122. Harvey D. *Modern analytical chemistry* The McGraw-Hill Companies, 2000. – 798 p.
123. Краткий справочник физико-химических величин [Текст] / под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. – 10-е изд. – СПб. : Специальная Литература, 1998. – 232 с., ил.
124. Lide D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 81st ed., 5–4 (CRC, Boca Raton, FL, 2000).
125. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика [Текст] / М. Х. Карапетьянц. – 4-е изд. – М. : Химия, 2013. – 584 с.
126. Джонсон Н. Статистика и планирование эксперимента в технике и науке. Методы планирования эксперимента [Текст]: пер. с англ.; под ред. канд. техн.

наук Э. К. Лецкого и д-ра техн. наук Е. В. Марковой / Н. Джонсон, Ф. Лион. – М. : Мир, 1981. – 520 с.

127. Алибеков А. К. Практика применения планирования эксперимента: для инженеров и научных работников [Текст] / А. К. Алибеков, М. А. Михалев. – Махачкала: ДГТУ, 2013. – 126 с.

128. Andersson O. Experiment : Planning, Implementing and Interpreting Wiley, 2012. – 288 p.

129. Antony J. Design of Experiments for Engineers and Scientists 2nd Ed. — Elsevier, 2014. – 155 p.

130. Tamhane A. C. Statistical Analysis of Designed Experiments: Theory and Applications John Wiley & Sons, 2009. – 679 p.

131. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия [Текст] / под общ. ред. И. П. Калинин, В. И. Мосичева. – СПб. : АНО НПО «Мир и семья», 2002. – Ч. I. – 964 с., ил.

132. Аблеев А. Г. Химизм процесса переработки жидких окислов азота в азотное удобрение / А. Г. Аблеев, С. В. Вакал // Материалы II Международной Казахстанско-Российской конференции по химии и химической технологии, посвященной 40-летию КарГУ имени академика

Е. А. Букетова. – Караганда : Изд-во КарГУ, 2012. – Том I. – 515 с., С. 33–34.

133. Мальований М. С. Кінетичні особливості екологічно безпечної технології утилізації токсичних компонентів окиснювачів ракетного палива [Текст] / М. С. Мальований, О. Г. Аблеев // Вісник НТУ «ХП». Серія: Інноваційні дослідження в наукових роботах студентів. – Х.: НТУ «ХП». – 2014. – № 16 (1059) . – С. 22–29.

134. A. Ableyev, S. Bolshanina, S. Vakal, M. Malyovany, T. Kachala. Study of chemical reaction kinetic of dinitrogen tetraoxide in nitric acid with urea solution / Scientific bulletin of North University of Bala mare series D. NORTH UNIVERSITY OF BAIA MARE PUBLISHING HOUSE ISSN 1582–0548, 2013. P. 121–125.

135. Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий [Текст] / В. В. Богданов, А. Н. Веригин, Г. М. Островский; под общ. ред. Г. М. Островского. – СПб. : АНО НПО «Профессионал», 2004. – Ч. I. – 848 с., ил.
136. Thermodynamic Properties of Individual Substances // L.V. Gurvich, I.V. Veys, S.B. Alcock. – Fourth Edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 1994. – Vol. 3
137. Physical and Thermodynamic Properties of Pure Compounds: Data Compilation // T.E. Daubert, R.P. Danner, H.M. Sibul and C.C. Stebbins, extant 1994 (core with 4 supplements), Taylor & Francis, Bristol, PA.
138. Аблеєв О. Г. Термодинамічне обґрунтування механізму процесу перероблення та утилізації токсичних компонентів азотнокислих окиснювачів [Текст] / О. Г. Аблеєв, С. В. Вакал, С. Б. Большанина // Хімічна промисловість України. – 2014. – № 2. – С. 9–13.
139. Хеммингер В. Калориметрия. Теория и практика [Текст]: пер. с англ. / В. Хеммингер, Г. Хене. – М.: Химия, 1990. – 176с.
140. Олевский В. М. Технология аммиачной селитры [Текст] / В. М. Олевский. – М.: Химия, 1978. – 312 с.
141. Ветошкин А. Г. Процессы инженерной защиты окружающей среды [Текст] / А. Г. Ветошкин. – Пенза : Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2004. – 325 с., ил.
142. Лащинский А. А. Основы конструирования и расчета химической аппаратуры [Текст] / А. А. Лащинский, А. Р. Толчинский. – Л.: Машиностроение, 1970. – 752 с., ил.
143. Стренк Ф. Перемешивание и аппараты с мешалками [Текст]: пер. с польск.; под ред. И. А. Щупляка. – Л.: Химия, 1975. – 384 с., ил.
144. Аблеев А. Экологически безопасная технология утилизации азотнокислых окислителей [Текст] / А. Аблеев, А. Артюхов, С. Большанина, М. Малеваный // Международный журнал “Устойчивое развитие: наука и практика”. – Электрон. журн. – 2013. – № 11. – С. 153-159.

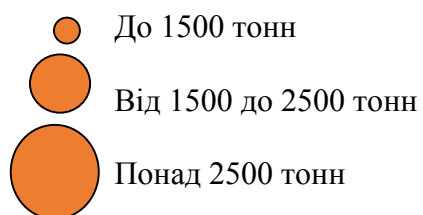
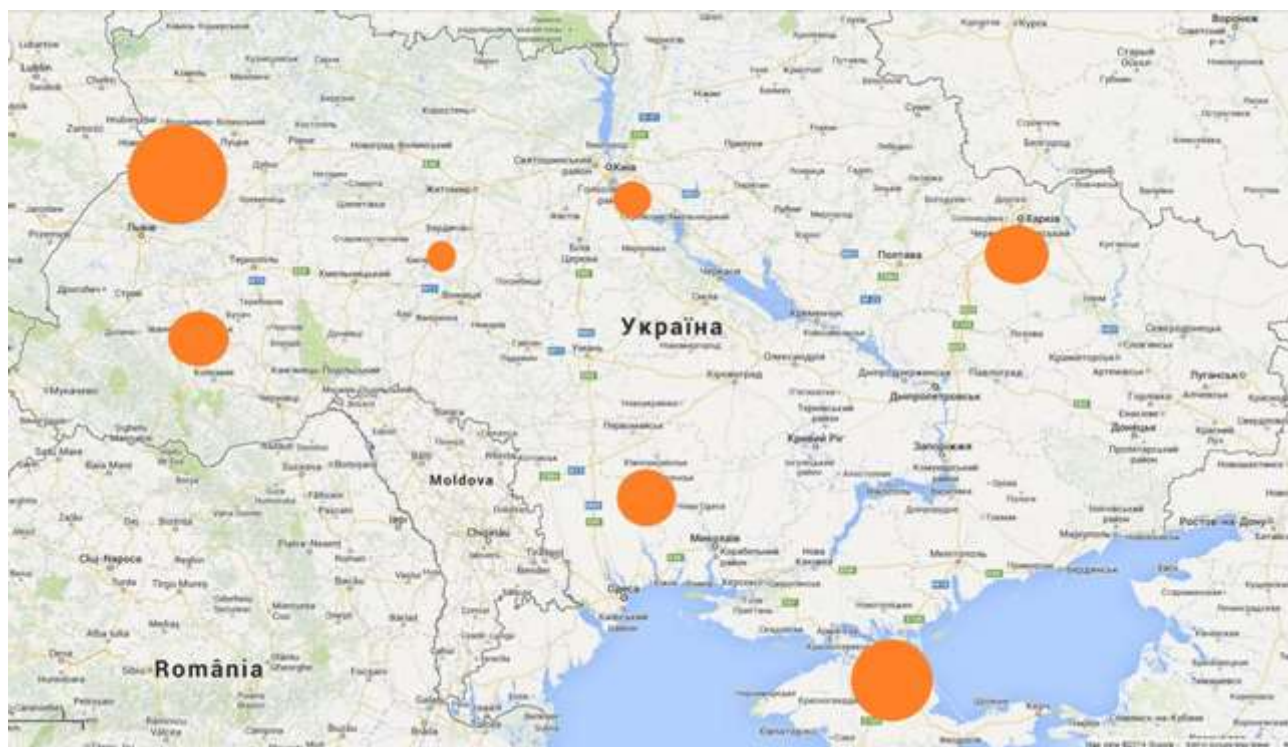
145. Романков П. Г. Гидромеханические процессы химической технологии [Текст] / П. Г. Романков, М. И. Курочкина. – 3-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1982. – 288 с., ил.
146. Турчин Ф. В. Азотное питание растений и применение азотных удобрений [Текст] / Ф. В. Турчин. – М. : Книга по Требованию, 2012. – 338 с.
147. Соколовский А. А. Краткий справочник по минеральным удобрениям [Текст] / А. А. Соколовский, Т. П. Унанянц. – М.: Химия, 1977. – 376 с. – (Производство и применение минеральных удобрений).
148. ГОСТ 20432-83 Удобрения. Термины и определения [Текст]. – М. : Гос. ком. СССР по стандартам, 1984. – 16 с.
149. ГОСТ 20851.1-75 (СТ СЭВ 2531-80; СТ СЭВ 2532-80; СТ СЭВ 3369-81) Удобрения минеральные. Методы определения содержания азота / Сборник [Текст]. – М. : Гос. ком. СССР по стандартам, 1986. – 71 с.
150. ГОСТ 20851.1-75 Удобрения минеральные. Методы определения содержания азота : Сборник [Текст]. – М. : Гос. ком. СССР по стандартам, 1977. – 56 с.
151. Щегров Л. Н. Азотные удобрения. Пути производства аммиачной селитры улучшенного качества [Текст] / Л. Н. Щегров, В. В. Манк, И. Н. Новиков, Н. М. Антрапцева // Хім. пром-сть України. – 2004. – № 6. – С. 9-10.
152. Патент 80635 України, МПК (2013.01) C05C 1/00 / Спосіб переробки меланжу–окисника ракетного палива на добриво: пат. на корисну модель; О. Г. Аблєєв, Л. Д. Пляцук, С. В. Вакал, Е. О. Карпович; заявник та утримувач патенту О. Г. Аблєєв. – № u201213067 ; заявл. 16.11.2012 ; опубл. 10.06.2013, Бюл. № 13.
153. Areal Locations of Hazardous Atmospheres [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <http://response.restoration.noaa.gov/aloha>.
154. Acute Exposure Guideline Levels (AEGs) [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <http://www.epa.gov/oppt/aegl/>.



155. Аблєєв О. Г. Оцінка зниження ризику для здоров'я населення внаслідок перероблення окиснювачів ракетного палива [Текст] / О. Г. Аблєєв // Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського. – 2014. – Випуск 2 (85). – С. 155–160.
156. Балацкий О. Ф. Антология экономики чистой среды [Текст] / О. Ф. Балацкий. – Сумы : ИТД «Университетская книга», 2007. – 272 с.

## ДОДАТОК А

Карта України з нанесеними основними місцями зберігання меланжу



## ДОДАТОК Б

## Технологічна схема процесу утилізації

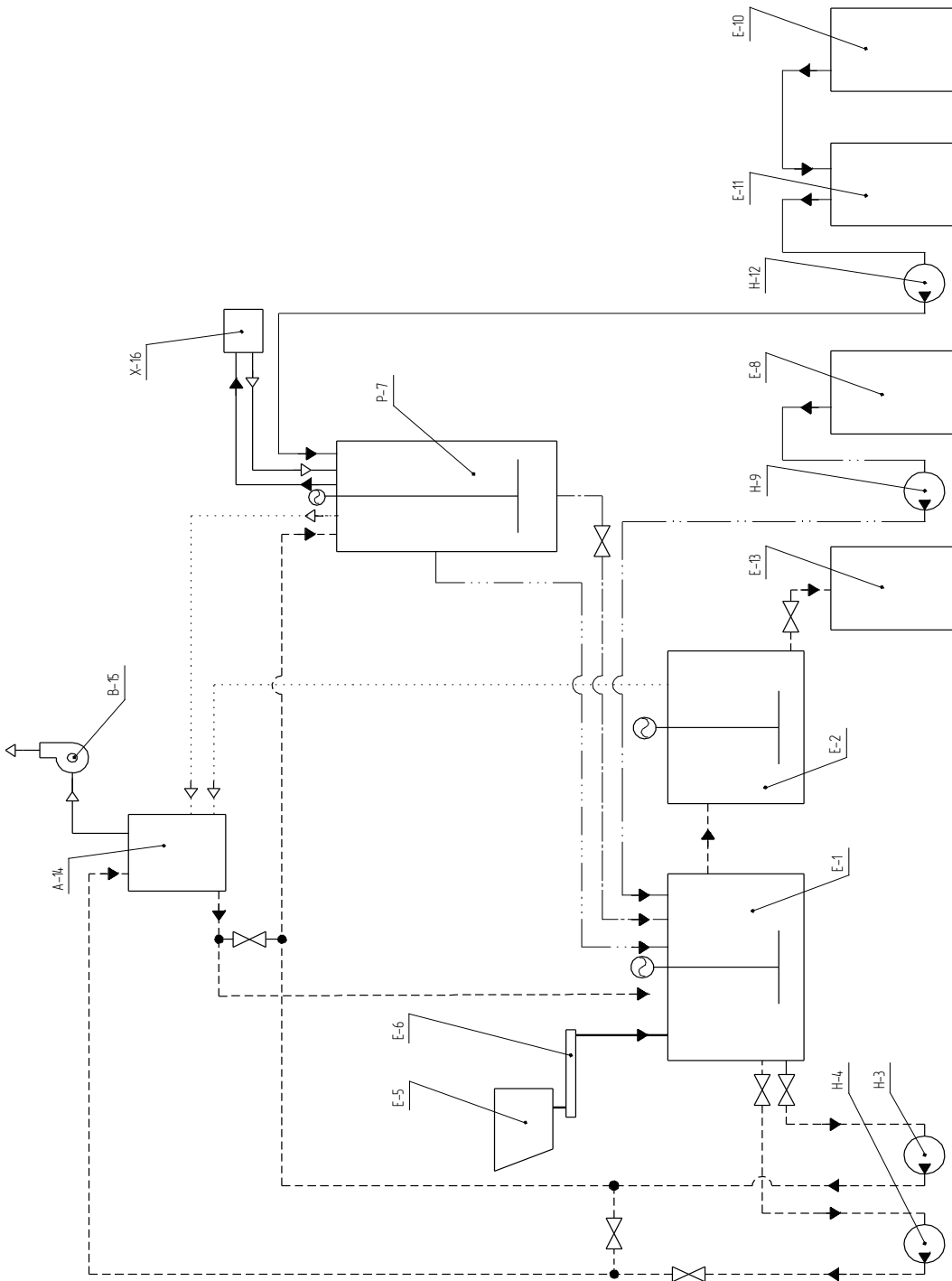


Рисунок Б – Схема окиснення компонентів ракетного палива з отриманням КАС: E-1 – бак (секція) для нейтралізації базової суспензії і збагачення карбамідом; E-2 – секція для товарного КАС; H-3, H-4, H-9, H-12 – насос-дозатор; E-5 – бункер для зберігання витратного карбаміду; E-6 – шнековий дозатор; P-7 – реактор гідролізу меланжу; E-8 – ємність з аміачною водою; E-10 – ємність з меланжем; E-11 – ємність з сифоном; E-13 – ємність для вивозу товарного КАС; A-14 – насадковий абсорбер; B-15 – вентилятор; X-16 – холодильна машина.

## ДОДАТОК В

Відображення розподілу рівнів забруднення атмосферного повітря внаслідок аврійного розливу меланжу з ємності, де він зберігається

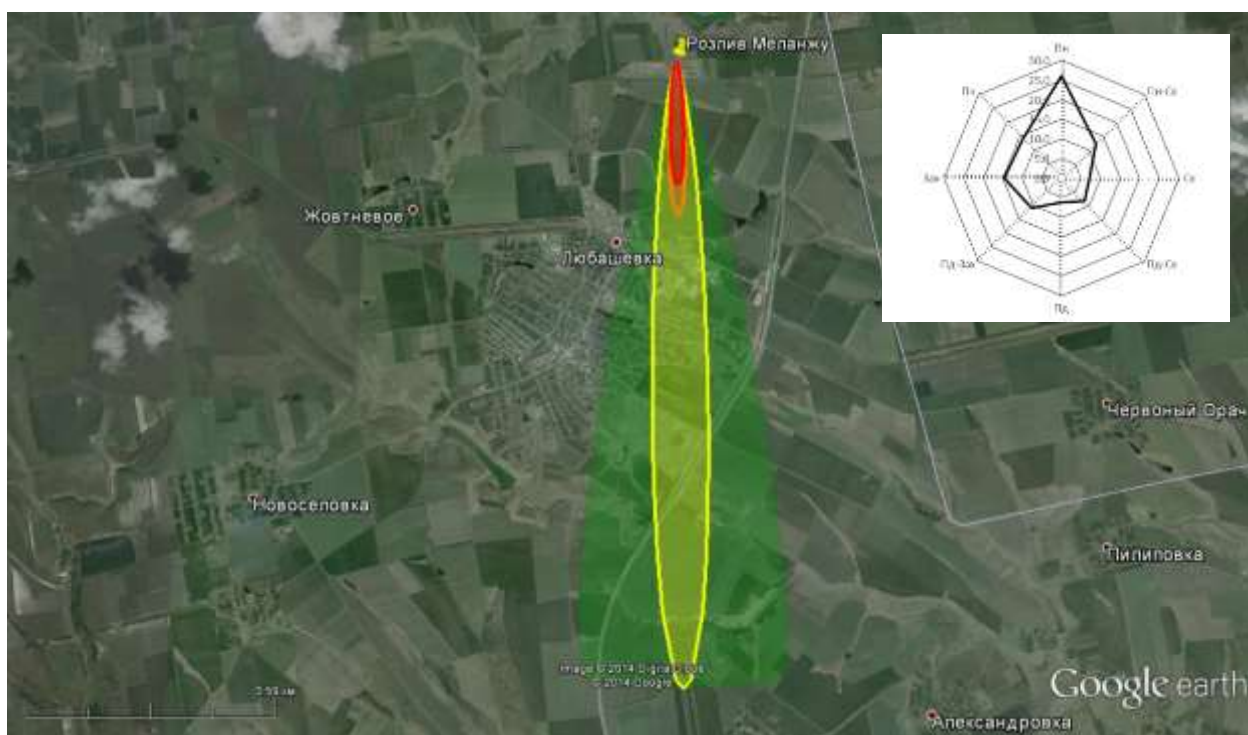


Рисунок В.1 – Розподіл концентрацій діоксиду азоту при розливі меланжу

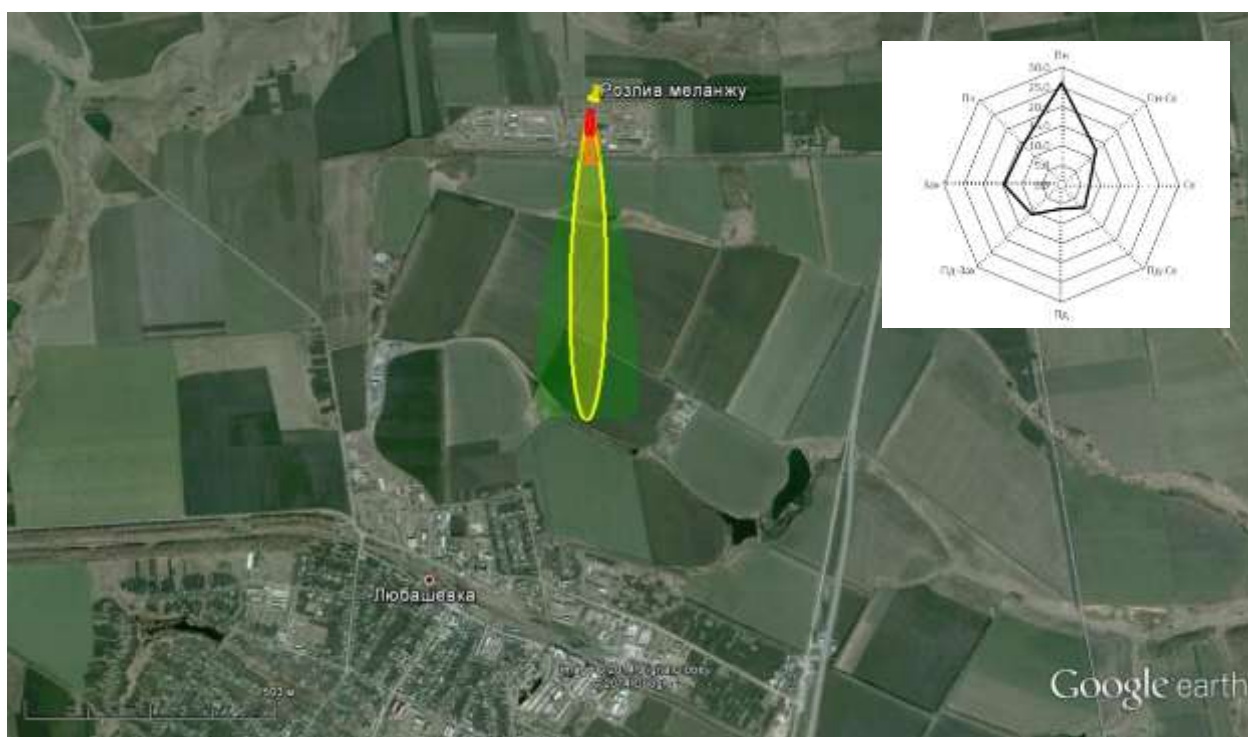


Рисунок В.2 – Розподіл концентрацій нітратної кислоти при розливі меланжу

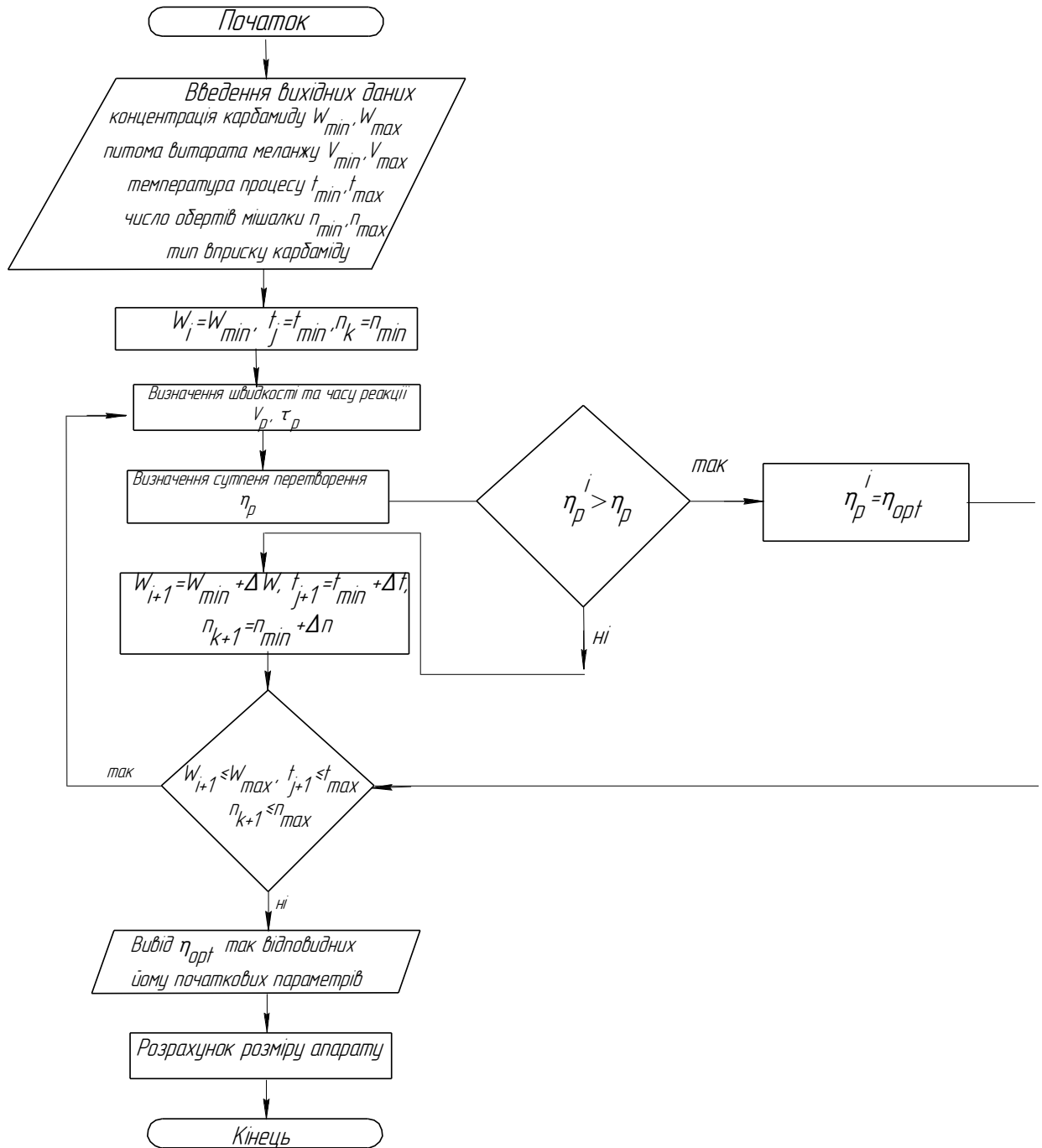
## ДОДАТОК Г

Розподіл концентрацій нітратної кислоти при застосуванні технології  
перероблення меланжу



## ДОДАТОК Д

Блок-схема оптимізаційного розрахунку реактора окислення із пристроєм,  
що перемішує



## ДОДАТОК Е

Патент на корисну модель «Спосіб переробки меланжу-окисника ракетного палива на добриво»

