

## КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА МАГІСТРА

зі спеціальності  
183 Технології захисту навколишнього середовища

Тема роботи: Технологічні основи утилізації і переробки оксидів азоту з отриманням товарного продукту

Виконала:  
студентка Лебідь Аліна Віталіївна

Керівник:  
Професор, завідувач кафедри екології  
та природозахисних технологій СумДУ  
Пляцук Леонід Дмитрович

Залікова книжка  
№ 22510184

Підпис: \_\_\_\_\_  
дата, підпис

Підпис: \_\_\_\_\_

Консультант з охорони праці:  
старший викладач Фалько В.В.

Підпис: \_\_\_\_\_  
дата, підпис

Захищена з оцінкою

\_\_\_\_\_  
оцінка, дата

Секретар ЕК  
старший викладач Батальцев Є.В.

Сумський державний університет  
Факультет технічних систем та енергоефективних технологій  
Кафедра екології та природоохоронних технологій  
Спеціальність 183 Технології захисту навколишнього середовища

ЗАТВЕРДЖУЮ:  
Зав. кафедрою \_\_\_\_\_  
“ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ р.

**ЗАВДАННЯ**  
**НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ МАГІСТРА**  
**Лебідь Аліни Віталіївни**

1. Тема проекту (роботи) Технологічні основи утилізації і переробки оксидів азоту з отриманням товарного продукту

затверджена наказом по університету від “21” \_\_листопада\_\_ 2023 р. № 1315-VI.

2. Термін здачі студентом закінченого проекту (роботи) 25 грудня 2023 року

3. Вихідні дані до проекту (роботи) патентна база щодо методів утилізації та переробки оксидів азоту; кількісний склад відходів оксидів азоту; хімічний склад викидів.

4. Зміст розрахунково–пояснювальної записки (перелік питань, що їх належить розробити)

Склад нітрозних газів;

способи переробки малоконцентрованих нітрозних газів;

аналіз провідних технологій утилізації оксидів азоту;

аналіз методу абсорбції оксидів азоту органічними поглиначами;

рекомендації щодо використання побічного продукту.

Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов’язкових креслень)

Схема залежності ступеня окислення оксиду азоту від концентрації його в вихідній газовій суміші; таблиця параметрів переносу речовин в пористому каталізаторі; схема абсорбційної ємності трибутилфосфату (криві 1-5) та азотної кислоти (крива 6) діоксиду азоту; схема кінетичних кривих поглинання діоксиду азоту трибутилфосфатом; схема абсорбційної ємності 0.265M розчину хлориду міді в трибутилфосфаті при низькому парціальному тиску оксиду азоту та різних температурах; схема дослідної абсорбційної установки; схема кривих термогравіметричного аналізу цеоліту CaNaA-1; схема кривих термогравіметричного аналізу цеоліту NM; схема адсорбційно-каталітичного очищення відхідних газів від оксидів азоту; Блок-схема переробки збагачених нітрозних газів у концентровану азотну кислоту; таблиця впливу температури і об’ємної швидкості на ступінь окислення оксида азота; таблиця

залежності ступеня окислення оксиду азота від концентрації парів води;таблиця порівняльної активності каталізаторів реакції окислення оксиду азоту;таблиця впливу температури та парціального тиску діоксиду азоту на швидкість його поглинання;таблиця впливу температури та парціального тиску оксиду азоту на швидкість поглинання її 0,265М розчином трибутилфосфату з добавкою хлориду міді;таблиця вологоємності і термостійкості цеолітів.

5. Консультанти по проекту (роботі), із значенням розділів проекту, що стосуються їх

Розділ	Консультант	Підпис, дата	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях	Фалько В.В.		

### КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Термін виконання етапів проекту (роботи)	Примітка
1	Літературний огляд за досліджуваною проблематикою	Вересень 2023 р.	
2	Аналіз методів окислення оксиду азоту	Жовтень 2023 р.	
3	Огляд можливостей абсорбції оксиду азоту органічними поглиначами	Жовтень 2023 р.	
4	Аналіз екологічно безпечної технології переробки оксидів азоту	Листопад 2023 р.	
5	Оцінка економічної ефективності запропонованої технології	Листопад 2023 р.	
6	Робота над розділом «Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях»	Грудень 2023 р.	
7	Оформлення роботи	Грудень 2023 р.	

6. Дата видачі завдання 25.09.2023 року

Студентка \_\_\_\_\_

А.В.Лебідь

Керівник проекту \_\_\_\_\_

Л.Д.Пляцук

## РЕФЕРАТ

### *Структура та обсяг випускної кваліфікаційної роботи магістра*

Робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел, який містить 30 найменувань. Загальний обсяг кваліфікаційної роботи магістра становить 48 с., у тому числі 8 таблиць, 8 рисунків, список використаних джерел на 3 сторінках.

*Мета роботи* – підвищення ступеня екологічної безпеки за допомогою впровадження технологічних основи утилізації і переробки оксидів азоту з отриманням товарного продукту

Відповідно до поставленої мети було вирішено такі *завдання*: провести літературний огляд за досліджуваною тематикою; провести аналіз способів та технологій очищення оксидів азоту; зробити аналіз способів поводження з відходами, а саме відправка їх на подальшу переробку; визначити оцінку вартості витрат на проведення природоохоронних заходів та еколого-економічний ефект.

*Об'єкт дослідження* – навантаження на довкілля під час виробництва азотної кислоти.

*Предмет дослідження* – підвищення екологічної безпеки довкілля за рахунок впровадження абсорбційного методу очищення оксидів азоту та переробка неконцентрованої азотної кислоти з малоконцентрованих нітрозних газів.

*Методи дослідження.* Методологічною основою роботи є діалектичний метод наукового пізнання, системний підхід.

Ключові слова: РОЗБАВЛЕНІ НІТРОЗНІ ГАЗИ, АЗОТНА КИСЛОТА, АБСОРБЦІЯ, КІНЕТИКА.



## ВСТУП

Екологічні проблеми з кожним роком стають все більш актуальними. Причина – різке посилення негативного антропогенного впливу на довкілля. Погіршення екологічної ситуації призводить до антропогенних катаклізмів різного ступеня: розвитку захворювань тварин і людей, погіршення якості товарів і продукції, скорочення терміну служби будівель, машин і обладнання внаслідок корозії, та багато іншого.

Однією з найактуальніших проблем є утворення газів азоту. Вони виникають при очищенні газів від оксидів азоту при виробництві концентрованої азотної кислоти. Азотні гази, отримані окисленням аміаку на платинових або платино-родієвих каталізаторах, містять переважно оксид азоту, з якого при подальшому окисленні утворюються вищі оксиди азоту[1].

Металургійна промисловість значною мірою причетна до регресу екологічного розвитку нашої країни. Найбільш серйозною екологічною проблемою промисловості є викиди газів, що містять токсичні речовини, особливо оксиди азоту[3].

Максимально допустимий середньодобовий вміст оксидів азоту, переведених у  $N_2O_5$ , у повітрі населених пунктів не повинен перевищувати  $0,1 \text{ мг/м}^3$  при дотриманні вимог щодо єдиного граничного вмісту оксидів азоту не більше  $0,3 \text{ мг/м}^3$ .

Метою цих досліджень є розробка та впровадження екологічних технологій виробництва, які забезпечують високі гігієнічні вимоги до експлуатації азотних потужностей країни. А також такі технології утилізації і переробки оксидів азоту які надають можливість отримати товарний продукт.

Інв.№ПОДЛ.	Підп. і дста
Взаєм.інв.	Інв.№ДУБЛ.
Підп. і дста	Підп. і дста

Вип	Арк	№ ДОКУМ.	Підп.	ДСТ
-----	-----	----------	-------	-----

ТС 22510184

Арк

5

## РОЗДІЛ 1 КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСЛЕННЯ МАЛОКОНЦЕНТРОВАНИХ НІТРОЗНИХ ГАЗІВ

NO<sub>x</sub> (або азотистий газ) — це загальна назва оксидів азоту NO і NO<sub>2</sub>, які утворюються під час хімічних реакцій в атмосфері та під час горіння. Поряд з леткими органічними речовинами, поверхневий озон, свинець, монооксид вуглецю, оксиди сірки та частки пилу входять до числа шкідливих викидів, на які поширюються обмеження, встановлені Агентством з охорони навколишнього середовища США [1, 2].

NO<sub>x</sub> в атмосфері утворюється як природними явищами, такими як блискавка та лісові пожежі, так і діяльністю людини. Домішки NO<sub>2</sub> забарвлюють промислові пари в коричневий колір, тому рослинні викиди з значним вмістом оксиду азоту називають «лисячими хвостами». Гази азоту, що потрапляють в атмосферу, впливають на утворення фотохімічного смогу. Крім того, вони є причиною кислотних дощів, і це відбувається, коли гази азоту поєднуються з водяною парою в атмосфері, потім утворюють азотну кислоту та з'єднуються з оксидами сірки. Підвищення концентрації NO<sub>x</sub> згубно впливає на здоров'я людини, тому багато країн прийняли правила, що обмежують гранично допустимі концентрації NO<sub>x</sub> у вихлопних газах газових турбін, котлів електростанцій, літаків, автомобілів і багатьох інших сучасних пристроїв. Удосконалення технологій спалювання значною мірою спрямоване на зменшення викидів NO<sub>x</sub> і водночас на підвищення енергоефективності обладнання[2].

Закис азоту N<sub>2</sub>O не входить до складу NO<sub>x</sub>, але впливає на стан озону у верхніх шарах атмосфери.

Відомі три основні механізми утворення NO<sub>x</sub>:

- термічний механізм або високотемпературний механізм Зельдовича;
- «швидкий» механізм (англ. індикатор NO), також званий хімічним;
- механізм, пов'язаний з утворенням NO<sub>x</sub> з азотовмісних компонентів

ІНВ.№ПОДЛ.	Підп. і дста	Взаєм.інв.	ІНВ.№ДУБЛ.	Підп. і дста
------------	--------------	------------	------------	--------------

Вип.	Арк	№ докум.	Підп.	Дст
------	-----	----------	-------	-----

ТС 22510184

Арк

6

палива («NOx паливо»).

Інші форми утворення NO пов'язані з реакціями закису азоту N<sub>2</sub>O і радикала NNH[1-6].

### 1.1 Переробка малокоцентрованих оксидів азоту

Переробка малокоцентрованих оксидів азоту в продукти споживання, зокрема, азотну кислоту, складна, так як окислення оксиду азоту у вищі оксиди та абсорбція останніх водою з утворенням азотної кислоти протікають при низьких концентраціях (1,5 - 4,0 %об.) і вкрай повільно. Слід вважати за доцільне попереднє концентрування розведених нітрозних газів до концентрації 7,0 ÷ 10,0 % (об.), у тому числі каталітичним окисненням.

На першому етапі дослідження проводилися на промисловому паладієвому каталізаторі марки АПК-2.

Для поглиблення знань про механізм каталітичного окиснення оксиду азоту спочатку було вивчено процес адсорбції окремих компонентів нітрозного газу (NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O (пар)) на даному каталізаторі.

Експериментально встановили, що початкові ділянки ізотерм адсорбції NO і O<sub>2</sub> (до тиску 0,266 ÷ 0,333 10<sup>5</sup> Па) добре описуються рівнянням Ленгмюра, а ізотерми адсорбції NO<sub>2</sub>, і H<sub>2</sub>O(пар) краще описуються рівнянням полімолекулярної адсорбції БЕТ.

Одночасно знімалися десорбційні криві шляхом ступінчастого зниження тиску.

Встановлено, що адсорбція NO та H<sub>2</sub>O (пар) - оборотні, а адсорбція NO<sub>2</sub>, необоротна.

Досліджувалася також кінетика адсорбції NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O(пар) на гранулах каталізатора. Отримано значення ефективного коефіцієнта дифузії De. З даних по De визначено внесок перенесення речовини за різними механізмами. У умовах, що розглядаються, основну роль в масоперенесення може грати

Інв.№ПОЛ.	Підп. і дста	Взаєм.інв.	Інв.№ДУБЛ.	Підп. і дста
-----------	--------------	------------	------------	--------------

Вип	АРК	№ ДОКУМ.	Підп.	ДСТ
-----	-----	----------	-------	-----

ТС 22510184



кнудсенівська дифузія в газовому просторі пір ( $D_k$ ) і поверхнева дифузія в адсорбованій фазі ( $D_s$ ).

Для розрахунків використовували перетворене рівняння Дамкелера[7]:

$$D_e = \left( \frac{DK}{\Gamma} + D_s \right) \frac{\varepsilon}{k} \quad (1.1)$$

де  $\Gamma$ -коефіцієнт Генрі;  $\varepsilon$  - пористість сорбенту,  $\text{см}^3/\text{см}^3$ ;  $k$  - коефіцієнт гнучкості пор[7].

Результати розрахунків для  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (пор) наведено у табл. 1.

Таблиця 1.1 - Параметри переносу речовин в пористому каталізаторі[10].

Компонент	Температура ,К	$D_e * 10^5$ $\text{см}^2/\text{с}$	$\Gamma$	$\frac{D_k^1}{\Gamma} * 10^5$ $\text{см}^2/\text{с}$	$D_s^1 * 10^5$ $\text{см}^2/\text{с}$	$\frac{D_s^1}{D_e}$
$\text{NO}_2$	293	18,9	252	13,4	5,52	0,29
	333	39,4	160	21,3	18,13	0,46
	393	77,1	111	34,3	42,81	0,55
$\text{NO}$	293	8,3	624	6,7	1,57	0,19
	333	14,8	456	9,7	5,12	0,32
	393	32,8	202	21,4	11,41	0,34
$\text{H}_2\text{O}$	333	4,5	203	2,8	1,63	0,36
	393	9,3	160	3,9	5,96	0,64

З даних таблиці 1 випливає, що поверхнева дифузія робить істотний внесок у перенесення речовин  $\text{NO}_2$ , і  $\text{H}_2\text{O}$ , який збільшується зі зростанням температури. Це говорить про високу рухливість молекул на поверхні каталізатора. Перенесення молекул оксиду азоту в порах каталізатора здійснюється головним чином за рахунок кнудсенівської дифузії.

Для дослідження процесу каталітичного окиснення було обрано динамічний метод, який найбільш доцільний при вивченні спільного протікання гетерогенного та гомогенного процесів.

ІНВ.№ПОДЛ. Підп. і дата  
ВЗРОМ.ІНВ. ІНВ.№ДУБЛ.  
Підп. і дата

Вип	АРК	№ ДОКУМ.	Підп.	ДАТ
-----	-----	----------	-------	-----

ТС 22510184

Умови проведення лабораторних досліджень: концентрація оксиду азоту у вихідній газовій суміші від 1,0 до 7,0 об.%; концентрація кисню до 20 об.%; зміна об'ємної швидкості від 1000 до 5000 год<sup>-1</sup>; зміна температури від 333 До 573 К; концентрація парів води до 5,0 об.%; тиск у системі до 0,8 МПа, необхідні для практичної розробки процесу каталітичного окислення NO.

Дані адсорбції компонентів нітрозного газу дали можливість пояснити ряд особливостей окислення NO на каталізаторі. На рис. 1 показана залежність ступеня окиснення оксиду азоту від концентрації його у вихідній газовій суміші.

Ступінь окислення NO спочатку зростає, досягаючи максимального значення, а потім падає за будь-яких тисків у системі. Екстремальний характер залежності пояснюється тим, що молекули NO<sub>2</sub>, необоротно адсорбуються на каталізаторі, екрануючи його активну поверхню[9].

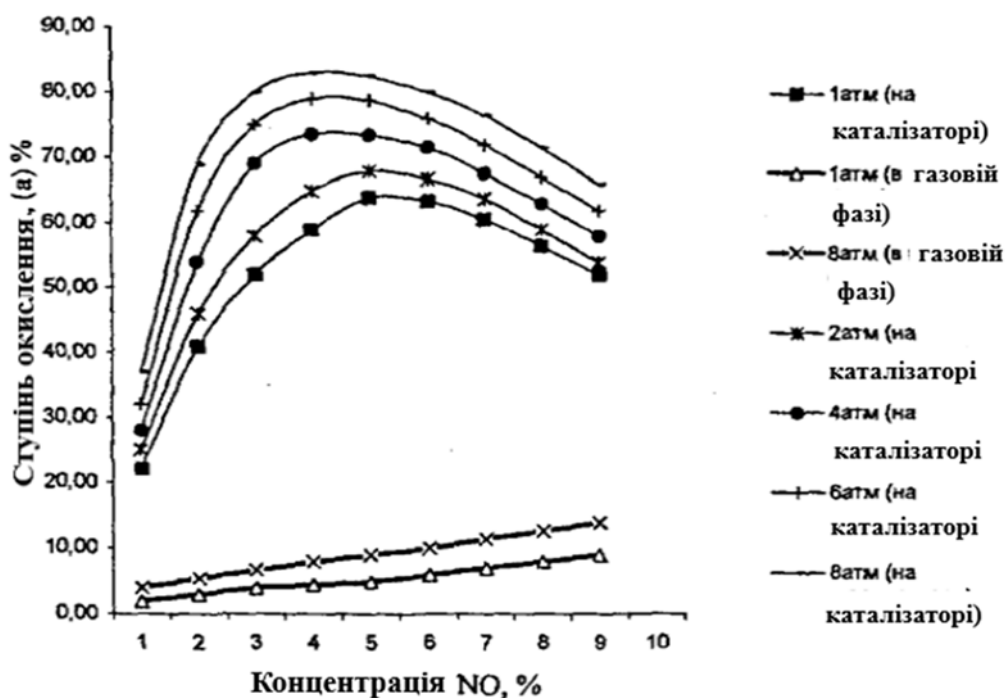


Рисунок 1.1 Залежність ступеня окислення оксиду азоту від концентрації його в вихідній газовій суміші

Ступінь окислення  $\alpha$  зменшується з підвищенням температури як для газу, так і для каталізатору (таблиця 1.2). Це можна пояснити зменшенням ступеня

адсорбції оксида азота (першої стадії каталітичної реакції) на поверхні каталізатора з підвищенням температури.

Таблиця 1.2 - Вплив температури і об'ємної швидкості на ступінь окислення оксида азота (концентрація оксиду азота 3,5 ÷ 3,7 об.%, кисню -6,2 об.%, тиску 0,8 МПа[10].)

Температура, °С	Об'ємна швидкість ,год І <sup>-1</sup>					
	1000			3000		
	$\alpha_{\text{газ}}, \%$	$\alpha_{\text{кат}}, \%$	$\frac{\alpha_{\text{кат}}}{\alpha_{\text{газ}}}$	$\alpha_{\text{газ}}, \%$	$\alpha_{\text{кат}}, \%$	$\frac{\alpha_{\text{кат}}}{\alpha_{\text{газ}}}$
60	25,2	90,5	3,6	17,7	87,2	4,9
120	15,3	87,3	5,7	10,5	83,8	8,0
180	9,1	80,6	8,8	5,9	76,8	13,0
240	5,8	74,4	12,8	3,5	71,1	20,3
300	4,0	66,7	16,7	2,8	64,6	28,0

Дані різних дослідників щодо впливу парів води на процес каталітичного окислення оксиду азоту однозначно вказують на зниження швидкості окислення при роботі на вологому газі. Аналогічні результати отримані й у дослідженнях - табл. 3.

Таблиця 1.3 - Залежність ступеня окислення оксиду азота від концентрації парів води[10] (концентрації оксиду азота 3,5 ÷ 3,7 об.%, кисню 5,9÷6,2 об.%, об'ємної швидкості 5000 год<sup>-1</sup>, тиску 0,8 МПа.)

Температура, К	Концентрація парів води ,%				
	0	1,2	2,0	3,15	4,23
	$\alpha, \%$	$\alpha, \%$	$\alpha, \%$	$\alpha, \%$	$\alpha, \%$
333	84,1	90,2	84,4	76,3	68,7

ІНВ.№ПОДЛ. Підп. і дста  
ВЗСЕМ.ІНВ. ІНВ.№ДУБЛ. Підп. і дста

ТС 22510184

Арк

10

Вип. АРК № ДОКУМ. Підп. ДСТ

393	80,9	96,0	92,5	83,9	76,3
453	73,8	84,7	89,8	85,4	82,2
513	68,4	70,3	73,2	77,6	84,8
573	63,5	63,9	64,8	66,7	69,2

Як видно з таблиці 1.3 , при роботі на вологому газі залежність ступеня окислення оксиду від температури носить екстремальний характер. Це зумовлено характером процесу адсорбції водяної пари на поверхні каталізатора. При збільшенні температури величина адсорбції знижується і вплив парів води на рівень окислення оксиду азоту падає.

Так, при температурі 573 К ступінь окислення практично не залежить від концентрації парів води в газовій суміші. При температурах нижче 393 К, спостерігатиметься конденсація парів води на поверхні каталізатора з одночасним зниженням активності.

## 1.2 Кінетика окислення оксиду азоту

Експериментально встановлено, що зовнішня та внутрішня дифузія не впливають на швидкість каталітичного окиснення оксиду азоту. Значить, процес окислення протікає в кінетичній області. З використанням експериментальних даних процесу каталітичного окиснення NO на проточній установці отримали кінетичне рівняння:

$$\frac{dC_{NO_2}}{d\tau} = k \frac{C_{NO}^2 * C_{O_2}}{C_{NO_2}} (1.2)$$

де K - константа швидкості реакції, л<sup>2</sup>/(моль<sup>2</sup>\*с\*л<sub>кат</sub>); C<sub>NO2</sub>, C<sub>NO</sub>, C<sub>O2</sub> концентрації NO<sub>2</sub>, NO, O<sub>2</sub> , моль/л.

Енергія активації каталітичного окиснення оксиду азоту склала -11600 Дж/моль, що вказує на негативний вплив температури на швидкість процесу.

Для процесу окислення в присутності парів води отримано кінетичне рівняння:

Підп. і дата
Інв.№ДУБЛ.
Взаєм.інв.
Підп. і дата
Інв.№ПОДЛ.

Вип.	АРК	№ ДОКУМ.	Підп.	ДАТ
------	-----	----------	-------	-----

ТС 22510184

Арк

11

$$\frac{dC_{NO_2}}{d\tau} = k \frac{C_{NO} * C_{O_2}}{A C_{H_2O} + C_{NO_2}} \quad (1.3)$$

Коефіцієнти К і А, як і передбачалося, залежать від температури. Математична обробка методу найменших квадратів дала такі залежності:  $k = 54,59e^{-11,6/RT}$ ;  $A = 44,7e^{-44,7/RT}$ . Ці дані підтверджують, що на каталізаторі АПК-2 енергія активації процесу окислення NO до NO<sub>2</sub> має негативне значення.

На підставі лабораторних експериментальних даних та запропонованої кінетики процесу визначено умови проведення промислового окислення NO в NO<sub>2</sub>.

Дослідження процесу каталітичного окислення оксиду азоту на укрупненій установці

Дослідно-промислова установка була змонтована в цеху неконцентрованої азотної кислоти Публічного акціонерного товариства «СУМИХІМПРОМ»

Вихідний газ відбирався з абсорбційної колони з 4-ої та 9-ої тарілок. Об'єм каталізатора 2 л. Об'ємна швидкість становила 5000 год<sup>-1</sup> та 10000 год<sup>-1</sup>.

Отримані протягом 3 місяців безперервних випробувань дані підтвердили висновки та результати лабораторних досліджень, показали високу активність каталізатора АПК-2 в процесі окислення малоконцентрованих нітрозних газів і стійкість його в присутності парів води та азотної кислоти. Ступінь окислення досягала 70-80%.

### 1.3 Окислення оксиду азоту на неплатинових каталізаторах

При виборі дешевших, порівняно з паладієвим, неплатинових каталізаторів для окислення оксиду азоту спочатку виходили з відомих літературних даних, що процес окислення молекулярним киснем активується в основному оксидами перехідних металів, особливо, оксидами заліза, хрому, міді.

Для випробування було взято такі типи промислових каталізаторів: залізо-хромовий, НТК-2, НТК-4.

Інв. № ПОЛ.	Підп. і дста
Взам. інв.	Інв. № дубл.
Підп. і дста	
Вип.	Арк

ТС 22510184

Арк

12

Дослідження проводили на сухому та вологому газі. В якості характеристики активності використовували співвідношення ступеня перетворення при гомогенному  $\alpha_{\text{ГОМ}}$  і каталітичному окисненні оксиду азоту  $\alpha_{\text{КАТ}}$  [12].

$$\beta = \frac{\alpha_{\text{КАТ}}}{\alpha_{\text{ГОМ}}}(1.4)$$

Таблиця 1.4 - Порівняльна активність каталізаторів реакції окислення оксиду азоту[11] (концентрації оксиду азоту 1,5 об.%, кисню 5 об.%, парів води 3,0 об.%, об'ємна швидкість 3000 год<sup>-1</sup>)\*

Тип каталізатора	Значення $\beta$ при температурі (К)			
	373	474	573	673
Залізохромовий	1,7	2,8	9,7	18,4
	1,1	1,9	5,7	16,7
НТК-2	1,54	2,3	6,8	15,3
	1,52	2,0	3,6	11,4
НТК-4	1,5	2,5	7,5	16,6
	1,4	2,2	4,9	13,0

\*) - у чисельнику наведено значення  $\beta$  для сухого газу, у знаменнику - для вологого газу.

Залізо-хромовий каталізатор виявився найактивнішим. Він також стійкий до дії азотної кислоти. Протягом тривалого часу (понад 240 годин) каталізатор при роботі на вологому газі з концентрацією водної пари 3,0% не знижував своєї активності. На ньому проведено дослідження, аналогічні до досліджень на каталізаторі АПК-2.

З метою подальшого з'ясування механізму каталітичного окиснення оксиду азоту була вивчена адсорбція компонентів нітрозного газу (NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) на поверхні залізо-хромового каталізатора при температурах 293 ÷ 723 К і парціальних тисках до 0,933\* 10<sup>5</sup> Па.

ІНВ.№ПОДЛ. Підп. і ДСТ  
 ВЗСЄМ.ІНВ.  
 ІНВ.№ДУБЛ.  
 Підп. і ДСТ

Випл. АРК № ДОКУМ. Підп. ДСТ

ТС 22510184

Арк  
 13

Було встановлено, що початкові ділянки ізотерм адсорбції діоксиду азоту в інтервалі відносних тисків до  $0,35 \frac{P}{P_S}$  добре описуються рівнянням полімолекулярної адсорбції БЕТ.

Десорбція діоксиду азоту з поверхні каталізатора при температурах 293 ÷ 523 К незворотня.

Адсорбція оксиду азоту та кисню при тисках  $0,533 \cdot 10^5$  Па задовільно описується рівнянням ізотерм Фрейндліха.

За ізобарами адсорбції було встановлено, що при температурах до 423К адсорбція оксиду азоту та кисню має фізичний характер, а при температурах вище 423К - активований характер.

На підставі даних щодо адсорбції компонентів нітрозного газу на залізохромовому каталізаторі встановлено:

а) оптимальні температури каталітичного окиснення оксиду азоту повинні лежати в ділянці температур, де спостерігається активована адсорбція реагуючих речовин;

б) утворюється в ході реакції  $NO_2$  гальмуватиме процес каталітичного окиснення оксиду азоту внаслідок кращої його адсорбції порівняно з оксидом азоту і киснем, що призводить до екранування частини активних центрів каталізатора.

1.4 Вплив технологічних параметрів на процес окиснення оксиду азоту на залізо-хромовому каталізаторі.

Для визначення оптимальних умов процесу було проведено дослідження щодо впливу технологічних параметрів на ступінь окиснення оксиду азоту за умов, близьких до промислових.

Загальний характер впливу умов окиснення (Т, Р,  $C_{NO}$ ,  $C_{H_2O}$ ) виявився такими ж, як і при окисненні на каталізаторі АПК-2. Це вказує на схожість механізмів окиснення NO на платинових та оксидних каталізаторах.

ІНВ.№ПОДЛ.	Підп. і дста
ВЗРОМ.ІНВ.	ІНВ.№ДУБЛ.
Підп. і дста	Підп. і дста

Вип.	АРК	№ ДОКУМ.	Підп.	ДСТ
------	-----	----------	-------	-----

ТС 22510184

Арк

14

## Кінетика та механізм окислення оксиду азоту на залізо-хромовому каталізаторі.

Експериментально встановлено, що зовнішня дифузія не впливає на швидкість перетворення NO та NO<sub>2</sub>. Внутрішньо дифузійне гальмування відсутнє на зернах каталізатора розміром 2,5 мм і менше. Виходячи з експериментальних даних, отриманих у кінетичній ділянці, встановлено, що процес окислення оксиду азоту в інтервалі температур 323÷423К задовільно описується рівнянням, що має вигляд[11]:

$$-\frac{dC_{NO}}{d\tau} = K_1 \frac{C_{NO}^2 * C_{O_2}}{C_{NO_2}} \quad (1.5)$$

А для інтервалу температур 473÷673К рівнянням[11]:

$$-\frac{dC_{NO}}{d\tau} = K_2 \frac{C_{NO}^{1,5} * C_{O_2}}{C_{NO_2}} \quad (1.6)$$

Зменшення порядку NO зі збільшенням температури може бути пояснено зменшенням адсорбції NO зі зростанням температури (про що сказано вище) та появою мономірних адсорбованих молекул на каталізаторі.

### 1.5 Окислення оксиду азоту на оксидних каталізаторах у дослідно-промислових умовах

На дослідно-промисловій установці в цеху неконцентрованої азотної кислоти під тиском 0,73 МПа (ПАТ «СУМИХІМПРОМ») були проведені досліді за таких умов:

- тиск у системі 0,5МПа;
- температура 613÷ 623К;
- об'ємні швидкості 5000 год<sup>-1</sup> 10000 год<sup>-1</sup>;
- об'єм завантаженого каталізатора 2л.

Для залізо-хромового каталізатора сумарний ступінь окислення оксиду азоту при концентраціях його у вихідному газі 0,5-1,0% та об'ємної швидкості 5000 год<sup>-1</sup> становила 75-83%, а при об'ємній швидкості 10000 год<sup>-1</sup> - 65-70%.

Підп. і дста
Інв.№ДУБЛ.
Взаєм.інв.
Підп. і дста
Інв.№ПОЛЛ.

Вип.	Арк	№ докум.	Підп.	Дст
------	-----	----------	-------	-----

ТС 22510184

Арк

15



Проведені протягом 3-х місяців випробування показали, що каталізатор працює стабільно.

Результати дослідно-промислового випробування залізо-хромового каталізатора підтвердили дані лабораторних досліджень.

Були проведені випробування на каталізаторах марки НТК-2 і НТК-4. Хоча ці каталізатори менш активні, ніж залізо-хромовий, випробування були проведені з метою оцінки використання цих каталізаторів як легко доступних промислових продуктів.

Випробування проведено на сухому та вологому нітрозному газі. При роботі на сухому газі активність каталізаторів у межах помилки дослідів однакова. А при роботі на вологому газі активність каталізатора НТК-2 вище. Очевидно, це можна пояснити присутністю каталізатора НТК-2 оксиду марганцю.

Даний каталізатор, при необхідності, також можна рекомендувати для окислення оксиду азоту концентрації 0,5-3% (об.), хоча ступінь перетворення на НТК-2 нижче, ніж на залізо-хромовому каталізаторі.

ІНВ.№ПОЛЛ.	Підп. і дста	Взєм.інв.	ІНВ.№ДУБЛ.	Підп. і дста
Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дст

ТС 22510184

Арк

16

## РОЗДІЛ 2 АБСОРБЦІЯ ОКСИДІВ АЗОТУ ОРГАНІЧНИМИ ПОГЛИНАЧАМИ

Відома велика кількість сполук, що утворюють з діоксидами азоту комплекси різної міцності.

У дослідженнях ми зупинилися на трибутилфосфаті (ТБФ) та адіподінітрилі (АДН), виходячи з таких міркувань:

- трибутилфосфат добре поглинає кислі гази;
- щільність ТБФ низька, а по в'язкості він відноситься до речовин з невеликою в'язкістю (3-4слз), тому витрати на його циркуляцію будуть відносно невисокими;

- еластичність пари ТБФ незначна у широкому інтервалі температур, тобто втрати його з газом будуть невеликі;

- температура спалаху висока, отже працювати з ним безпечно;

- у процесі роботи стійкий до циклів абсорбція-десорбція;

- ТБФ виробляється у промисловому масштабі.

У зв'язку з тим, що в нітрозних газах завжди присутня невелика кількість оксиду азоту, то для активізації розчину ТБФ вводимо добавку хлориду міді з міркувань:

- сіль хлориду міді розчинна у ТБФ;

- деякі властивості системи "ТБФ-CuCl<sub>2</sub>" добре вивчені;

- хлорид міді найдешевша сіль серед галогенів міді.

Ефективним поглиначем оксидів азоту може бути органічний поглинач-адіподінітрил (АДН). Він має високу температуру кипіння (569 К), низьку пружність парів, невелику в'язкість і щільність. Не викликає корозію апаратури.

Встановлено, що зі збільшенням парціального тиску NO<sub>2</sub> у газовій фазі розчинність їх у АДН різко зростає. Нами встановлено, що за температури 343К

Інв.№ПОЛ.	Підп. і дста	Взам.інв.	Інв.№ДУБЛ.	Підп. і дста
-----------	--------------	-----------	------------	--------------

Вип.	Арк	№ док.ум.	Підп.	Дст
------	-----	-----------	-------	-----

ТС 22510184

Арк

17

розчинність  $\text{NO}_2$  вже незначна, що свідчить про можливість регенерації поглинача підвищенням температури.

Методика дослідження:

Використаний варіант, коли безперервний потік газу пропускався через неподвижний шар рідини до насичення.

Діоксид азоту для дослідження одержували з насиченого розчину нітрату натрію та концентрованої сірчаної кислоти з подальшим доокисленням газу кислородом повітря.

## 2.1 Рівновага в системі «діоксид азоту - трибутилфосфат»

Дослідження рівноваги проводилися при температурі від 288 К до 338 К та парціальному тиску  $\text{NO}_2$  від 0,0002 до 0,025 ат.

Одночасно проведено зіставлення поглинання  $\text{NO}_2$  азотною кислотою в абсорбційній вежі її виробництва (рис. 2.1)

Встановлено, що абсорбційна ємність ТБФ набагато вища, ніж розчинність  $\text{NO}_2$  в 54,5%-ної азотної кислоти. Зі збільшенням температури абсорбційна ємність зменшується, і при температурі 338К абсорбційна ємність ТБФ така сама, як азотної кислоти при 293 К. За аналогічних умов абсорбційна ємність ТБФ у 6 разів вище, ніж азотної кислоти, що вказує на перевагу ТБФ як сорбенту  $\text{NO}_2$  і на можливість використання його для поглинання  $\text{NO}_2$  з розбавлених нітрозних газів.

Значне збільшення абсорбційної ємності ТБФ із зростанням парціального тиску вказує на доцільність використання в якості методу регенерації розчину - зниження тиску.

Підп. і дста	
Інв. № дубл.	
Взаєм. інв.	
Підп. і дста	
Інв. № покл.	

Вип.	Арк	№ докум.	Підп.	Дст
------	-----	----------	-------	-----

ТС 22510184

Арк

18

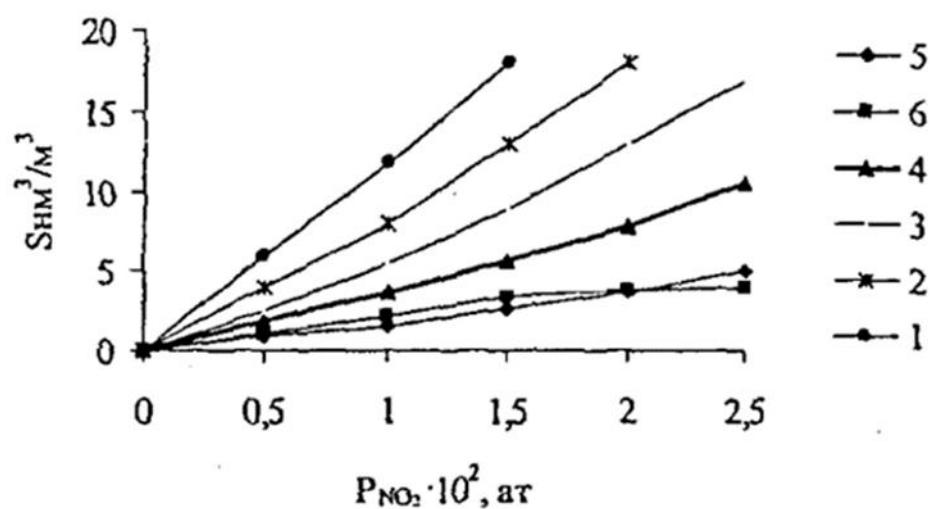


Рисунок 2.1 - Абсорбційна ємність трибутилфосфату (криві 1-5) та азотної кислоти (крива 6) діоксид азоту: 1. - 288К; 2,6. - 293К; 3. - 303К; 4. - 318К; 5. - 338К

## 2.2 Кінетика абсорбції діоксиду азоту трибутилфосфатом

У системі « $NO_2$ -ТБФ» можлива слабка хімічна взаємодія, обумовлена сольватацією молекул  $NO_2$  і  $N_2O_4$ . У зв'язку з цим нами було визначено швидкість взаємодії  $NO_2$  з ТБФ та розраховані значення констант швидкості при різних температурах. Експериментальні дані подано на рис. 2.2.

Інв. № ПОЛЛ.	Підп. і дста	Взаєм. інв.	Інв. № дубл.	Підп. і дста

Вип.	Арк.	№ докум.	Підп.	Дст.

ТС 22510184

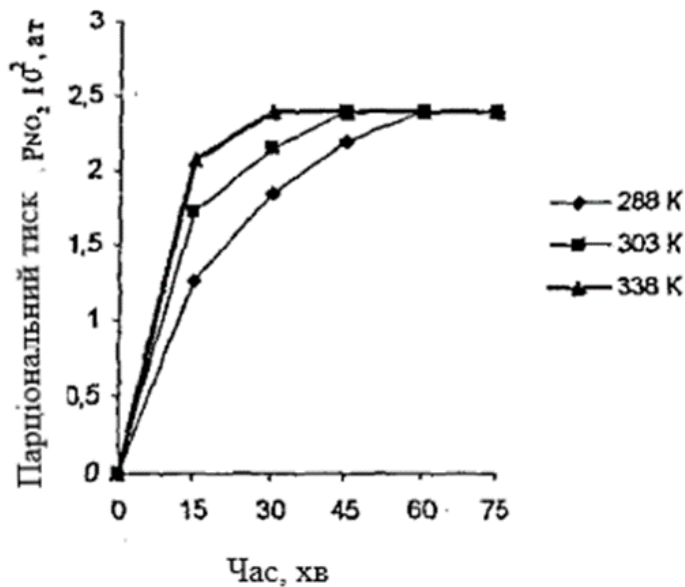


Рисунок 2.2 - Кінетичні криві поглинання діоксиду азоту трибутилфосфатом

У всьому вивченому інтервалі тисків  $\text{NO}_2$  час насичення  $\tau_{0,5}$  виявився однаковим, незалежним від початкового тиску  $\text{NO}_2$ , що справедливо для реакції першого порядку.

Константа швидкості розрахована за виразом  $k = \frac{\ln 2}{\tau_{0,5}}$  (2.1)

Значення часу насичення наполовину та константи швидкості наведені в табл. 2.1.

За рівнянням Арреніуса розраховано енергію активації процесу абсорбції  $\text{NO}_2$  трибутилфосфатом,  $E = 9,7 \pm 0,1$  кДж/моль.

Не високе значення енергії активації свідчить про те, що швидкість процесу абсорбції діоксиду азоту ТБФ не лімітуватиметься швидкістю хімічної взаємодії.

Підп. і дста
Інв. № доубл.
Взаєм. інв.
Підп. і дста
Інв. № покл.

Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дст
-----	-----	----------	-------	-----

Таблиця 2.1 - Вплив температури та парціального тиску діоксиду азоту на швидкість його поглинання.

Парціональний тиск, $P \cdot 10^2$ , ат	2,41			1,57			0,78	0,05
Температура, °С	15	30	65	15	30	60	15	15
Час насичення наполовину, $\tau_{0,5}$ , хв	12,3	4,8	2,2	12,0	4,8	2,2	12,2	12,0
Константа швидкості, $k \cdot 10^3$ , хв	0,056	0,144	0,314	0,058	0,144	0,314	0,057	0,058

### 2.3 Рівновага в системі «оксид азоту – хлорид міді – трибутилфосфат»

Для вилучення з нітрозних газів не тільки діоксиду, а й оксиду азоту в ТБФ запропоновано вводити хлорид міді.

Визначено, що оптимальна добавка хлориду міді становить 0,2-0,3 гмоль/л на 1л. ТБФ. Абсорбційна ємність  $\text{CuCl}_2$  у ТБФ при низькому парціальному тиску  $\text{NO}$  та різних температурах відбито на рис. 2.3.

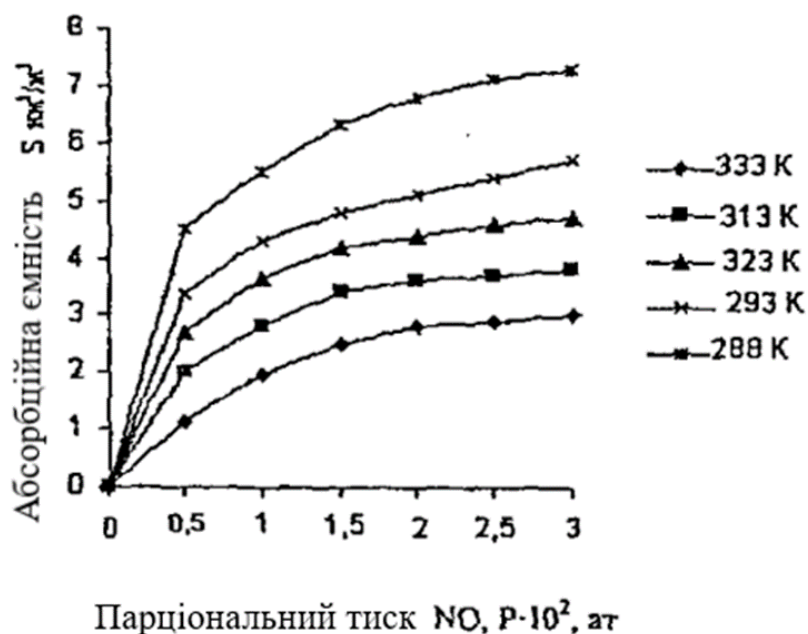


Рисунок 2.3 - Абсорбційна ємність 0.265М розчину хлориду міді в трибутилфосфаті при низькому парціальному тиску оксиду азоту та різних температурах.

Отримано рівняння ізотерми абсорбції, що представляє величину абсорбційної ємності як функцію парціального тиску:

$$S = S_m \frac{a \cdot P}{1 + a \cdot P} \quad (2.2)$$

де  $a$ -коефіцієнт, що залежить від концентрації розчину та температури;  $P$  – рівноважний тиск оксиду азоту, ат;  $S_m$  - має значення максимальної розчинності, тобто. найбільшого абсорбційного об'єму, який матиме розчин при нескінченно великому парціальному тиску NO.

Застосувавши закон Генрі, встановили, що константа залежить від концентрації NO в розчині та від температури. Розмір константи Генрі дозволяє стверджувати, що за температури 313К та нижче оксид азоту є добре розчинним газом. Залежність константи Генрі від температури розрахована теплота абсорбції NO розчином ТБФ з добавкою  $CuCl_2$ . Величина її ( $\Delta H = -44,3 \pm 1,0$  кДж/моль) вказує на наявність в системі значного комплексоутворення.

#### 2.4 Кінетика поглинання оксиду азоту розчином хлориду міді трибутилфосфаті

Деякі результати досліджень кінетики поглинання NO розчином  $CuCl_2$  наведено у табл. 2.2.

Інв. № ПОЛ.	Підп. і дста
Взаєм. інв.	Інв. № доубл.
Підп. і дста	
Вип. Арк	№ докум.
Підп.	Дст

ТС 22510184

Арк

22

Таблиця 2.2 -Вплив температури та парціального тиску оксиду азоту на швидкість поглинання її 0,265М розчином трибутилфосфату з добавкою хлориду міді

Парціональний тиск, $P \cdot 10^2$ , ат	1,63			0,61			0,22	0,06
Температура, К	288	293	333	288	293	333	333	333
Час насичення наполовину, $\tau_{0,5}$ , хв	19,8	12,3	3,0	20,0	12,1	3,0	3,0	3,0
Константа швидкості, $k \cdot 10^3$ , хв	0,035	0,056	0,231	0,034	0,057	0,231	0,231	0,231

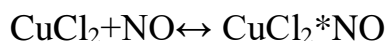
Як видно з таблиці, час насичення наполовину  $\tau_{0,5}$ , виявився однаковим, що не залежить від початкового тиску NO. Таким чином, швидкість абсорбції прямо пропорційна концентрації азоту у газовій фазі. Отримана залежність має вигляд:

$$-\frac{dP_{NO}}{d\tau} = k \cdot P_{NO}, \quad (2.3)$$

Де  $-\frac{dP_{NO}}{d\tau}$  – швидкість абсорбції, ат./хв; k- константа швидкості,  $хв^{-1}$ ;  $P_{NO}$  – парціальний тиск NO в газовій фазі, ат.

Розраховано величину енергії активації процесу абсорбції NO розчином ТБФ з добавкою хлориду міді:  $E=37 \pm 0,9$  кДж/моль.

Вища енергія активації у системі ТБФ -  $CuCl_2$  проти чистої ТБФ вказує на перебіг у системі процесу комплексоутворення.



Таким чином, введення в ТБФ хлориду міді дозволяє абсорбувати одночасно  $NO_2$  і NO.

Інв. № ПОЛЛ. Підп. і дста. Взаєм. інв. Інв. № дубл. Підп. і дста.

Вип. Арк. № докум. Підп. Дст.

ТС 22510184

Арк

23



## 2.5 Поглинання діоксиду азоту трибутилфосфатом на дослідній установці в промислових умовах

Досвідчена установка по абсорбції оксидів азоту з відхідних газів виробництва неконцентрованої азотної кислоти була змонтована на базі Публічного акціонерного товариства «СУМИХІМПРОМ» (рис.2.5).

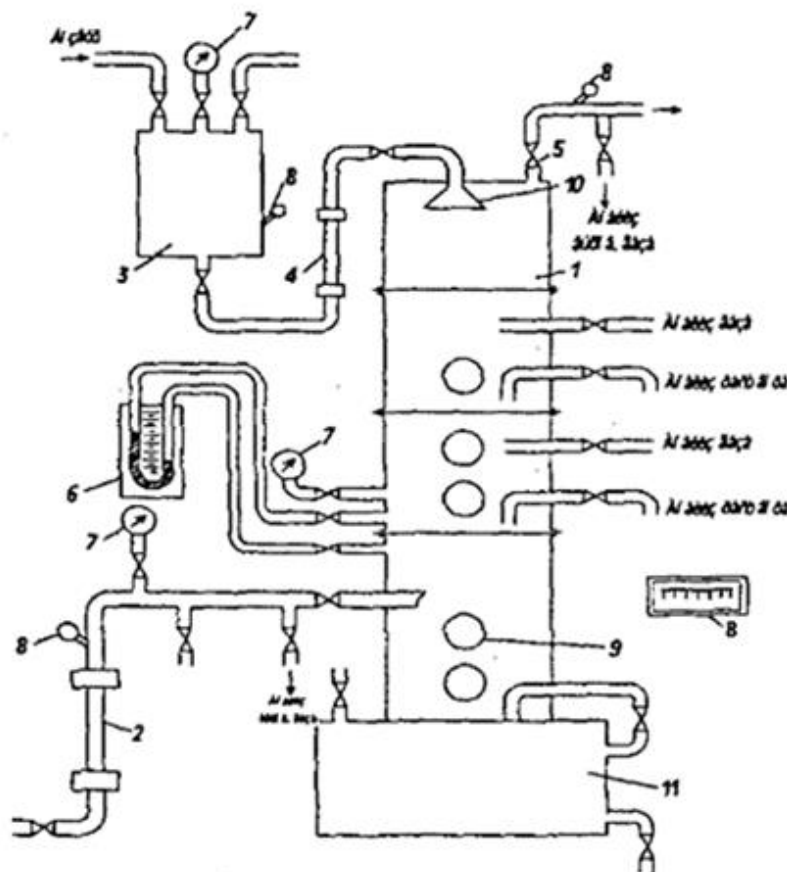


Рисунок 2.5 - Схема дослідної абсорбційної установки: 1-колонна; 2,4-ротаметри; 3-напірний бак; 5- вентиль; 6-дифманометр; 7-манометри; 8,8-термопари з мілівольтметром; 9-оглядове скло; 10-розподільник; 11 куб.

Інтервали зміни параметрів:

- швидкість газового потоку  $0,3 \div 0,5$  м/с;
- густина зрошення  $1,0 \div 5,0$  м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>\*год;
- тиск у системі  $0,1 \div 0,3$  МПа;
- температура  $292 \div 294$  К.

ІНВ.№ПОЛ.	Підп. і дата
ВЗСЄМ.ІНВ.	ІНВ.№ДУБЛ.
Підп. і дата	Підп. і дата
ІНВ.№ПОЛ.	Підп. і дата

Вип	АРК	№ ДОКУМ.	Підп.	ДАТ
-----	-----	----------	-------	-----

ТС 22510184

Арк

24

Газ із концентрацією  $\Sigma\text{NO}+\text{NO}_2 = 0,1\div 0,2$  об.% відбирали з колектора хвостових газів.

Попередньо на установці було досліджено поглинання оксидів азоту 20% - вим розчином їдкою натрію. Ступінь абсорбції не перевищувала при цьому 15÷30% (при швидкості газового потоку 0,72м/с та щільності зрошення  $4\text{м}^3/\text{м}^2\cdot\text{год}$ ).

Використовуючи метод повного факторного експерименту  $2^3$ , отримали оптимальні умови проведення процесу:

$$l = 45,10 - 14,22W + 6,01L + 5,89P$$

Максимальне значення ступеня абсорбції  $l = 70,6\%$  досягнуто при тиску  $P = 0,213$  МПа, щільність зрошення  $L = 5,84$   $\text{м}^3/(\text{м}^2\cdot\text{год})$  та швидкості газового потоку  $W = 0,345$  м/с.

Збільшення ступеня абсорбції може бути досягнуто збільшенням окиснення нітрозного газу до  $\text{NO}_2$  з використанням каталітичного окиснення оксиду азоту.

Промислові випробування показали, що ТБФ можна використовувати і під час роботи на вологому нітрозному газі.

Ефективним поглиначем діоксиду азоту може бути адиподінітрил(АДН). Встановлено, що зі збільшенням рівноважного парціального тиску  $\text{NO}_2$  у газовій фазі розчинність їх у АДН різко зростає.

Для з'ясування впливу азотної кислоти на процес абсорбції  $\text{NO}_2$  адиподінітрилом було досліджено поглинання його сумішшю АДН з азотною кислотою різної концентрації. Показано, що введення в АДН азотної кислоти збільшує розчинність  $\text{NO}_2$ .

Випробування в заводських умовах показали, що за допомогою АДН діоксид азоту концентрації 0,5÷3,0 об.%, що міститься у вихлопних газах, можна утилізувати до залишкового змісту 0,08÷0,09 об.%, що нижче за допустимих санітарних норм.

Підп. і дста	
Інв.№ДУБЛ.	
ВЗСЄМ.ІНВ.	
Підп. і дста	
Інв.№ПОДЛ.	

Вип	АРК	№ ДОКУМ.	Підп.	ДСТ
-----	-----	----------	-------	-----

ТС 22510184

### РОЗДІЛ 3 АДСОРБЦІЯ ОКСИДІВ АЗОТУ ІЗ РОЗБАВЛЕНИХ НІТРОЗНИХ ГАЗІВ

Вивчення адсорбційних властивостей висококремнеземних цеолітів показало їх придатність для уловлювання оксидів азоту з газів, що відходять. Були досліджені цеоліти, синтезовані у ПАТ «СУМИХІМПРОМ» NaA, NaX, CaA, CaNaA-2, H-морденіт (HM). Проведено термографічні дослідження, вивчено умови регенерації та визначено адсорбційну ємність за оксидами азоту. Для зразка HM як найбільш придатного для поглинання кислих газів проведено детальніші дослідження.

Термографічні дослідження (рис. 3.1 і 3.2) дозволили отримати дані щодо вологоємності цеолітів та їх термостійкості (табл. 3.1).

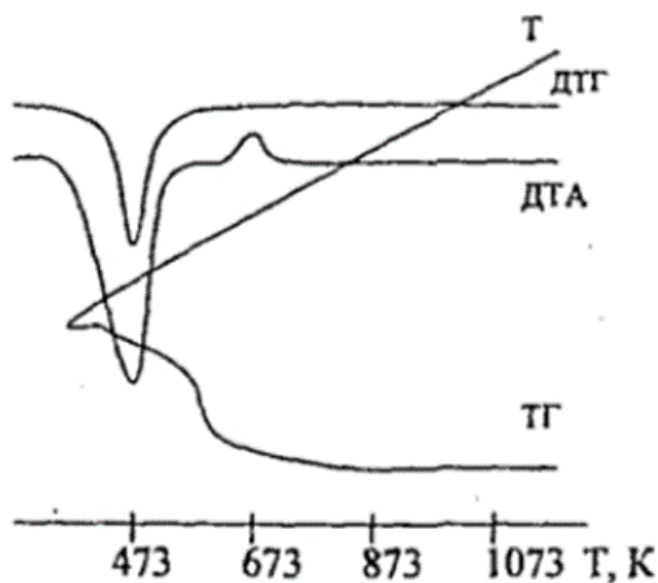


Рисунок 3.1- Криві термогравіметричного аналізу цеоліту CaNaA-1

Інв. № ПОЛ.	Підп. і дста
Взам. інв.	Інв. № дубл.
Підп. і дста	

Вип.	Арк.	№ докум.	Підп.	Дст.
------	------	----------	-------	------

ТС 22510184

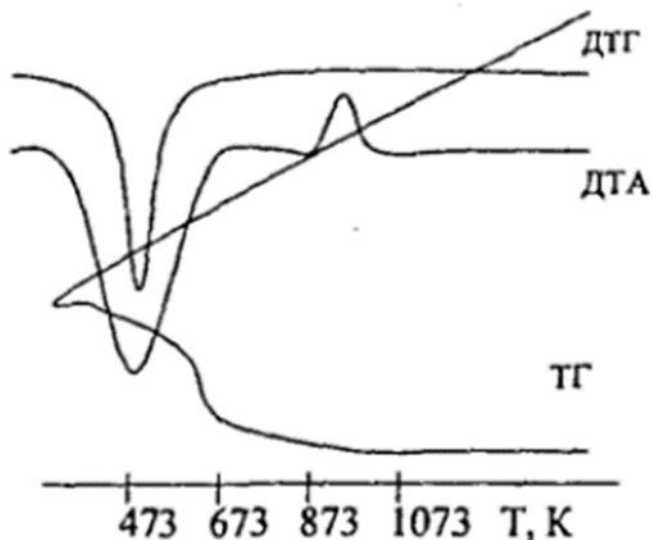


Рисунок 3.2 - Криві термогравіметричного аналізу цеоліту НМ

Таблиця 3.1 - Вологоємність і термостійкість цеолітів

Тип цеоліту	NaA	NaX	CaA	CaNaA-1	CaNaA-2	HM
Вологоємність,%	16,0	14,2	16,2	16,8	19,4	22,4
Термостійкість,К	643	683	643	653	673	923

Максимальні зміни диференціального ендотермічного теплового ефекту, а також різка втрата маси за рахунок десорбції вологи для всіх цеолітів приблизно однакова та лежить у межах 453÷513К (крива ДТГ). Практично повне видалення вологи з цеолітів без продування досягається при температурі 773÷823К. Достатньо високого ступеня регенерації цеолітів від вологи можна досягти при температурі 533÷553К.

Дослідження адсорбційної активності цеолітів, що проводилося на установці проточного типу при температурі 293К, концентрації N0 0,10-0,15 об.%, показали, що максимальна адсорбційна здатність по відношенню до оксидів азоту має Н-морденіт.

На підставі термічного аналізу, а також даних з адсорбційної активності, як основний поглинач у подальших дослідженнях був обраний Н -морденіт.

Він був випробуваний в заводських умовах як поглинач двоступеневого

ІНВ.№ПОДЛ. Підп. і дста. Підп. і дста. ВЗСЄМ.ІНВ. ІНВ.№ДУБЛ. Підп. і дста.

Вип. АРК № ДОКУМ. Підп. ДСТ

ТС 22510184

Арк

27

адсорбційно-каталітичного очищення відхідних газів виробництва каталізатора конверсії природного газу марки ГІАП-18 потужністю 1000т/год. Оксиди азоту утворюються на стадії прокалки каталізатора, просоченого водними розчинами нітратів нікелю та алюмінію. Схема установки показано на рис. 3.3.

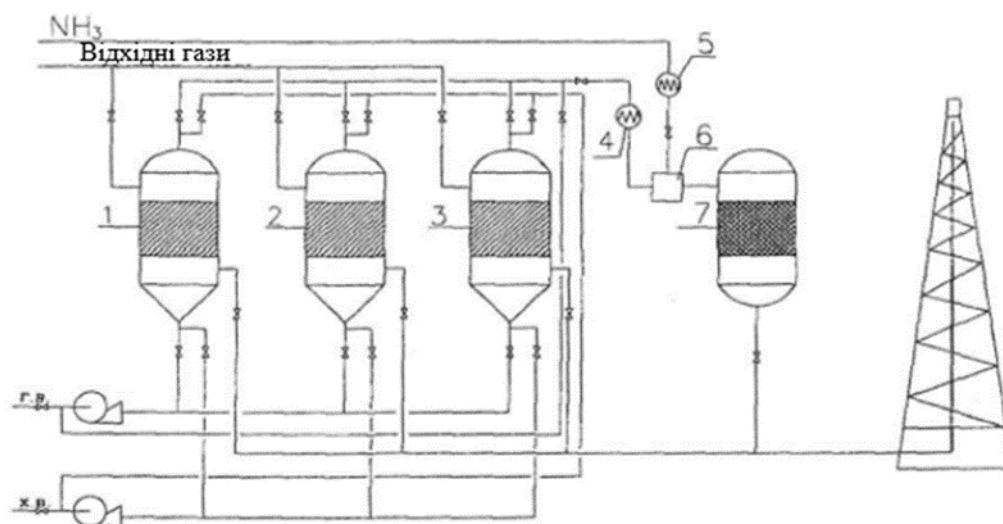


Рисунок 3.3 -Технологічна схема адсорбційно-каталітичного очищення відхідних газів від оксидів азоту: 1,2,3 - адсорбери, 4 - підігрівач, 5- теплообмінник, 6 - змішувач, 7 – реактор.

Реакційні газы, що містять оксиди азоту, очищаються від пилу в рукавних фільтрах і мокрому скрубєрі, а потім газодувкою направляються на очищення на цеоліті Н-морденіті та селективному каталітичному відновленні оксидів азоту аміаком на Ni-Al-Zn-Cr-Mn-каталізаторі.

Перша стадія відбувається в адсорберах (1,2,3) на Н-морденіті за температури 293К та тиску 0,1МПа. Виходячи з матеріальних розрахунків, передбачено три адсорбера. Перший працює в режимі адсорбції, другий - в режимі розігріву та регенерації, третій – у режимі охолодження. У розрахунках прийнято 8-годинний цикл. Після 8-годинного режиму адсорбції проводиться перемикання адсорбера на режим нагрівання і регенерації, яка виробляється повітрям при температурі 493К та тиску 0,1 МПа. Газы регенерації направляються на підігрівач (4) і далі з температурою 573К на селективне каталітичне відновлення (СКВ)

ІНВ.№ПОЛЛ.	ПІДП. І ДСТ	ВЗАСМ.ІНВ.	ІНВ.№ДУБЛ.	ПІДП. І ДСТ
------------	-------------	------------	------------	-------------

оксидів азоту аміаком.

Гази після каталітичного очищення з об'ємною часткою аміаку не більше 0,1% викидаються в атмосферу. Оксид азоту ,який залишився після очищення сконцентрували і підготували для подальшої переробки.

Інв.№ПОАЛ.	Підп. і дста	Взєм.інв.	Інв.№ДУБЛ.	Підп. і дста						TC 22510184	Арк
Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дст							29

## РОЗДІЛ 4 РЕЗУЛЬТАТИ ПРАКТИЧНОГО ВИКОРИСТАННЯ РОЗРОБОК

Отриманий оксид азоту направляється на подальшу переробку, наводиться принципова схема концентрування та переробки нітрозних газів. Концентрування можливе за двоступінчастими схемами: спочатку каталітичне окислення оксиду азоту у діоксид, потім – сорбційне концентрування. Отримані збагачені нітрозні газу можна переробляти в товарний продукт, в неконцентровану або концентровану азотну кислоту.

Принципова блок-схема переробки збагачених нітрозних газів у неконцентровану азотну кислоту може полягати в наступному (рис. 4.1)

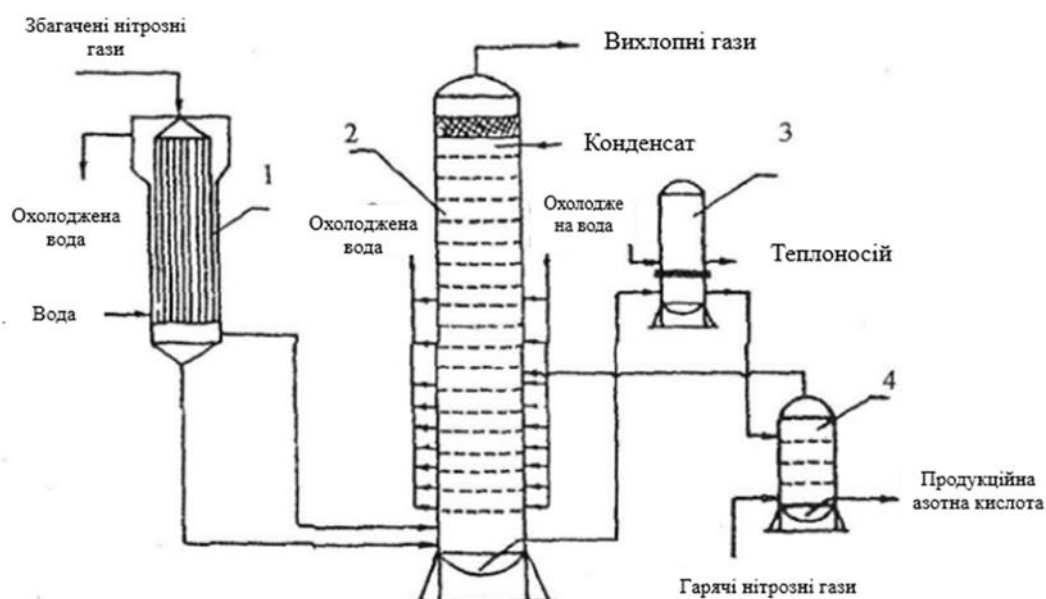


Рисунок 4.1 - Блок-схема переробки збагачених нітрозних газів у концентровану азотну кислоту

Збагачені нітрозні газу охолоджуються в поверхневому холодильнику - конденсаторі (1) до 313К оборотною водою. При цьому з нітрозних газів може конденсуватися конденсат азотної кислоти 55÷60%  $\text{HNO}_3$ , який передається в куб абсорбційної колони (2). Нітрозні газу після холодильника надходять під

ІНВ.№ПОЛЛ.	Підп. і дста
ВЗСЄМ.ІНВ.	ІНВ.№ДУБЛ.
Підп. і дста	Підп. і дста

Вип.	АРК	№ ДОКУМ.	Підп.	ДСТ
------	-----	----------	-------	-----

ТС 22510184

першу тарілку абсорбційної колони (2) і проходять знизу догори 55 сітчастих тарілок. На тарілках укладені зміювики, за якими циркулює охолоджена вода. Верхні тарілки, починаючи з 25-ої, охолоджуючих зміювиків не мають. Пройшовши всі тарілки нітрозні гази через пристрій, що сепарує, у верхній частині колони з вмістом оксидів азоту 0,05% об. прямують у газову турбіну. Після турбіни вихлопні гази викидаються в атмосферу через висотну трубу.

На верхню тарілку абсорбційної колони подається охолоджений конденсат і, пройшовши зверху вниз всі тарілки, зміцнюється до 55÷60%-вої концентрації. Для виділення розчинених оксидів азоту кислота, що відбирається з куба колони, піддається відбілюванню у відбілюючій колоні (4), попередньо підігриваючись у підігрівачі кислоти(3). Відбілювання проводиться гарячими нітрозними газами з T 403÷413 К після каталітичного окислення.

Сучасні способи виробництва неконцентрованої азотної кислоти засновані на використанні як сировина аміаку та кисню повітря.

У якості сировини та енергії для виробництва аміаку витрачається величезна кількість природного газу, запаси якого небезмежні. Тому найближчим часом постане проблема пошуку нових джерел виробництва азотної кислоти.

Перспективною вважається високотемпературна фіксація атмосферного азоту в плазмі. У цьому випадку використовується дешева вихідна сировина - повітря, апаратурне оформлення такого процесу нескладне і виробництво не прив'язане до сировинних джерел.

Можливе створення плазмотронів, які дозволяють отримувати газ із концентрацією оксиду азоту до 3,0% (об.) при витратах, порівнянних з енергетичними витратами отримання оксиду азоту через аміак.

Для промислової реалізації цього методу потрібна розробка способів концентрування оксидів азоту із розведених нітрозних газів. Концентрування розведених нітрозних газів та переробка збагачених газів у азотну кислоту не

Підп. і дста
Інв.№ДУБЛ.
ВЗСЄМ.ІНВ.
Підп. і дста
Інв.№ПОДЛ.

Вип.	АДК	№ ДОКУМ.	Підп.	ДСТ
------	-----	----------	-------	-----

ТС 22510184





## РОЗДІЛ 5 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

Охорона праці — це система правових, соціально-економічних, організаційно-технічних, санітарно-гігієнічних і лікувально-профілактичних заходів та засобів, спрямованих на збереження життя, здоров'я і працездатності людини у процесі трудової діяльності. [23]

Стаття 15 Закону України «Про охорону праці» 1992 року свідчить, що на підприємстві керівництвом мають бути розроблені спеціальні положення, які регулюють службу охорони праці даного підприємства, визначають її структуру, чисельність, основні завдання, функції та права всіх працівників. [23]

### 5.1 Етапи регулювання служби охорони праці

#### 1. Створення системи управління охороною праці (СУОП).

Система управління охороною праці (СУОП) – є комплексом дій з підготовки, прийняття та реалізації рішень з метою виконання організаційних, технічних, санітарно-гігієнічних і лікувально-профілактичних заходів.

Головною метою введення СУОП – є забезпечення безпеки, збереження життя, здоров'я та працездатності працівників під час трудового процесу.

На будь-якому виробничому підприємстві з кількістю працівників, більше 50 осіб, повинна бути створена робоча система охорони праці та розроблені порядки, щодо її функціонування. Також потрібна відповідальна особа з охорони праці на всьому підприємстві. Необхідно провести детальний аналіз виробничих процесів підприємства для визначення основних небезпек для робітників та встановлення ступню небезпечності робіт [24].

Якщо на підприємстві кількість робітників менша за 50 осіб, то повинна бути співпраця з іншим підприємствами схожого напрямлення за для

Підп. і дста	
Інв. № дубл.	
Взаєм. інв.	
Підп. і дста	
Інв. № покл.	

Вип.	Арк	№ докум.	Підп.	Дат
------	-----	----------	-------	-----

ТС 22510184

забезпечення проведення робіт з охорони праці та створена між виробнича система охорони праці.

Якщо на підприємстві працює менше 20 осіб, можливе залучення експерта з питань охорони праці без найму його на постійну роботу на даному підприємстві, але ця особа має мати ліцензійний дозвіл та стаж роботи у сфері охорони праці не менше трьох років. [21,23]

2. При регулюванні діяльності мережі охорони праці підприємства повинні затверджувати всі необхідні нормативно-правові акти.

Усі документи у сфері управління відносинами «роботодавець-працівник» мають бути підписані керівником підрозділу корпоративної структури. Також має бути перелік директив і правил поведінки, що відповідають виробничій сфері, яку вони керують.

3. Регулярне проведення інструктажів з охорони праці для працівників підприємства. Кожен працівник, який щойно влаштувався на роботу, повинен бути ознайомлений з вхідними інструкціями та всіма необхідними правилами та інструкціями перед початком будь-якої роботи.

Крім цього необхідні проводитися постійні інструктажі (щотижнево, щоквартально, щорічно) для всіх осіб які працюють на підприємстві. Як вже зазначалося у попередньому пункті, вступний та інші види інструктажів повинні проводитися тільки фахівцем з охорони праці з наявною ліцензією. Всі проведені інструктажі повинні заноситися у виробничий журнал з охорони праці відповідальною особою. [24]

4. Медичний огляд працівників. Роботодавці зобов'язані за власний рахунок організувати медичні огляди своїх працівників, а всіх працівників – щорічно.

5. Засоби індивідуального захисту та спеціальний одяг. При роботі в умовах праці, що загрожують життю, або при виконанні такої роботи яка пов'язана з різноманітними температурними коливаннями робітникам необхідні надавати спеціально призначені для даних температур пари взуття

ІНВ.№ПОДЛ.	Підп. і дста
ВЗСЄМ.ІНВ.	ІНВ.№ДУБЛ.
Підп. і дста	Підп. і дста

Випл	АДК	№ ДОКУМ.	Підп.	ДСТ
------	-----	----------	-------	-----

ТС 22510184

,спеціальний одяг та засоби індивідуального захисту. Кожен працівник має одягати захисні каски при експлуатації енергетичних об'єктів, а також у свердловинах, кланах і тунелях, на будівельних майданчиках і в зонах технічного обслуговування.

Нещасні випадки на підприємстві. При виникненні випадків робочого травматизму на підприємстві роботодавець зав'язаний провести розслідування професійних захворювань або аварій та створити відповідний акт форми Н – 1 та Н – 5. [23]

## 5.2 Шкідливі виробничі фактори при виробництві азотної кислоти та захист від них

Шкідливими і небезпечними виробничими факторами при виробництві азотної кислоти є [29]:

- 1) виробничий шум;
- 2) повітря робочої зони;
- 3) електробезпека;
- 4) пожежна безпека.

1. Джерелом шуму при роботі обладнання є [29]:

- насоси;
- електродвигуни;
- вентилятори;

Захист від шуму досягається розробкою шумобезпечної техніки, застосуванням засобів і методів індивідуального і колективного захисту, будівельно-акустичними методами. Засоби колективного захисту діляться стосовно джерела шуму: понижуючі шум у джерелі виникнення (найбільше ефективно); понижуючі шум на шляхах його поширення. [28]

Інв. № ПОЛ.	Підп. і дста
Взам. інв.	Інв. № дубл.
Підп. і дста	Підп. і дста
Вип.	Док.
№ докум.	Підп.
Дат.	Дат.

2. Повітря робочої зони на даному підприємстві може нести велику загрозу. Наприклад, застосовуються такі речовини як : аміак, оксиди азоту, кисень та інші речовини як у чистому вигляді, так і у вигляді різних сумішей.

Більшість з перелічених речовин мають токсичні властивості, є вогнебезпечними, або утворюють вибухові суміші. Рідкий аміак, азотна кислота характеризуються палючою дією. При потраплянні цих речовин на людину – на найбільшу небезпеку наражаються очі[27].

Однак , для нормалізації повітряного середовища виробничих приміщень і робочих місць можуть застосовуватися пристрої вентиляції, кондиціонування й очищення повітря, опалення. Додатково до технологічних заходів системами опалення й вентиляції повітряне середовище в приміщеннях доводиться до вимог санітарних норм і правил техніки безпеки[25].

3. Згідно з класифікацією ПУЕ (Правила установки електрообладнання) об'єкти хімічної промисловості – мають підвищений ризик ураження електричним струмом[30].

Основними причинами ураження електричним струмом є[30]:

- на відключених струмоведучих частинах, де працюють люди, з'являється напруга через неправильний монтаж;
- ступінчаста напруга на землю через коротке замикання проводу на землю;
- напруга на металевих конструкційних частинах електрообладнання огорожах, корпусах тощо через пошкодження ізоляції та з інших причин;
- небезпечні відстані для випадкового контакту або наближення до струмоведучих частин.

Відповідальність за своєчасне забезпечення працівників і комплектування електроустановок засобами захисту згідно з нормами комплектування, за організацію належних умов зберігання, створення необхідного запасу, своєчасне проведення періодичних оглядів і випробувань,

Інв.№ПОДЛ.	Підп. і дста
Взаєм.інв.	Інв.№ДУБЛ.
Підп. і дста	
Вип	АРК
№ ДОКУМ.	Підп.
ДСТ	

ТС 22510184

вилучення непридатних засобів та організацію обліку несе власник цих засобів[30].

Основними заходами для запобігання ураження електричним струмом є:

- ізоляція струмоведучих частин щитів керування ( $R \geq 0,5 \text{ Ом}$ );
- електророзділення мережі за допомогою спеціальних розділяючих трансформаторів;
- рубильники включення замкнені в спеціальних шафах;
- при використанні електроінструменту необхідно використовувати засоби індивідуального захисту, такі як ізоляційні рукавички та гумове взуття, гумові накладки, ізоляційні кронштейни;
- блокування безпеки;
- орієнтація в електроустановках;
- малі напруги для переносного інструменту.

Забороняється:

- проводити роботи на незанулених вузлах лінії;
- проводити ремонт лінії без вимкнення електричної мережі;
- залишати лінію, що працює без нагляду;
- допускати до роботи людей, які не пройшли навчання і не були ознайомлені з правилами техніки безпеки на виробництві [22].

4. Причинами пожежі на будь-якому підприємстві ,в тому числі і підприємствах зв'язаних з виробництвом азотної кислоти відносять:

- струм, перевантаження, великі перехідні опори;
- загоряння ізоляції нагрівачів;
- несправність електрообладнання;
- пряме ураження блискавкою, що може викликати пожежу і руйнацію будівлі [22].

До засобів запобігання виникненню пожежі відносять :

- дотримання технологічних норм і правил експлуатації;

Інв.№ПОЛ.	Підп. і дста
Взаєм.інв.	Інв.№ДУБЛ.
Підп. і дста	Підп. і дста
Вип	Арк
№ ДОКУМ.	Підп.
ДСТ	ДСТ

- обмеження в застосуванні відкритого вогню;
- паління тільки у відведених для цього місцях;
- своєчасне проведення інструктажу з техніки безпеки серед обслуговуючого персоналу;
- наявність засобів сигналізації, зокрема, системи електричної пожежної сигналізації (ЕПС) і засобів оперативного зв'язку з пожежною частиною;
- наявність засобів пожежогасіння в безпосередній близькості від установки (пісок, вогнегасники). В якості засобів гасіння пожежі використовують вогнегасники, щити і ящики з піском[23].

При виникненні пожежі, люди повинні залишити приміщення .

### 5.3 Збереження робочого процесу під час пандемії та воєнного стану

Крім загальних положень слід приділити увагу розповсюдженню хвороби COVID-19 та оголошенню воєнного стану на всій території України.

Щодо пандемії ,то слід проводити спеціальні заходи на підприємстві з метою попередження її розповсюдження. Потрібно ввести вхідний санітарно-епідеміологічний контроль та деякі обмежувальні заходи, а саме:

- недопущення до роботи співробітників з ознаками інфекційного захворювання на пунктах перетину контрольно-пропускних огорожень;
- надати достатнє забезпечення засобами дистанційного вимірювання температури тіла та засобами індивідуального захисту, дезінфекційними препаратами;
- систематичне проведення роз'яснювальних робіт серед співробітників станції про заходи щодо методів та необхідності запобігання захворюваності на хворобу COVID-19[25].

Воєнний стан оголошений в Україні 24.02.2022 р. але значна частина підприємств продовжує працювати у воєнний час. Їм складно забезпечувати

ІНВ.№ПОЛЛ.	Підп. і дста
ВЗСЕМ.ІНВ.	ІНВ.№ДУБЛ.
Підп. і дста	Підп. і дста

Вип	АБК	№ ДОКУМ.	Підп.	ДСТ
-----	-----	----------	-------	-----

ТС 22510184

роботою всіх працівників, вчасно виплачувати заробітну плату та у повному обсязі сплачувати податки. Працівникам, які продовжують працювати, слід враховувати, що відповідно до Закону № 2136-IX роботодавцям надано право на період дії воєнного стану не застосовувати норми[26]:

- щодо зменшення тривалості робочого часу напередодні ст. 53 (святкових, неробочих і вихідних днів), ч. 1 ст. 65, ч. 3–5 ст. 67 та ст. 71–73 (святкові і неробочі дні) КЗпП;

- щодо зменшення тривалості роботи (зміни) в нічний час на одну годину (ч. 1–2 ст. 54 КЗпП).

У період дії воєнного стану дозволяється [26]:

- застосування праці жінок (крім вагітних жінок і жінок, які вигодовують дитину віком до одного року) за їхньою згодою — на важких роботах і на роботах із шкідливими або небезпечними умовами праці, а також на підземних роботах;

- залучати за їхньою згодою працівників, які мають дітей (крім випадків визначених ст.8 Закону № 2136-IX) до нічних і надурочних робіт, робіт у вихідні, святкові і неробочі дні, направлятися у відрядження.

Для інформації: у ст. 8 Закону № 2136-IX мова йде про особливості роботи у нічний час під час воєнного стану.

ІНВ.№ПОДЛ.	Підп. і дста
ВЗСЄМ.ІНВ.	ІНВ.№ДУБЛ.
Підп. і дста	
Вип	Арк
№ ДОКУМ.	Підп.
ДСТ	

ТС 22510184

Арк

39



## ВИСНОВКИ

У дипломній роботі було розглянуто наукові та технологічні основи очищення газів, що відходять від оксидів азоту та їх утилізації. Для цього складено реєстр відпрацьованих газів промислових виробництв, що містять оксиди азоту, та проведено їх класифікацію. В основу очищення відхідних газів та утилізації відходів покладено триступеневий метод - каталітичне окислення оксиду азоту до азоту IV, його наступне абсорбційно-десорбційне концентрування та остаточна переробка діоксиду азоту в готовий продукт. Дослідження значною мірою орієнтувалися на використання наявних промислових каталізаторів та технологічних схем, тобто в основу методики було покладено обґрунтування використання апробірованих методів у вирішенні поставлених важливих технологічних завдань.

Окислення малоконцентрованих нітрозних газів на промисловому паладієвому каталізаторі марки АПК-2 досліджено за температури 333-573К, об'ємних швидкостях 1000-5000 год<sup>-1</sup>, концентрації оксиду азоту у вихідній газової суміші 1-7об.%, концентрації парів води до 5,0 об.%, концентрації кисню до 21% і тиску в системі до 0,8 МПа.

Встановлено, що у дослідженому інтервалі температур та об'ємних швидкостей, незалежно від тиску в системі, процес окислення оксиду азоту протікає в кінетичній галузі.

Для розширення уявлень про механізм реакції каталітичного окиснення оксиду азоту досліджувалась адсорбція окремих компонентів нітрозного газу (NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) на вказаному каталізаторі у статичних умовах. Встановлено гальмуючу дію на швидкість окислення оксиду азоту утворюючого діоксиду азоту і оборотну отруйну дію парів води на каталізатор.

У зв'язку з тим, що реакція гальмується діоксидом азоту, що утворюється, для опису процесу каталітичного окислення оксиду азоту запропоновано кінетичне рівняння швидкості реакції та визначена енергія

ІНВ.№ПОДЛ.	Підп. і дста	Взаєм.інв.	Інв.№ДУБЛ.	Підп. і дста					Арк
Вип	АРК	№ ДОКУМ.	Підп.	ДСТ	ТС 22510184				40

активації процесу. Встановлено негативний вплив підвищення температури на швидкість окислення, обумовлений десорбцією оксиду азоту з активною поверхнею каталізатора.

Встановлено, що час, необхідний для досягнення заданого ступеня окислення оксиду азоту на каталізаторі АПК-2 у 50 разів менше, ніж при окисленні в газовій фазі.

Встановлено можливість використання неплатинових каталізаторів, переважно оксидів перехідних металів для збільшення швидкості окислення оксиду азоту.

З метою підбору ефективного дешевого неплатинового каталізатора випробувано ряд промислових дослідних зразків: залізо-хромовий, мідьвмісних НТК-2, НТК-4. Кожен із цих каталізаторів активний і стійкий, у тому числі й під час роботи на вологому газі.

Для з'ясування механізму реакції каталітичного окиснення оксиду азоту так само була вивчена адсорбція компонентів нітрозного газу ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) на поверхні залізо-хромового каталізатора при температурах 293-723К і парціальних тисках до  $0,933 \cdot 10^5 \text{ Па}$ , та досліджено вплив технологічних параметрів (склад газу, температури, об'ємної швидкості, тиску) на процес окислення оксиду азоту. Встановлено наявність активованої адсорбції оксиду азоту та кисню на цьому каталізаторі. Показано, що, як і на каталізаторі АПК-2, реакція гальмується діоксидом азоту, що утворюється. Дана оцінка отруйної дії вологи. Показано, що у присутності вологи ступінь окислення оксиду азоту зі зростанням концентрації парів води зменшується. Але з підвищенням температури вплив парів води знижується, а при температурах вище 573К ступінь окислення практично не залежить від вмісту вологи. Підтверджено значний вплив тиску на ступінь окислення оксиду азоту. Так для залізо-хромового каталізатора при тиску 1,0 МПа та температурах 323-423 К ступінь окислення в 4-6 разів вищий, ніж при атмосферному тиску. Як підсумок,

Інв. № ПОЛ.	Підп. і дста	Взаєм. інв.	Інв. № дубл.	Підп. і дста					Арк
Вип.	Док.	№ док.	Підп.	Дст	ТС 22510184				41

показана близькість механізмів окислення оксиду азоту на палладієвому АПК-2 та неплатинових оксидних каталізаторах.

Отримано кінетичне рівняння окислення оксиду азоту при атмосферному тиску, визначено енергію активації процесу.

Запропоновано можливий механізм процесу каталітичного окиснення оксиду азоту, згідно з яким на поверхні каталізатора в якості проміжного з'єднання утворюється димер  $(NO)_2$ . Загальний процес окиснення оксиду азоту лімітується стадією взаємодії проміжного з'єднання з молекулою кисню, поступаючою з газової фази.

При окисненні оксиду азоту на каталізаторах марки НТК-2 і НТК-4 виявлені слідуючі закономірності.

При роботі на сухому газі активність каталізаторів у межах помилки дослідів однакова, а при роботі на вологому газі активність каталізатора НТК-2 вища. Подальші дослідження окислення оксиду азоту на промисловому каталізаторі НТК-2 проводилися за зміни концентрації їх у вихідному газі від 0,5 до 4,0%(об).

Показано, що нітрозні гази з концентрацією оксиду азоту до 3,0% (об.) окислюються на каталізаторі НТК-2 з більшою ефективністю, ніж більш концентровані нітрозні гази.

На каталізаторі АПК-2 та залізо-хромовому каталізаторі при концентрації оксиду азоту 1,0-2,0% (об.) ступінь окислення досягала 70-80%, а при концентрації оксиду азоту 3,0-4,0% (об.) ступінь окислення дорівнювала 90-95%.

Досліджено концентрування діоксиду азоту з отриманням напівпродукту, придатного для подальшої переробки їх у товарний продукт. Концентрування засновано на абсорбції-десорбції діоксиду азоту з використанням сорбентів - трибутилфосфату (ТБФ) та адиподінітрилу (АДН). Отримано необхідні дані щодо рівноваги та кінетики поглинання діоксидів азоту трибутилфосфатом.

Інв.№ПОЛЛ.	Підп. і дста
Взам.інв.	Інв.№дубл.
Підп. і дста	Підп. і дста

Вип	Арк	№ док.ум.	Підп.	Дст
-----	-----	-----------	-------	-----

ТС 22510184

Арк  
42

Ступінь абсорбції  $\text{NO}_2$  трибутилфосфатом досягає значної величини (80-85%), майже не залежить від концентрації  $\text{NO}_2$  у вихідному газі, і лише за дуже малої концентрації (<0,04%) вона знижується до 73%.

Встановлено, що спільне поглинання оксиду та діоксиду азоту можливе при модифікуванні ТБФ добавкою хлориду міді та визначено оптимальну концентрацію добавки – 0,2-0,3 гмоль/л.

Встановлено, що зі збільшенням рівноважного парціального тиску  $\text{NO}_2$  у газовій фазі розчинність його АДН різко зростає. З'ясовано, що за температури 343К розчинність  $\text{NO}_2$  вже незначна, що свідчить про можливість регенерації поглинача підвищенням температури. Показано, що введення в адіподінітрил азотної кислоти підвищує розчинність діоксиду азоту.

У разі дуже малої кількості діоксиду азоту, що утворився, коли його промислова утилізація стає нерентабельною, запропоновано видалення залишків оксидів азоту адсорбцією їх цеолітами. Досліджено адсорбційну здатність цеолітів по відношенню до оксидів азоту і встановлено, що вона зменшується в ряду  $\text{HM} > \text{CaNaA-1} > \text{CaNaA-2} > \text{NaA} > \text{CaA} > \text{NaX}$  і становить для Н-морденіту 12 мас.% при температурі 20°C концентрації оксидів азоту 1,0 об.%.

Висока адсорбційна ємність Н-морденіту, кислотостійкість і термічна стійкість (аж до температури 650°C) дозволяє вибрати його в якості основного цеоліту для поглинання оксидів азоту. Встановлено граничну температуру 493К для Н-морденіту, нижче за яку процес десорбції вести недоцільно.

Розроблено адсорбційно-каталітичний метод очищення, який дозволяє практично повністю поглинути оксиди азоту з відхідних газів.

Запропоновано принципову блок-схему адсорбційно-каталітичної очистки газів від оксидів азоту у виробництві каталізатора конверсії природного газу марки ГІАП-18 потужність 1000 т/рік.

Для концентрування оксидів азоту із розведених нітрозних газів запропоновано схему з використанням рідкого поглинача - трибутилфосфату з

ІНВ.№ПОЛЛ.	ПІДП. І АСТА	ВЗАСМ.ІНВ.	ІНВ.№ДУБЛ.	ПІДП. І АСТА
------------	--------------	------------	------------	--------------

Вип.	АРК	№ ДОКУМ.	Підп.	ДСТ
------	-----	----------	-------	-----

ТС 22510184

Арк

43

добавкою хлориду міді. Схема передбачає попереднє каталітичне окиснення оксиду азоту.

Використовуючи процеси каталітичного окислення оксиду азоту, концентрування діоксиду азоту рідкими або твердими сорбентами, пропонуються способи переробки малоконцентрованих нітрозних газів у неконцентровану азотну кислоту; пропонуються принципові технологічні схеми з використанням обладнання вітчизняних схем.

За експериментальними даними запропоновано принципову технологічну схему виробництва неконцентрованої азотної кислоти з розбавлених нітрозних газів плазмохімічних установок. Показано її конкурентоспроможність з діючими виробництвами неконцентрованої азотної кислоти.

ІНВ.№ПОЛ.	Підп. і дста	Взаєм.інв.	ІНВ.№ДУБЛ.	Підп. і дста					ТС 22510184	Арк
Вип	Арк	№ док.ум.	Підп.	Дст						44

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. CRC Handbook of Chemistry and Physics / D. R. Lide. — 86th. — Boca Raton (FL) : CRC Press, 2005. — 2656 p. — ISBN 0-8493-0486-5. (англ.)

2. Handbook of Preparative Inorganic Chemistry / G. Brauer. — 2nd. — New York : Academic Press, 1963. — Vol. 1. — 1859 p. (англ.)

3. Thiemann M., Scheibler E., Wiegand K. W. Nitric Acid, Nitrous Acid, and Nitrogen Oxides // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. — 6th. — Weinheim : Wiley-VCH, 2005. — P. 44—45. — DOI:10.1002/14356007.a17\_293. (англ.)

4. 8. Павленко В.О., Шульгін В.Ф., Слободяник М.С., Михальчук В.М., Іщенко О.В. та інші. Хімія: базовий підручник для студентів вищих навчальних закладів (нехімічних спеціальностей). Харків: Фоліо, 2014, - 958. Рішення Вченої ради хімічного факультету (протокол №7 від 21.02.2013 р) - ISBN 978-966-03-6905-4

5. Розанцев Г.М., Борисова К.В., Синтез неорганічних сполук / Г.М.Розанцев : Хімія, 2004. — 40 с.

6. Деркач Ф. А. Хімія. — Львів : Львівський університет, 1968. — 312 с.

7. Стеценко І.В. Моделювання систем: навч. посіб. / І.В. Стеценко. — Черкаси: ЧДТУ, 2010. — 399 с.

8. Gololobov M. Platinum nanoparticle size effect on specific catalytic activity in nalkane deep oxidation: Dependence on the chain length of the paraffin / Beck I.E., Bragina G.O., Zaikovskiy V.I. et. al. // Kinet. Catal. 2009. V. 50, N 6. P. 830-836

9. Jacobsen H., Kleinschmit P. Flame hydrolysis // Handbook of Heterogeneous Catalysis / Ed. G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp. New York; Weinheim: Wiley - VCH, 1997. V. 1. P. 94-100.

10. Хімічна технологія каталізаторів та каталітичних процесів: Конспект лекцій з розділу «Технологія каталізаторів». Лабораторний

Підп. і дста
Інв. № дубл.
Взам. інв.
Підп. і дста
Інв. № покл.

Вип	АБК	№ док.ум.	Підп.	ДСТ
-----	-----	-----------	-------	-----

ТС 22510184

Арк

45

практикум. [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» /уклад. Т.І. Обушенко, Ю.М. Феденко; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 300 с.

11. Каталізатори та сорбенти : навч. посібник / Я. М. Черненко, М. Д. Волошин, Л. П. Ларичева. — Кам'янське : ДДТУ, 2017. — 317 с.

12. В.Л. Чумак, С.В. Іванов. Фізична хімія, Київ, книжкове видавництво Національного авіаційного університету, 2007. - 647с.

13. Раєвський Ю. А., Ван-Чин-Сян Ю. Я., Дібрівний В. М. Фізична хімія : навч. посіб. Ч. 1. – Львів: Видавництво НУ "Львівська політехніка", 2010. – 120 с.

14. Гончаров А.І., Серeda І.П. Хімічна технологія, ч.2–К.: Вища школа, 1980. – 280 с.

15. Яворський В.Т., Перекупко Т.В., Знак З.О., Савчук Л.В. Загальна хімічна технологія. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2014. – 540 с.

16. Теоретичні основи технології неорганічних виробництв /О.Я. Лобойко, Г.І. Гринья, Л.Л. Тovaжнянський, та ін. – Харків: Підручник НТУУ «ХПІ», 2017.– 152 с

17. The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications / ed. D. A. Atwood. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2012. 624 p.

18. Rao, T. P., Kala, R., Daniel, S. Metal ion-imprinted polymers-Novel materials for selective recognition of inorganics // Analytica Chimica Acta. 2006. Vol. 578. P. 105–116

19. Shamsipur, M., Besharati-Seidani, A. Synthesis of a novel nanostructured ionimprinted polymer for very fast and highly selective recognition of copper(II) ions in aqueous media // Reactive and Functional Polymers. 2011. Vol. 71, Is. 2. P. 131–139.

Підп. і дста
Інв.№ДУБЛ.
ВЗСЄМ.ІНВ.
Підп. і дста
Інв.№ПОДЛ.

Вип	АДК	№ ДОКУМ.	Підп.	ДСТ
-----	-----	----------	-------	-----

ТС 22510184

Арк

46

20. Prymyska S. Simulation the adsorption process of nitrogen oxides in zeolites / S.Prymyska, Yu.Beznosyk, W. Reshetilowski // Slovakia, Tatranske Matliare 26th - 30th of May 2008: Materials of the 35th International Conference of SSCHE. – p. 99

21. Стаття 1 Закону України «Про охорону праці»

22. Наказ № 1352, 26.11.2012 «Про затвердження Правил охорони праці під час експлуатації тепломеханічного обладнання електростанцій, теплових мереж і тепловикористовувальних установок».

23. Закон України «Про охорону праці». Відомості Верховної Ради України (ВВР), 1992, № 49, ст.668.

24. Основи охорони праці. / В.В. Березуцький, Т.С. Бондаренко, Г.Г. Валенко та ін.; за ред. проф. В.В. Березуцького. – Х.:Факт, 2005. – 480 с.

25. Наказ Міністерства охорони здоров'я України «Про затвердження Державних санітарних норм та правил «Гігієнічна класифікація праці за показниками шкідливості та небезпечності факторів виробничого середовища, важкості та напруженості трудового процесу».

26. Закон України «Про організацію трудових відносин в умовах воєнного стану»

27. ДБН В.2.6-31:2006 «Теплова ізоляція будівель» [зі зміною №1 від 1 липня 2013 року] – К.: Міністерство будівництва, архітектури та житловокомунального господарства України, 2007. – 72 с.

28. ДСН 3.3.6.042-99 «Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень» - К.: Міністерство охорони здоров'я України, 1999. – 12 с.

29. ДСТУ-Н Б А.3.2-1:2007 Система стандартів безпеки праці. Настанова щодо визначення небезпечних і шкідливих факторів та захисту від їх впливу при виробництві будівельних матеріалів і виробів та їх використанні в процесі зведення та експлуатації об'єктів будівництва

30. Правила улаштування електроустановок (ПУЕ). Електрообладнання спеціальних установок. НПАОП 40.1-1.32-01

Підп. і дста	
Інв.№ДУБЛ.	
ВЗСЄМ.ІНВ.	
Підп. і дста	
Інв.№ПОЛЛ.	

Вип.	АДК	№ ДОКУМ.	Підп.	ДСТ
------	-----	----------	-------	-----

ТС 22510184

Арк

47