

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ТИЩЕНКО СЕРГІЙ ДМИТРОВИЧ

УДК **662.2.03**

ДИСЕРТАЦІЯ

ЗМЕНШЕННЯ ТЕХНОГЕННОГО НАВАНТАЖЕННЯ НА ДОВКІЛЛЯ У
ВИРОБНИЦТВІ ВИБУХОВИХ РЕЧОВИН

Спеціальність 183

Галузь знань – 18 «Виробництво та технології»

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень.

Використання ідей, результатів і текстів інших

авторів мають посилання на відповідне джерело _____ Тищенко С. Д.

Науковий керівники:

Лукашов Володимир Костянтинович,

доктор технічних наук, професор

Пляцук Леонід Дмитрович

доктор технічних наук, професор

Суми – 2024

АНОТАЦІЯ

Тищенко С.Д. Зменшення техногенного навантаження на довкілля у виробництві вибухових речовин. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 183 – Технології захисту навколишнього середовища. – Сумський державний університет, Суми, 2024.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню можливості зменшення техногенного навантаження на довкілля у виробництві вибухових речовин шляхом розробки, екологічно безпечної технології виробництва нітрату крохмалю із замкненим обігом кислот, яка заснована на нітруванні крохмалю нітрувальними середовищами на основі нітратної кислоти. Використання такої технології виключає потрапляння кислих стоків у оточуюче середовище та забезпечує високу хімічну стійкість одержуваного нітрату крохмалю.

Відповідно до мети та поставлених задач, дослідження мали характер комплексних, оскільки були використані як експериментальні так і теоретичні методи, які знайшли своє застосування у нітруванні крохмалю. Теоретичні дослідження проводили використовуючи метод математичного моделювання, який полягав у формулюванні спрощених фізичних уявлень про процес, що вивчається, та його математичний опис за допомогою рівнянь лінійної множинної регресії. Розрахунки, пов'язані з моделюванням та обробкою експериментальних даних проводили за допомогою програмного забезпечення Microsoft Excel та Mathcad.

В ході експериментальних досліджень використовували методи фізичного моделювання із застосуванням статистичної та графічної обробки експериментальних даних. Початкові та кінцеві параметри досліджуваних процесів на експериментальній установці визначали термометричним та ваговим методами вимірювання. Концентрацію водних розчинів кислот вимірювали ареометричним методом. Контроль характеристик одержуваного нітрату

крохмалю проводили за допомогою методів ІЧ-Фур'є спектроскопії, титрування, мікроскопії та дериватографії.

На підставі експериментального дослідження закономірностей нітрування крохмалю нітратною кислотою встановлено, що воно протікає одночасно з розчиненням крохмалю та є двостадійним, що пов'язано з різною швидкістю розчинення аморфних та кристалічних областей крохмальних зерен у нітратній кислоті. Вміст нітрогену в одержуваному нітраті крохмалю після певного часу нітрування набуває близького до постійного значення через дуже повільне розчинення в нітратній кислоті найбільш досконалих фрагментів кристалічних областей (кристалітів). Серед режимних параметрів такого процесу найбільший вплив на вміст нітрогену в нітраті крохмалю має вміст води в кислоті, що нітрує крохмаль. За підвищення вмісту води від 0 до 2% вміст нітрогену в нітраті крохмалю зростає, що дозволяє прийняти нуклеофільний механізм такого нітрування у зв'язку відсутністю катіонів нітронію. Подальше збільшення вмісту води призводить до зменшення вмісту нітрогену в нітраті крохмалю, а за перевищення значення 30% нітрат крохмалю не утворюється через превалювання гідролітичних процесів.

Результати експериментального визначення кінетичних закономірностей процесу нітрування крохмалю нітратною кислотою також показали, що найбільший вплив на його кінетику має вміст води в кислоті, що нітрує крохмаль, причому зі збільшенням її вмісту швидкість нітрування падає. Ці результати стали основою для розробки математичної моделі кінетики процесу нітрування крохмалю нітратною кислотою, яка дозволяє задаючи його параметри, проводити розрахунки вмісту нітрогену в нітраті крохмалю за різного часу нітрування та, відповідно, обґрунтовувати вибір раціональних режимів його одержання, що знижує об'єм кислотних відходів виробництва та, відповідно, енерговитрати на їх переробку.

Проведено експериментальне дослідження процесу нітрування крохмалю сумішшю нітратної та сульфатної кислот в результаті якого встановлено, що вміст нітрогену в нітраті крохмалю набуває максимального значення за масового

співвідношення кислот у нітрувальній суміші $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3 \approx 3$, початкового вмісту води у суміші 8-10%, початкової її температури 35-40°C, часу нітрування 30-35 хвилин і модулю нітрування 30-40. За співвідношення кислот у суміші $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3 \leq 0,5$ та $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3 \geq 7,0$, а також за вмісту води 20% і більше відбувається порушення процесу нітрування, а нітрат крохмалю не утворюється. Нітрат крохмалю одержаний з використанням суміші нітратної та сульфатної кислот на відміну від випадку нітрування однією нітратною кислотою, зберігає зернисту структуру початкового крохмалю, але на поверхні зерен утворюються характерні дефекти внаслідок зміни їх внутрішньої структури.

Одержані результати дослідження процесу осадження нітрату крохмалю з розчинів нітратної кислоти вказують на спінодальний його механізм. Воно відбувається одразу під час контакту з осаджувальною водою з утворенням двох фаз: полімерної (гелеподібний осад нітрату крохмалю з невеликими домішками нітратної кислоти) та низькомолекулярної (слабкий водний розчин нітратної кислоти). Найбільший вплив на характер взаємодії розчину нітрату крохмалю з осаджувальною водою мають її температура та концентрація розчину. Підвищення температури призводить до розпаду розчину на поверхні води, а у випадку значної концентрації розчину нітрат крохмалю осаджується у вигляді стрижню, який ламається за досягнення дна ємності. Склад осаджувального середовища та модуль осадження не мають істотного впливу на процес осадження та стан осадженого нітрату крохмалю, що дозволяє проводити осадження в розбавлену нітратну кислоту, концентрація якої після осадження стає достатньою для регенерації. Встановлено, що нітрат крохмалю має значно більш високу в порівнянні з початковим крохмалем кристалічність, причому набуває її здебільшого під час нітрування крохмалю та лише частково під час осадження.

У дисертаційній роботі на основі експериментальних досліджень підтверджено, що нітрат крохмалю, одержаний нітруванням крохмалю однією нітратною кислотою є значно більш хімічно стійким у порівнянні з нітратом крохмалю, одержаним за використання для нітрування суміші нітратної та

сульфатотної кислоти, за будь-якого варіанту стабілізації, внаслідок відсутності в ньому нестійких сульфатнокислотних естерів крохмалю, які каталізують його розкладання. Встановлено, що для стабілізації такого нітрату крохмалю достатньо промивки водою з температурою 90-95°C протягом 10 хвилин, об'єм якої становить 0,19 м³/кг нітрату крохмалю. Це дозволяє обмежити об'єм кислих стоків мінімальною кількістю води, необхідною для забезпечення його хімічної стійкості. Також було визначено показник для оцінки хімічної стійкості нітрату крохмалю: нітрат крохмалю вважаємо стійким, якщо температура початку його активного розкладання перевищує 168°C.

На основі проведених у дисертаційній роботі теоретичних та експериментальних досліджень закономірностей і кінетики процесу нітрування крохмалю, осадження його з розчинів нітратної кислоти, а також стабілізації було розроблено екологічно безпечний варіант технологічної схеми безперервного виробництва нітрату крохмалю з використанням барабанного вакуум-фільтру, в якому поєднані всі операції його стабілізації. Технологія заснована на проведенні процесу нітрування крохмалю концентрованою (не менше 90%) нітратною кислотою, подальшому осадженні нітрату крохмалю з одержаного розчину у 40-55%-овому водному розчині нітратної кислоти, концентрація якої після осадження стає $\approx 50\%$, що є достатньо для ефективної її регенерації. Стабілізація осадженого нітрату крохмалю проводиться шляхом промивання його водою з температурою 90-95°C, яка після додавання у неї концентрованої нітратної кислоти використовується для приготування осаджувального середовища. Відпрацювання такого технологічного процесу в лабораторних умовах дозволило встановити його режими за яких забезпечується ефективна регенерація осаджувального середовища та висока хімічна стійкість одержуваного нітрату крохмалю. Використання розробленої технології є запорукою значного зменшення техногенного навантаження на довкілля у сфері виробництва вибухових речовин.

Результати дисертаційних досліджень впроваджені в навчальний процес під час викладання дисциплін «Технологія виробництва спеціальних

високомолекулярних сполук» та «Основи проектування підприємств з виробництва високомолекулярних сполук» на кафедрі хімічної технології високомолекулярних сполук Шосткинського інституту СумДУ (акт впровадження від 27 травня 2024 року).

Ключові слова: нітрат крохмалю, техногенне навантаження, вибухова речовина, нітрування, вміст нітрогену, екологічно безпечна, відпрацьований розчин, стоки, регенерація, нітратна кислота, сульфатна кислота.

ANNOTATION

Tyshchenko S.D. Reducing the technogenic load on the environment in the production of explosives. – Qualification academic work under manuscript copyright.

The thesis for obtaining the Doctor of Philosophy by specialty 183 «Technologies of environment protection». – Sumy State University of the Ministry of Education and Science of Ukraine. Sumy, 2024.

The thesis is devoted to the study of possibility of reducing the technogenic load on the environment in the production of explosives by developing an environmentally safe technology for the starch nitrate production with a closed cycle of acids, which is based on starch nitration with nitrating media based on nitric acid. Using of this technology excludes the release of acidic drains into the environment and ensures high chemical stability of the obtained starch nitrate.

In accordance with the aim and set tasks, the research has a complex nature, because both experimental and theoretical methods were used, which found their application in the nitration of starch. Theoretical studies were carried out using the method of mathematical modeling, which consisted in the formulation of simplified physical representations of the process under study and its mathematical description using linear multiple regression equations. Calculations related to modeling and processing of experimental data were performed by using Microsoft Excel and Mathcad software.

During of the experimental studies, physical modeling methods with application statistical and graphic processing of experimental data were used. The initial and final parameters of the studied processes at the experimental plant were determined by thermometric and weight measurement methods. The concentration of aqueous solutions of acids was measured by the hydrometric method. Control of the characteristics of the obtained starch nitrate was carried out using the methods of IR-Fourier spectroscopy, titration, microscopy and derivatography.

Based on the experimental studies of the regularities of starch nitration with nitric acid, it was established that it occurs along with the dissolution of starch in two stages, which is associated with different rates of dissolution of amorphous and crystalline regions of starch grains in nitric acid. The nitrogen content in the obtained starch nitrate after a certain time of nitration becomes close to a constant value because of very slow dissolution of the most perfect fragments of crystalline regions (crystallites) in nitric acid. Among the regime parameters of this process, the water content in the acid that nitrating starch has the greatest influence on the nitrogen content in starch nitrate. Increase in water content from 0 to 2%, leads to an increase of nitrogen content in starch nitrate, which allows us to accept the nucleophilic mechanism of such nitration due to the absence of nitronium cations. A further increase in the water content leads to a decrease in the nitrogen content in starch nitrate, and if the value exceeds 30%, starch nitrate is not formed due to the predominance of hydrolytic processes.

The results of the experimental determination of the kinetic regularities of the process of starch nitration with nitric acid also showed that the water content in the nitrating acid has the greatest influence on its kinetics, and with its content increases, the rate of nitration decreases. These results became the basis for the development of a mathematical model of the kinetics of the process of starch nitration with nitrate acid, which allows, by setting its parameters, to calculate the nitrogen content in starch nitrate at different time of nitration and, accordingly, to justify the choice of rational modes of its production. It reduces the volume of acid production waste and energy consumption for their processing.

An experimental study of the process of starch nitration with a mixture of nitric and sulfuric acids was carried out. It resulted in established that the nitrogen content in starch nitrate reaches its maximum value at the mass ratio of acids in the nitrating mixture $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3 \approx 3$, the initial water content in the mixture 8-10%, its initial temperature 35-40°C, nitration time 30-35 minutes and nitration module 30-40. If the acid ratio in the mixture is $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3 \leq 0,5$ and $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3 \geq 7,0$, as well as if the water content is 20% or more, the nitration process is disturbed, and starch nitrate is not formed. Starch nitrate obtained using a mixture of nitric and sulfuric acids, in contrast to the case of nitration with one nitric acid, preserves the granular structure of the original starch, but characteristic defects on the surface of the grains are formed due to a change in their internal structure.

The obtained results of the study of the process of starch nitrate precipitation from nitric acid solutions indicate its spinodal mechanism. It occurs immediately upon contact with precipitating water with the formation of two phases: polymeric (a gel-like precipitate of starch nitrate with small impurities of nitric acid) and low molecular (a weak aqueous solution of nitric acid). The temperature and concentration of solution have the most influence on the nature of interaction of starch nitrate solution with the precipitating water. An increase in temperature leads to the disintegration of the solution on the water surface, and in the case of a significant concentration of the solution, starch nitrate precipitates in the form of a rod that breaks when it reaches the bottom of the container. The composition of precipitating medium and precipitating module don't have a significant effect on the precipitation process and the state of the precipitated starch nitrate, which allows precipitation in dilute nitric acid, which concentration after precipitation becomes sufficient for regeneration. It was established that starch nitrate has a significantly higher crystallinity compared to the original starch, and acquires it mostly during nitration of starch and only partially during precipitation.

In the thesis, based on experimental studies, it was confirmed that starch nitrate obtained by nitration of starch with one nitric acid is much more chemically stable compared to starch nitrate obtained by using for nitration a mixture of nitric and

sulfuric acids, under any stabilization option, because of absence unstable sulfate esters of starch, which catalyze its decomposition. It was established that to stabilize such starch nitrate, it is sufficient to wash with 90-95°C water for 10 minutes, the volume of which is 0,19 m³/kg of starch nitrate. This allows to limit the volume of acidic waste water to the minimum amount of water needed to ensure its chemical stability. An indicator for assessing the chemical stability of starch nitrate was also determined: starch nitrate is considered stable if the temperature of its active decomposition exceeds 168°C.

Based on the theoretical and experimental studies of the regularities and kinetics of starch nitration process, its precipitation from nitric acid solutions, and stabilization it was carried out in the thesis, an environmentally safe version of the technological scheme for starch nitrate continuous production using a drum vacuum filter, in which combined all operations of its stabilization. The technology is based on the starch nitration process with concentrated (at least 90%) nitric acid, subsequent precipitation of starch nitrate from the resulting solution in the 40-55% aqueous solution of nitric acid, the concentration of which after precipitation becomes ≈50%, which is sufficient for its effective regeneration. Stabilization of precipitated starch nitrate is carried out by washing with 90-95°C water, which, after adding concentrated nitric acid, is used to prepare the precipitation medium. Development of such technological process in laboratory conditions made it possible to establish its regimes which effective regeneration of the deposition medium and high chemical stability of the obtained starch nitrate are ensured. Using of the developed technology is the key to reducing the technogenic load on the environment in the field of explosives production.

Keywords: starch nitrate, technogenic load, explosive substance, nitration, nitrogen content, ecologically safe, spent solution, wastewater, regeneration, nitric acid, sulfuric acid.

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації.

1. Lukashov V. K., Sereda V. I., Tishchenko S. D. Technological aspects of nitration of starch with nitrogen sulfur acid mixture. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2019. Вип. 27, № 2. С. 169–178. (Тищенко С.Д. Особистий внесок: проведено експериментальні дослідження на основі яких було встановлено закономірності процесу нітрування крохмалю нітратно-сульфатнокислотою сумішшю та зміну структури крохмальних зерен під час нітрування. Лукашов В.К. Особистий внесок: проведення огляду літературних джерел, постановка задач дослідження обробка експериментальних даних та участь у підготовці тексту статті до публікації. Серeda В.І. Особистий внесок: участь в обробці експериментальних даних та підготовці тексту статті до публікації.).

2. Lukashov V. K., Tishchenko S. D., Shevtsova T. N., Sereda V. I. Kinetics of Starch Nitration Process With Nitric Acid. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2022. Вип. 30, № 3. С. 451–458. (Тищенко С.Д. Особистий внесок: приймав участь у розробці математичного опису кінетики процесу нітрування крохмалю нітратною кислотою, провів експериментальні дослідження та розрахунки на основі яких встановлено кінетичні закономірності цього процесу, брав участь у підготовці тексту статті до публікації. Лукашов В.К. Особистий внесок: проведення огляду літературних джерел та постановка задач дослідження. Серeda В.І. Особистий внесок: участь у підготовці тексту статті до публікації. Шевцова Т.М. Особистий внесок: участь у підготовці тексту статті до публікації.).

3. Лукашов В. К., Тищенко С. Д., Серeda В. І., Артюхов А. Є. Закономірності процесу нітрування крохмалю нітратною кислотою. *Питання хімії та хімічної технології*. 2023. № 1. С. 66–72. (Тищенко С.Д. Особистий внесок: участь проведенні огляду літературних джерел та постановці задач дослідження, провів експериментальні дослідження та обробку експериментальних даних, на основі яких встановлено закономірності процесу нітрування крохмалю нітратною кислотою, участь у підготовці тексту статті до публікації. Лукашов В.К. Особистий внесок: участь у проведенні огляду літературних джерел, постановці задач дослідження та обробці

експериментальних даних. Серед В.І. Особистий внесок: участь у обробці експериментальних даних та підготовці тексту статті до публікації. Артюхов А.Є. Особистий внесок: участь у підготовці тексту статті до публікації.).

4. Тищенко С.Д. Лукашов В.К., Пляцук Л.Д. Екологічно безпечна технологія виробництва нітрату крохмалю. *Scientific and technical journal «Technogenic and Ecological Safety»*. 2024. № 15 (1/2024). С. 54-61. (Тищенко С.Д. Особистий внесок: участь проведенні огляду літературних джерел та постановці задач дослідження, провів експериментальні дослідження, обробку експериментальних даних та брав участь у розробці пропозицій щодо апаратного оформлення розроблюваного процесу участь у підготовці тексту статті до публікації. Лукашов В.К. Особистий внесок: участь у проведенні огляду літературних джерел, постановці задач дослідження та розробці пропозицій щодо апаратного оформлення розроблюваного процесу. Пляцук Л.Д. Особистий внесок: участь у підготовці тексту статті до публікації).

5. Лукашов В. К., Тищенко С. Д. Хімічна стійкість і стабілізація нітрату крохмалю. *Chemistry, technology and application of substances*. (Тищенко С.Д. Особистий внесок: участь у постановці задач дослідження, провів експериментальні дослідження та обробку експериментальних даних, участь у підготовці тексту статті до публікації. Лукашов В.К. Особистий внесок: провів огляд літературних джерел, участь у постановці задач та підготовці тексту статті до публікації.).

6. Лукашов В. К., Тищенко С. Д. Осадження нітрату крохмалю з розчинів нітратної кислоти. *Питання хімії та хімічної технології*. (Тищенко С.Д. Особистий внесок: участь у проведенні огляду літературних джерел та постановці задач дослідження, провів експериментальні дослідження, брав участь у обробці експериментальних даних та підготовці тексту статті до публікації. Лукашов В.К. Особистий внесок: участь у проведенні огляду літературних джерел, постановці задач дослідження, обробці експериментальних даних та підготовці тексту статті до публікації.).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації.

6. Тищенко С. Д., Лукашов В. К. Розробка методики визначення вмісту азоту в нітраті крохмалю. *Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи*: матеріали IV Всеукр. наук.-метод. конф., м. Шостка, 19 квітня 2018 року / СумДУ Суми, 2018. С. 29-30. (Особистий внесок: участь у проведенні експериментальних досліджень та підготовці тез доповідей).

7. Тищенко С. Д., Серeda В. І., Лукашов В. К. Вплив складу нітрувальної суміші на вміст азоту в нітраті крохмалю. *Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво*: матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції, м. Шостка, 14-16 листопада 2018 року / СумДУ Суми, 2018. С. 74-75. (Особистий внесок: участь у проведенні експериментальних досліджень на підставі яких встановлено вплив складу нітрувальної суміші на вміст азоту в нітраті крохмалю).

8. Тищенко С. Д., Лукашов В. К. Вплив режимних параметрів процесу нітрування на вміст азоту в нітраті крохмалю. *Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи*: матеріали V Всеукраїнської науково-методичної конференції, м. Шостка, 18 квітня 2019 року / СумДУ Суми, 2019. С. 32-33. (Особистий внесок: проведено експериментальні дослідження на підставі яких встановлено вплив режимних параметрів процесу нітрування на вміст азоту в нітраті крохмалю).

9. Tishchenko S. D., Parfenova D. A., Lukashov V. K. Methodology of nitration of starch with aqueous nitric acid solution. *Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи*: матеріали VI Всеукраїнської науково-методичної конференції, м. Шостка, 22 квітня 2021 року / СумДУ Суми, 2021. С. 33-34. (Особистий внесок: проведено експериментальні дослідження та підготував тези доповідей).

10. Тищенко С. Д., Лукашов В. К. Зміни ІЧ спектру нітрату крохмалю при його нітруванні азотною кислотою. *Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво*: матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції, м.

Шостка, 20-22 жовтня 2021 року / СумДУ Суми, 2021. С. 65-68. (Особистий внесок: проведено експериментальні дослідження та підготував тези доповідей).

11. Тищенко С. Д., Серeda В. І., Парфенова Д. О., Лукашов В. К. Методика визначення кристалічності нітрату крохмалю. *Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи*: матеріали VII Всеукраїнської науково-методичної конференції, м. Шостка, 2 червня 2022 року / СумДУ Суми, 2022. С. 18-19. (Особистий внесок: участь у проведенні експериментальних досліджень підготував тези доповідей).

12. Тищенко С. Д., Лукашов В. К. Порівняння хімічної стійкості нітрату крохмалю одержаного нітруванням нітратною кислотою та нітратно-сульфатокислотної сумішшю. *Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво*: матеріали VI Міжнародної науково-практичної конференції, м. Шостка, 23-25 листопада 2022 року / СумДУ Суми, 2022. С. 52-55. (Особистий внесок: проведено експериментальні дослідження та підготував тези доповідей).

13. Тищенко С. Д., Лукашов В. К., Васильцов П. О., Олійник В. Г. Методика визначення температури початку активного розкладання нітрату крохмалю. *Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи*: матеріали VIII Всеукраїнської науково-методичної конференції, м. Шостка, 27 квітня 2023 року / СумДУ Суми, 2023. С. 8-9. (Особистий внесок: брав участь у розробці методики визначення температури початку активного розкладання нітрату крохмалю та підготував тези доповідей).

14. Тищенко С. Д., Лукашов В. К. Розробка принципів безстічної технології виробництва нітрату крохмалю. *Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво*: матеріали VII Міжнародної науково-практичної конференції, м. Шостка, 22-24 листопада 2023 року / СумДУ Суми, 2023. С. 47-49. (Особистий внесок: проведено експериментальні дослідження та підготував тези доповідей).

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації.

15. Спосіб одержання нітрату крохмалю: заявка на винахід № а202304122

ЗМІСТ

	Стор.
ВСТУП.....	17
РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ СТАНУ ПРОБЛЕМИ НІТРУВАННЯ КРОХМАЛЮ.....	23
1.1 Принципи та способи нітрування органічних речовин.....	23
1.2 Крохмаль як об'єкт нітрування.....	26
1.3 Особливості процесу нітрування полісахаридів.....	31
1.4 Осадження полімерів із їх розчинів.....	34
1.5 Питання хімічної стійкості та стабілізації нітратів полісахаридів.....	37
Висновки до розділу 1.....	41
РОЗДІЛ 2 ОБҐРУНТУВАННЯ ВИБОРУ НАПРЯМКУ ТА РОЗРОБКА МЕТОДИК ДОСЛІДЖЕННЯ.....	43
2.1 Обґрунтування вибору напрямку дослідження. Постановка задач дослідження.....	44
2.2 Розробка методик дослідження.....	44
2.2.1 Методика дослідження процесу нітрування крохмалю.....	46
2.2.2 Методика дослідження осадження нітрату крохмалю з розчину в нітратній кислоті.....	46
2.2.3 Методика дослідження стабілізації нітрату крохмалю.....	48
2.2.4 Методика визначення вмісту нітрогену в нітраті крохмалю.....	49
2.2.5 Методика визначення хімічної стійкості нітрату крохмалю.....	51
2.2.6 Методика визначення молекулярної та фазової структури нітрату крохмалю.....	55
2.2.7 Методика оцінки рівня техногенного навантаження на оточуюче середовище.....	56
Висновки до розділу 2.....	59
РОЗДІЛ 3 ЗАКОНОМІРНОСТІ НІТРУВАННЯ КРОХМАЛЮ НІТРУВАЛЬНИМ СЕРЕДОВИЩЕМ НА ОСНОВІ НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ.....	60
3.1 Нітрування крохмалю нітратною кислотою.....	60
3.1.1 Масова частка води в кислоті, яка нітрує.....	60

	15
3.1.2 Температура нітрувального середовища.....	64
3.1.3. Модуль нітрування.....	65
3.1.4 Час нітрування.....	66
3.2 Кінетика процесу нітрування крохмалю нітратною кислотою.....	69
3.3 Нітрування крохмалю сумішшю нітратної та сульфатної кислот.....	75
3.3.1 Вплив складу нітрувального середовища на вміст нітрогену в нітраті крохмалю.....	75
3.3.2 Залежність вмісту нітрогену в нітраті крохмалю від режимних параметрів процесу нітрування.....	78
3.3.3 Зміна структури крохмальних зерен під час нітрування.....	81
Висновки до розділу 3.....	83
РОЗДІЛ 4 ОСАДЖЕННЯ НІТРАТУ КРОХМАЛЮ З РОЗЧИНІВ НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ ТА ЙОГО СТАБІЛІЗАЦІЯ.....	85
4.1 Осадження нітрату крохмалю з розчинів нітратної кислоти.....	85
4.1.1. Закономірності процесу осадження та формування морфологічної структури нітрату крохмалю.....	85
4.1.2. Фазова структура нітрату крохмалю.....	91
4.2 Хімічна стійкість і стабілізація нітрату крохмалю.....	94
4.2.1 Дослідження процесу стабілізації нітрату крохмалю.....	95
4.2.2 Визначення показника хімічної стійкості нітрату крохмалю.....	100
Висновки до розділу 4.....	101
РОЗДІЛ 5 РОЗРОБКА ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА НІТРАТУ КРОХМАЛЮ.....	103
5.1 Основні принципи технології.....	103
5.2 Відпрацювання технологічного процесу в лабораторних умовах.....	106
5.3 Технологічний процес виробництва нітрату крохмалю.....	110
5.3.1 Вимоги, що висуваються до сировини та матеріалів.....	110
5.3.2 Технологічна схема виробництва та опис технологічного процесу.....	111
5.3.3 Регенерація нітратної кислоти.....	114
Висновки до розділу 5.....	116

ВИСНОВКИ.....	118
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	121
ДОДАТКИ.....	138

ВСТУП

Актуальність теми. Військово-політична ситуація, яка нині склалася в Україні, потребує інтенсивного розвитку виробництва вибухових речовин. Основним промисловим способом їх виробництва є нітрування органічних сполук сумішшю нітратної та сульфатної кислот. Відомо, що такий спосіб виробництва характеризується високим техногенним навантаженням на оточуюче середовище, через наявність великої кількості кислих водних стоків.

Перспективною вибуховою речовиною є нітрат крохмалю, який є близьким за властивостями до нітратів целюлози та має однаковий з ними хімічний склад. За наявними літературними відомостями він є гарним заміником тротилу та може застосовуватися у виробництві порохів. Нітрат крохмалю становить інтерес для розширення сировинної бази виробництва вибухових речовин у нашій країні, через наявність розвиненого виробництва крохмалю. Нітрування крохмалю сумішшю нітратної та сульфатної кислот також характеризується зазначеною екологічною проблемою утворення кислих стоків. Це пов'язано, як і для всіх вибухових речовин цього класу (нітратів) з порівняно низькою їх хімічною стійкістю та, відповідно, необхідністю їх стабілізації.

За наявними відомостями ефективним способом для вирішення цієї проблеми є використання для нітрування крохмалю однієї нітратної кислоти (її водних розчинів) без добавок. У цьому випадку, як показали результати дослідження, забезпечується висока хімічна стійкість нітрату крохмалю, процес стабілізації значно спрощується, а сток, що утворюється, включається в кислотообіг виробництва.

Розвиток такого підходу до виробництва цієї важливої вибухової речовини є актуальною науково-технічною задачею, розв'язання якої дозволяє в значній мірі зменшити техногенне навантаження на довкілля у виробництві вибухових речовин.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано у відповідності до наукового напрямку кафедри

екології та природозахисних технологій Сумського державного університету згідно зареєстрованої теми «Дослідження процесів технології виробництва нітрату крохмалю» (номер державної реєстрації 0121U114699). Цей напрямок відповідає завданням Державної цільової програми освоєння нових технологій транспортування енергії, впровадження енергоефективних, ресурсозберігаючих технологій, освоєння альтернативних джерел енергії.

Мета та завдання дослідження. Метою цієї дисертаційної роботи є дослідження можливості зменшення техногенного навантаження на довкілля у виробництві вибухових речовин шляхом розробки екологічно безпечної безстічної технології виробництва нітрату крохмалю – вибухової речовини, що має широку сировинну базу в нашій країні, яка заснована на нітруванні крохмалю нітрувальними середовищами на основі нітратної кислоти.

Для досягнення цієї мети в роботі були поставлені наступні завдання:

- встановити закономірності процесів нітрування крохмалю нітратно-сульфатнокислотою сумішшю та однією нітратною кислотою, які дозволяють обґрунтувати вибір нітрувального середовища;
- визначити кінетичні особливості нітрування крохмалю нітратною кислотою та одержати емпіричну математичну модель кінетики цього процесу для обґрунтування раціональних режимів його проведення;
- провести експериментальне дослідження процесу осадження нітрату крохмалю з розчину в нітратній кислоті, що утворюється під час нітрування крохмалю нітратною кислотою, встановити вплив режимів осадження на морфологічну та фазову структури нітрату крохмалю, дослідити можливість осадження нітрату крохмалю у водні розчини нітратної кислоти з метою подальшої її регенерації;
- визначити режими стабілізації нітрату крохмалю, одержаного нітруванням нітрувальними сумішами різного складу, та встановити режими проведення цього процесу, які за мінімальних об'ємів кислих стоків забезпечують задовільну його хімічну стійкість;
- запропонувати та обґрунтувати показник оцінки хімічної стійкості нітрату крохмалю;

– на підставі результатів проведених досліджень розробити екологічно безпечну технологію виробництва нітрату крохмалю, яка виключає потрапляння кислих стоків в оточуюче середовище та забезпечує його високу хімічну стійкість.

Об'єкт дослідження – процес нітрування.

Предмет дослідження – нітрування крохмалю нітрувальними середовищами на основі нітратної кислоти.

Методи дослідження. Експериментальні дослідження в дисертаційній роботі проводили використовуючи методи фізичного моделювання, експериментальні дані обробляли застосовуючи статистичні та графічні методи. Початкові та вихідні параметри досліджуваних процесів на експериментальній установці визначали термометричним, ваговим, ареометричним, хронометричним методами, а також проводили візуальні спостереження та фото-відео фіксацію. Контроль характеристик одержуваного нітрату крохмалю проводили за допомогою методів ІЧ-Фур'є спектроскопії, титрування, мікроскопічного, вагового, диференційно-термічного та термогравіметричного аналізів. Розрахунки, що пов'язані з моделюванням та обробкою експериментальних даних, проводили за допомогою програмного забезпечення Microsoft Excel та Mathcad.

Наукова новизна отриманих результатів. На основі проведених досліджень у дисертаційній роботі отримано такі нові результати:

- уперше встановлено закономірності процесу нітрування крохмалю водними розчинами нітратної кислоти та нуклеофільний його механізм, а також визначено вплив режимів його проведення на вміст нітрогену в одержуваному нітраті крохмалю та його молекулярну структуру;
- уточнені закономірності процесу нітрування крохмалю нітратно-сульфатнокислотою сумішшю та вплив його режимних параметрів на вміст нітрогену нітраті крохмалю;
- уперше проведено дослідження кінетичних закономірностей нітрування крохмалю нітратною кислотою та розроблено математичну модель, що дозволяє за заданих значень режимних параметрів процесу нітрування проводити

розрахунок вмісту нітрогену в нітраті крохмалю та обґрунтувати вибір раціональних режимів його одержання, що знижує об'єм кислотних відходів виробництва та енерговитрати на їх переробку, що зменшує техногенне навантаження на довкілля;

– уперше встановлено закономірності процесу осадження нітрату крохмалю з розчину в нітратній кислоті, що дозволило визначити вплив параметрів цього процесу на формування морфологічної та фазової структур нітрату крохмалю та обґрунтувати осадження у водні розчини нітратної кислоти, що дозволяє проводити подальшу переробку відпрацьованого нітрувального середовища, що зменшує техногенне навантаження на оточуюче середовище;

– підтверджено, що нітрат крохмалю, одержаний нітруванням крохмалю однією нітратною кислотою має значно більш високу хімічну стійкість у порівнянні з нітратом крохмалю, одержаним за використання нітратно-сульфатнокислотної нітрувальної суміші, внаслідок відсутності в ньому малостійких побічних продуктів реакції нітрування;

– уперше показано, що для забезпечення високої хімічної стійкості нітрату крохмалю, одержаного нітруванням крохмалю однією нітратною кислотою, достатньо короткотривалої промивки водою з температурою 90-95°, що зменшує об'єм кислих стоків та тривалість цієї операції;

– уперше запропоновано показник для оцінки хімічної стійкості нітрату крохмалю, що дозволяє створити техногенно безпечну технологію;

– уперше сформульовано принципи створення екологічно безпечної технології виробництва нітрату крохмалю із замкненим обігом кислот, яка виключає потрапляння кислих стоків у оточуюче середовище та забезпечує високу хімічну стійкість одержуваного нітрату крохмалю.

Практичне значення отриманих результатів. У дисертаційній роботі Тищенка Сергія Дмитровича запропоновано ескізний варіант екологічно безпечної технології виробництва нітрату крохмалю із замкненим обігом кислот без кислих стоків, яка забезпечує високу хімічну стійкість одержуваного нітрату крохмалю та зменшує техногенне навантаження на довкілля у виробництві

вибухових речовин.

Розроблена технологія, в умовах викликів сьогодення, дає змогу організувати безперервно діюче виробництво нітрату крохмалю – важливої вибухової речовини із широкою сировинною базою в Україні.

Основні положення та результати дисертаційних досліджень впроваджені в навчальний процес під час викладання дисциплін «Технологія виробництва спеціальних високомолекулярних сполук» та «Основи проектування підприємств з виробництва високомолекулярних сполук» для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» на кафедрі хімічної технології високомолекулярних сполук Шосткинського інституту СумДУ (акт впровадження від 27 травня 2024 року).

Особистий внесок здобувача полягає у проведенні критичного аналізу стану проблеми створення екологічно безпечної технології виробництва нітрату крохмалю, підготовки та синтезу реактивів, створення експериментальної установки, розробці та апробації методик експериментального дослідження, проведенні експериментальних досліджень, обробці та узагальненні експериментальних даних, моделюванні процесу нітрування крохмалю водними розчинами нітратної кислоти, розробці пропозицій щодо апаратурного оформлення екологічно безпечного процесу виробництва нітрату крохмалю та методики його розрахунку. Внесок автора в роботах, опублікованих у співавторстві, наведений у списку праць за темою дисертації.

Апробація результатів дисертаційної роботи. Основні положення дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на міжнародних і всеукраїнських наукових і науково-практичних конференціях, а саме: IV всеукраїнській науково-методичній конференції «Освіта, наука та виробництво: розвиток і перспективи» (Шостка, 2018р.); IV міжнародній науково-практичній конференції «Хімічна технологія: наука економіка та виробництво» (Шостка, 2018р.); V всеукраїнській науково-методичній конференції «Освіта, наука та виробництво: розвиток і перспективи» (Шостка, 2019р.); VI всеукраїнській науково-методичній конференції «Освіта, наука та виробництво: розвиток і

перспективи» (Шостка, 2021р.); V міжнародній науково-практичній конференції «Хімічна технологія: наука економіка та виробництво» (Шостка, 2021р.); VII всеукраїнській науково-методичній конференції «Освіта, наука та виробництво: розвиток і перспективи» (Шостка, 2022р.); VI міжнародній науково-практичній конференції «Хімічна технологія: наука економіка та виробництво» (Шостка, 2022р.); VIII всеукраїнській науково-методичній конференції «Освіта, наука та виробництво: розвиток і перспективи» (Шостка, 2023р.); VII міжнародній науково-практичній конференції «Хімічна технологія: наука економіка та виробництво» (Шостка, 2023р.).

Публікації. За результатами дисертаційної роботи опубліковано 15 наукових праць: 5 статей у виданнях, що включені до наукометричних баз даних Scopus, 1 у виданнях, що входять до переліку МОН України, 9 тез доповідей у матеріалах конференцій, отримано деклараційний патент України на винахід (заявка № а202304122).

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 148 сторінок. Дисертація містить 41 рисунок та 2 таблиці за текстом. Список використаних джерел у кількості 145 найменувань на 17 сторінках. 3 додатки розміщені на 11 сторінках.

РОЗДІЛ 1

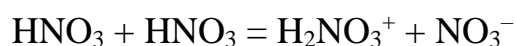
АНАЛІЗ СТАНУ ПРОБЛЕМИ НІТРУВАННЯ КРОХМАЛЮ

1.1 Принципи та способи нітрування органічних речовин

Нітруванням називають процес введення нітрогрупи $-\text{NO}_2$ в молекули органічних сполук. Продуктами нітрування є велика кількість вибухових речовин, включно з нітратом крохмалю, біологічно активних речовин, а також проміжні сполуки, що слугують основою для одержання полімерів, барвників, лікарських засобів [1-7].

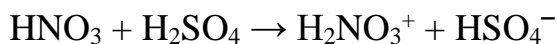
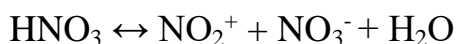
Сутністю цього процесу є заміщення атомів або груп атомів сполуки, яка нітрується, на нітрогрупу. В залежності від заміщуваних атомів розрізняють пряме та непряме нітрування. За прямого нітрування на нітрогрупу заміщуються атоми водню, розташовані при атомах вуглецю (С-нітрування), а також, що входять до складу аміногруп (N-нітрування) та гідроксильних груп (O-нітрування). В останньому випадку утворюються нітрати з загальною формулою R-ONO_2 . Для непрямого нітрування характерна заміна інших атомів або груп атомів (галогенів, сульфогруп), а також одержання нітросполук в результаті деяких реакцій (окиснення нітрогенмістких сполук).

Найбільше значення має пряме нітрування, яке припускає різні механізми: електрофільний, нуклеофільний та радикальний, в залежності від того, яка активна частинка бере участь у реакції, відповідно катіон нітронію NO_2^+ , нітрит іон NO_2^- , радикал NO_2 . Джерелами активних часток (нітрувальними агентами) можуть бути нітратна кислота, оксиди нітрогену, нітрати металів, включно з лужними металами, та інші речовини [5, 8-11]. У практиці зазвичай використовується нітратна кислота, що здатна генерувати катіон нітронію NO_2^+ за рахунок самопротонування [12] за механізмом:

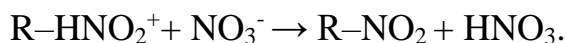


Однак безводна нітратна кислота містить менше 1% катіонів нітронію [13,14], а в 95% нітратній кислоті він повністю відсутній. Таким чином, у разі висококонцентрованої нітратної кислоти, NO_2^+ не є агентом нітрування, а реакція відбувається відповідно до нуклеофільного або радикального механізму [14,15].

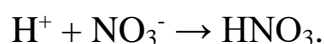
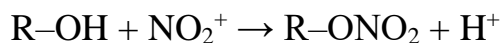
З метою запобігання розбавлення нітратної кислоти водою, що утворюється під час реакції, готують нітрувальні суміші, використовуючи речовини, здатні зв'язувати воду, наприклад сульфатну або фосфатну кислоти, оцтовий ангідрид і т.д. [5, 7, 16]. На практиці найширше використовується нітратно-сульфатнокислотна суміш, через низьку вартість та поширеність сульфатної кислоти. Максимальна швидкість нітрування досягається за 90% вмісту сульфатної кислоти та низького вмісту нітратної кислоти. Це не лише посилює нітрувальну дію нітратної кислоти, а й значно зменшує її окисні властивості та за необхідності дозволяє проводити реакцію нітрування за підвищених температур через високу температуру кипіння сульфатної кислоти. Нітрування в таких сумішах відбувається згідно електрофільного механізму, за якого нітратна кислота дисоціює з утворенням катіону нітронію, причому зі збільшенням полярності речовини, що додається, швидкість дисоціації зростає. Його вміст в таких сумішах є значно вищим ніж в безводній нітратній кислоті та досягає 100%, за рахунок її повної дисоціації, що відбувається за рівнянням:



Далі відбувається взаємодія катіону нітронію з молекулою органічної сполуки:



У випадку O-нітрування:



В концентрованій сульфатній та нітратній кислотах, а також у полярних розчинниках (наприклад трифтороцтовій кислоті) утворюються катіони нітронію, а в неполярних розчинниках (наприклад чотирхлористий вуглець) оксиди нітрогену знаходяться в ковалентній формі, а реакція відбувається за радикальним механізмом [2, 14]. Реакції електрофільного нітрування ароматичних сполук мають велике промислове значення, особливо у використанні до проміжних продуктів та енергонасичених матеріалів [17].

Не зважаючи на відпрацьованість та широке використання нітратно-сульфатнокислотної нітрувальної суміші вона має ряд значних недоліків, що підштовхують дослідників до пошуку безсульфатнокислотних методів нітрування [7, 16, 17]. По перше, сульфатна кислота ніколи не споживається але розбавляється реакційною водою, забруднюється органічними та нітросполуками. З урахуванням вимог сучасного екологічного законодавства ця кислота має бути перероблена або нейтралізована. Очищення та концентрування відпрацьованої кислотної суміші потребує додаткового обладнання, великих енерговитрат та супроводжується виділенням шкідливих речовин в атмосферу [16, 18, 19], які становлять підвищену екологічну небезпеку. Нейтралізація вапном використовується за умови невеликого об'єму сульфатної кислоти, проте гіпс, що утворюється, не має товарного призначення та може становити екологічну небезпеку в разі безконтрольного зберігання. По друге використання сульфатної кислоти у складі нітрувальної суміші призводить до утворення не бажаних побічних продуктів реакції [19-21], що знижують якість основного продукту, потребують його додаткової очистки, а стоки, що утворюються після очистки, є джерелом підвищеного техногенного навантаження на довкілля.

Для реалізації безсульфатнокислотних методів нітрування дослідники пропонують використання нітратів заліза (III), міді (II), нікелю (II). В деяких випадках ефективними нітрувальними середовищами є нітрати, барію, вісмуту, кадмію та інших металів, нанесені на монтморилоніт (глина), в присутності оцтового ангідриду. Такий метод можна використовувати для нітрування

ароматичних та аліфатичних сполук, досягаючи достатньо високої селективності [20, 22-24].

Також застосування мають суміші нітратної кислоти з оцтовою кислотою, або її суміші з оцтовим ангідридом. Такі нітрувальні суміші вважаються відносно м'якими та використовуються для одержання ароматичних та гетероциклічних сполук [25-27]. Нітрувальним агентом в цьому випадку є ацетілнітрат $\text{CH}_3\text{COONO}_2$, що утворюється дією оксиду нітрогену (V) на оцтовий ангідрид. Аналогічним чином можна одержати трифторацетілнітрат $\text{CF}_3\text{COONO}_2$ [28-30].

В роботах [31, 32] повідомляється про використання для нітрування солей нітронію. Їх використання дозволяє нітрувати сполуки, що за звичайних сильноокислих умов нітрування можуть піддаватися окисненню та гідролізу. Також нітруванням солями нітронію одержують нітроарени, тринітробензол, нітроалкани, нітрати циклоалканів та аліфатичних сполук.

У роботі [33] повідомляється про успіхи у використанні вуглекислого газу та фреонів у суміші з N_2O_5 , що виступає у ролі нітрувального агенту. Використання цих дешевих, негорючих та відносно не токсичних газів у якості нітрувального середовища, значно знижує пожеже-вибухонебезпеку виробництва, виключає використання сульфатної кислоти, використовувані гази можуть бути легко відділені від одержуваного продукту за допомогою декомпресії. Однак не можна не зазначити відсутність інформації щодо можливості їх використання для виробництва вибухових речовин.

Одним з перспективних напрямків безсульфатокислотних методів нітрування, здатним в значній мірі зменшити техногенне навантаження на довкілля під час виробництва нітрату крохмалю, є нітрування лише нітратною кислотою (її водними розчинами). В роботах [34, 35] повідомляється про використання такого методу для нітрування ароматичних сполук. Також наявні відомості щодо нітрування крохмалю лише нітратною кислотою [1, 35, 36], що є єдиним шляхом до створення екологічно безпечної технології його виробництва.

1.2 Крохмаль як об'єкт нітрування

Крохмаль – це природна органічна сполука, яка відноситься до полісахаридів. Це складні вуглеводи, молекули яких складаються із залишків глюкози, поєднаних між собою О-глікозидними зв'язками, утворюючи лінійні або розгалужені ланцюги. Поруч із крохмалем у цю групу сполук входять целюлоза, хітин та інші поліглюкозиди [37, 38].

Крохмаль синтезується в рослинах у процесі фотосинтезу та полімеризації глюкози у вигляді зерен. У промисловості його найчастіше одержують з картоплі та кукурудзи, альтернативою яким є пшениця, використовуються також інші сільськогосподарські культури [38-41]. Традиційно крохмаль має широке застосування в харчовій промисловості, але використовується й в інших галузях [40-43]. Через його широку розповсюдженість та відносно низьку вартість нині все частіше використовується в технічних цілях, наприклад для виготовлення біорозкладних полімерних матеріалів [39, 44-46].

Крохмаль має однаковий з целюлозою елементний склад макромолекули, який виражається формулою $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ де n – ступінь полімеризації. Проте він у значній мірі відрізняється від целюлози за будовою макромолекул і, відповідно, за фізико-хімічними властивостями [40]. На відміну від целюлози крохмаль складається з двох полісахаридів: амілози та амілопектину, що мають відповідно лінійні (з незначними розгалуженнями) та сильно розгалужені макромолекули. Це полімери, що у більшості випадків перебувають у циклічній піранозній формі, співвідношення між якими в залежності від виду крохмалю складає: 15-35% амілоза, 65-85% амілопектин.

Структура амілози складається з довгих ланцюгів залишків глюкози, поєднаних α -(1-4)-глікозидними зв'язками, може мати декілька α -(1-6)-розгалужень. Відносна кількість цих розгалужень за масою є дуже малою. Автори [47, 48] дійшли висновку, що організація коротких ланцюгів в амілозі відрізняється від їх організації в амілопектині, через невідповідність розподілу за розмірами. Середня ступінь полімеризації 900-3300, що відповідає 270-525 глікозидним одиницям.

Наявність α -(1-4)-глікозидних зв'язків у лінійній макромолекулі амілози накладає на молекулярний ланцюг певні обмеження [49]. Конформація первинної структури (рис. 1.1) її макромолекули являє собою спіраль.

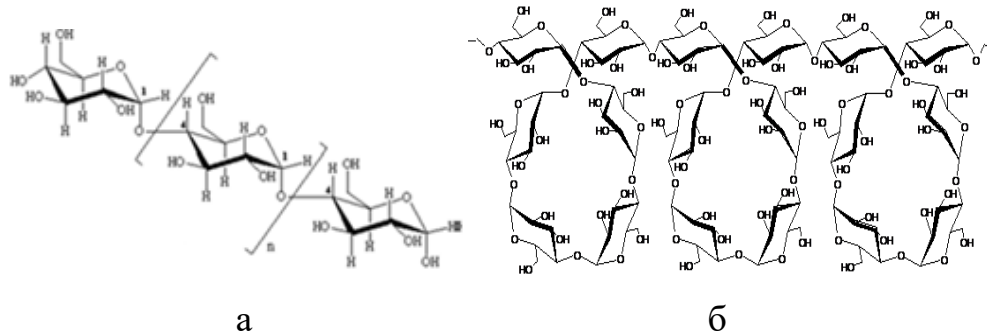


Рисунок 1.1 а) – структурна формула амілози; б) – ланки α -глюкози «закручують» макромолекулу в спіраль.

Це зменшує ймовірність утворення міжланцюгових водневих зв'язків і полегшує утворення таких зв'язків з молекулами води. У внутрішній простір спіралі можуть заходити низькомолекулярні сполуки, що важливо за обробки крохмалю хімічними реагентами. У водному розчині амілоза легко кристалізується в формі подвійних спіралей, це явище відоме як ретроградація [45, 50]. Амілоза утворює комплекси з такими речовинами як йод, жирні кислоти та спирти. Такі спіралі є одноланцюговими, розмір залежить від типу приєднуваної молекули [51].

На відміну від амілози, амілопектин має складнішу молекулярну структуру, значно більш короткі ланцюги з великою кількістю α -(1-6)-розгалужень (рис. 1.2) [49].

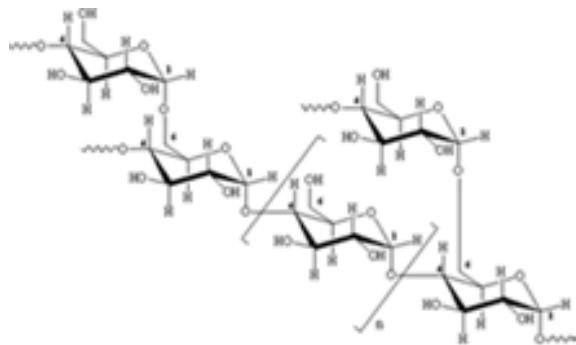


Рисунок 1.2. Структурна формула амілопектину: 1 – основний ланцюг; 2 – бічний ланцюг.

Ланцюги амілопектину розділені на дві групи: короткі та довгі. Переважають, як правило, короткі ланцюги, а їх співвідношення залежить від джерела крохмалю. Середня ступінь полімеризації значно вища ніж у амілози і складає 4800-15900 [48]. Просторова структура амілопектину до сих пір не повністю зрозуміла. У зв'язку з цим запропоновано ряд моделей, в яких вдавалися до спроб пов'язати характер розгалужень у ланцюгах амілопектину з його здатністю утворювати регулярні кристалічні області [50, 52-55].

Нині загальноприйнятим є те, що бічні ланцюги амілопектину являють собою подвійні спіралі, що упаковані в кристалічні ламелі (кластери), а точки розгалужень знаходяться в аморфній області (рис. 1.3) [49].

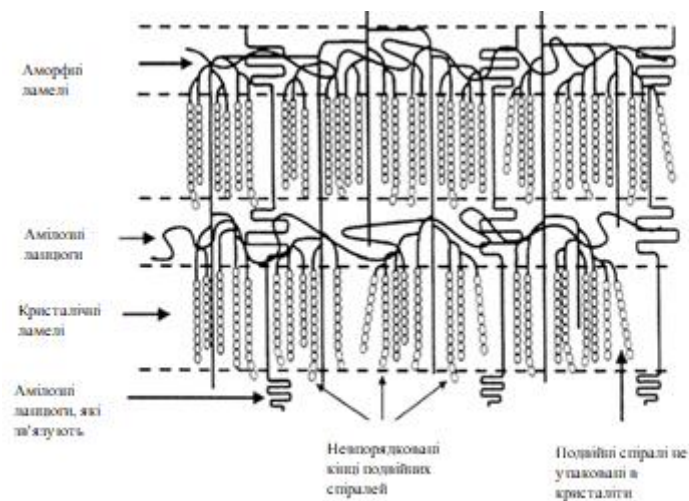


Рисунок 1.3. – Просторова структура амілопектину.

Автори роботи [43] під час моделювання молекулярної динаміки цих полімерів виявили, що амілоза є розпушуючим фактором крохмального зерна та призводить до утворення аморфних областей, а амілопектин, навпаки, сприяє формуванню кристалічних областей.

Розподіл та стан амілози в середині зерен крохмалю нині залишається незрозумілим. Найбільш імовірним є радіальне включення в ланцюги поміж кластерів амілопектину. В роботі [56] вказується, що молекули амілози зшиваються з молекулами амілопектину та ніколи одна з одною.

Амілоза та амілопектин компактно упаковані в крохмальних зернах, які складаються з концентричних шарів (шарів росту) (рис. 1.4), що характеризуються різною щільністю [51, 57, 58]. Згідно відомостей [43] в

кожному шарі сильно розгалужені молекули амілопектину переплетені в сітчасту структуру. Лінійні відрізки ланцюгів орієнтовані в радіальному напрямку, бічні ланцюги розташовані між гілками інших молекул. Вся структура стабілізована водневими зв'язками.

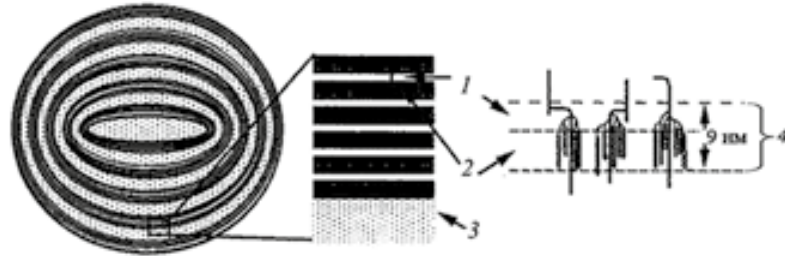


Рисунок 1.4. – Схема будови крохмального зерна: 1 – аморфна ламель; 2 – кристалічна ламель; 3 – аморфне кільце росту; 4 – один кластер.

Внутрішня будова та фазова структура крохмальних зерен визначають механізм протікання взаємодії крохмалю з хімічними реагентами. В роботах [43, 49] наведена фізична модель такої взаємодії. Вона заснована на тому, що взаємодія крохмалю з реагентом, як правило, здійснюється в середовищі рідкого розчинника, під дією якого відбувається набухання крохмальних зерен, в результаті чого в середину зерен проникають частинки розчиненого реагенту. У першу чергу набухання піддаються аморфні області в які легше отримати доступ через безладне та пухке розташування полімерних ланцюгів. За досягнення певного ступеню набухання починається процес розпушування кристалічних областей, що робить їх також доступними для хімічного реагенту. Інтенсивність розпушування кристалічних областей зростає зі збільшенням температури.

У ряді робіт [45, 59, 60] розглядаються випадки, коли розчинником є вода. Вона утворює водневі зв'язки з амілозою та амілопектином, що призводить до їх гідратації та набухання зерен в результаті руйнування міжмолекулярних зв'язків амілози та амілопектину. Під час нагрівання молекули амілози, що втратили зв'язок з амілопектином, дифундують через розпушену структуру зерен у воду та зерна збагачуються амілопектином, значна частина якого залишається в нерозчиненому вигляді. У результаті утворюється крохмальний клейстер, який можна розглядати як суспензію набухлих зерен та їх фрагментів у водному

середовищі з амілозою та амілопектином, які знаходяться, відповідно, в молекулярно-диспергованому та колоїдному стані [51, 61].

Очевидно, що такий механізм діє і за обробки крохмалю іншими розчинниками [62, 63]. У випадку нітратної кислоти, яка за високої концентрації добре розчиняє крохмаль [1, 35, 36], стадія набухання протікає дуже швидко й амілопектин також переходить в розчин у результаті більш інтенсивного, ніж у випадку води, розпушування кристалічних областей. Слід враховувати, що нітратна кислота є одночасно хімічним реагентом, тому процес розчинення крохмалю супроводжується нітруванням, а також іншими хімічними реакціями (гідроліз, окиснення) [1]. У суміші нітратної та інших кислот (сульфатної, фосфатної, оцтової) ці кислоти є розчинниками (виконуючи одночасно інші функції, що є водовіднімальним засобом, каталізатором), а реагентом нітратна кислота.

Згідно з літературними відомостями [64], крім внутрішньої будови та фазової структури крохмальних зерен на взаємодію крохмалю з хімічними реагентами впливає їх морфологічна структура, першочергово розмір зерен крохмалю характеризується полідисперсним складом з широким розподілом за розмірами, наприклад картопляний крохмаль має розмір зерен від 2 до 150 мкм [51, 65, 66]. Дрібні зерна мають більшу сумарну поверхню дотику з рідким середовищем. Отже менше реагенту, що знаходиться в цьому середовищі, припадає на одиницю їх поверхні, в результаті чого в меншому ступені проявляється ефект руйнування щільної упаковки полімерних ланцюгів у кристалічних областях. Тому в добре набухлих великих зернах може знаходитися велика кількість молекул реагенту, що визначає швидкість протікання хімічної реакції в цілому [49, 64].

1.3 Особливості процесу нітрування полісахаридів

У випадку використання нітратної кислоти в якості нітрувального агенту в процесі нітрування полісахаридів (целюлоза, крохмаль) відбувається заміщення

атомів водню в гідроксильних групах з утворенням нітратних груп (О-нітрування) у відповідності до сумарного рівняння



де n – число нітратних груп, що замістили гідроксильні групи в одній ланці; x – ступінь полімеризації полісахариду.

Реакційна вода, яка виділилася під час протікання цього процесу, розбавляє нітратну кислоту, викликаючи часткове омилення нітрату, що утворюється, тому процес нітрування є оборотним. Чим більше води міститься у нітрувальному середовищі по закінченню нітрування, тим більше рівновага зсувається вліво та тим нижчим є ступінь заміщення нітрату, що утворюється. Зміною вмісту води у початковому нітрувальному середовищі та додаванням компонентів, які зв'язують воду, що виділяється під час реакції, можна змінювати (регулювати) ступінь заміщення одержуваного нітрату в необхідному напрямку [67].

Механізм нітрування полісахаридів визначається видом нітрувального агенту та складом нітрувального середовища. Наприклад під час дії на целюлозу концентрованою нітратною кислотою [68] нітрування протікає за механізмом мономолекулярного нуклеофільного заміщення, у випадку використання нітратно-сульфатнокислотної суміші целюлоза нітрується з кислотним каталізом згідно механізму мономолекулярного електрофільного заміщення.

Раніше було показано, що нітрування крохмалю нітратно-сульфатнокислотою сумішшю також протікає згідно електрофільного механізму з утворенням катіонів нітронію NO_2^+ [69]. Цей спосіб є основним промисловим способом нітрування крохмалю. У літературних джерелах повідомляється про різні склади таких нітрувальних сумішей: 37-38% HNO_3 , 62-63% H_2SO_4 [36]; 50% HNO_3 , 50% H_2SO_4 [1]; 25% HNO_3 , 62,5% H_2SO_4 , 10% H_2O [35]. Нині не існує єдиного погляду на склад нітрувальної суміші. Автори роботи [70] на підставі експериментальних досліджень висувають припущення, що нітрування крохмалю може відбуватися також за допомогою аніону NO_3^- або недисоційованої нітратної кислоти. Існує думка, що нітрувальним елементом

може бути азотний ангідрид N_2O_5 , що утворюється в нітрувальній суміші [5]. Як вже зазначалося в [13] вміст катіону нітронію в безводній нітратній кислоті не перевищує 1%, а отже в такому випадку він не може бути нітрувальним елементом. Проте в більшості випадків нині все ж вважають, що нітрувальним елементом, як і під час нітрування целюлози, є катіон нітронію NO_2^+ .

Загалом процес нітрування полісахаридів визначається не лише властивостями нітрувального середовища. На нього впливають умови проведення, а також особливості взаємодії нітрувального середовища з об'єктом нітрування. Останнє підтверджується, наприклад, тим, що низькомолекулярні спирти нітруються протягом відносно короткого проміжку часу, тоді як за нітрування целюлози для досягнення процесом стану рівноваги потрібні не лише десятки хвилин, але навіть десятки годин [11, 71]. Це обумовлено також ускладнюючими факторами, такими як структура полісахаридів [72, 73], а також здатність їх розчинятися у нітрувальному середовищі [1, 70, 74].

Структура полісахаридів (молекулярна, надмолекулярна (фазова), морфологічна) у значному ступені визначає кінетику процесу нітрування. В роботі [75] наведені результати дослідження молекулярної структури нітратів целюлози та споріднених до неї нітратів полісахаридів. Неоднорідність молекулярної структури нітратів целюлози була проаналізована на трьох рівнях: за складом елементарних ланок, за їх розподіленням у ланцюгу та в масі. Автор показав, що неоднорідність нітратів целюлози визначається негомогенністю процесу нітрування та зазначив необхідність враховувати дифузійну складову під час аналізу кінетики негомогенної реакції нітрування целюлози.

Автори роботи [72] досліджували фізичні механізми, які визначають кінетику нітрування целюлозної сировини різного походження. За їх даними основним фактором, що лімітує швидкість нітрування, є швидкість розкручування спіралізованих целюлозних волокон. Цей процес лімітує надходження нітруючого агента в середину кристалічних областей волокон і, таким чином, швидкість всієї реакції.

В роботі [76] були досліджені фазові переходи, теплоємність та структура деревної целюлози з різним індексом кристалічності, а також її нітрування. Результати дослідження показали, що в деревній целюлозі проявляється увесь спектр релаксаційних ендотермічних процесів, які характерні для полісахаридів. Автори стверджують, що під час нітрування руйнується структура початкової целюлози та створюється нова структура, яка характерна для нітрату. Очевидно, що таке явище може спостерігатися за відповідного складу нітрувального середовища, коли відбувається розчинення целюлози.

За наявними відомостями [77] целюлоза та її низькомолекулярні нітрати можуть розчинятися у водному розчині нітратної кислоти (без сульфатної кислоти). Це дозволяє під час нітрування одержувати хімічно однорідний продукт за рахунок однакової доступності реагенту до гідроксильних груп. Однак, якщо час набухання є значно меншим за характерний час хімічної реакції, то процес нітрування завершується в гомогенній фазі у вигляді гелю, що за думкою авторів є не технологічним, оскільки ускладнює розділення відпрацьованої кислоти та цільового продукту.

За використання нітратно-сульфатнокислотної суміші нітрати целюлози не залежно від походження целюлози зберігають її початкову структуру та, відповідно, особливості нативної волокнистості та пористості, не зважаючи на деяке зниження їх гідрофільності під час нітрування. Проте структура нітратів целюлози є навіть більш рухливою ніж структура целюлози [78], тобто процес нітрування за своїми структурно-механічними наслідками є аналогічним внутрішній пластифікації початкової полімерної матриці.

1.4 Осадження полімерів із їх розчинів

Особливістю нітрування крохмалю нітратною кислотою є його розчинення в процесі нітрування та утворення розчину нітрату крохмалю. Тому технологічний процес одержання нітрату крохмалю в цьому випадку має містити операцію виділення нітрату крохмалю з розчину.

Відомо, що виділення полімерів із розчинів може здійснюватися різними способами: зміною температури, випаровуванням розчинника, осадження шляхом заміни розчинника на не розчинник (осаджувач) [79-81]. З огляду на те, що нітрат крохмалю одержують в процесі нітрування, який у цей момент має бути зупинений, для його виділення використовують осадження [1]. Цей процес широко використовується у виробництві хімічних волокон, полімерних плівок, мембран, за фракціонування полімерів, а також супроводжує синтез багатьох полімерів [82-90].

В роботі [82] автори розглядають процес осадження полімеру із розчину як фазовий перехід через студнеутворення. У результаті такого переходу утворюються дві рідкі фази: низькомолекулярна (суміш розчинника з осаджувачем) та полімерна (висококонцентрований розчин полімеру). Обидві фази утворюють студень (гель), причому полімерна фаза утворює каркас студню.

В роботі [83] запропоновано механізм процесу осадження полімеру з розчину за його змішування з осаджувачем, відповідно до якого розпад на дві фази протікає з виділенням полімерної фази у твердому стані у вигляді кристалів або твердих сольватів, а низькомолекулярна фаза відділяється у вигляді рідини. Твердий сольват може утримувати значну кількість низькомолекулярної рідини та утворювати набухлий гель. На підставі проведених досліджень автори приходять до висновку, що в гелі, який висадився, закладені загалом всі особливості надмолекулярної структури волокна (плівки), що формується, зокрема вміст та розміри впорядкованих та аморфних областей.

Автори робіт [84, 85] на підставі дослідження впливу властивостей осаджувачів на характер фазового розділення формувальних розчинів за виготовлення мембран із сополімеру вініліденфториду та тетрафторетилену, а також полієфірсульфона показали, що механізм осадження вказаних полімерів пов'язаний із жорсткістю осаджувача, яка виражається, так званим, числом осадження (coagulation value в англійській літературі [86]). Величина числа осадження визначає морфологічну структуру (проникність) мембран, що виготовляються.

Роль одноатомного спирту (ізобутанолу) в якості осаджувача целюлози з тонких шарів її розчинів в N-метилморфолін-N-оксиді в присутності води розглянута в роботі [87]. Процес осадження протікає в дві стадії: спочатку система розпадається на дві фази та формується концентрований розчин целюлози в суміші ізобутанолу з N-метилморфолін-N-оксидом, потім із цього розчину під час взаємодії з водою виділяється власне целюлоза. Такий процес дозволяє одержувати однорідну морфологію плівок.

В роботі [88] було досліджено процес фракціонування поліакриламід у за використання в якості осаджувача метанолу з додаванням низькомолекулярного електроліту KNO_3 . На підставі одержаних результатів обговорені можливі механізми дії низькомолекулярного електроліту, що сприяє осадженню полімеру з водного розчину та утворенню його стійкої дисперсії.

Оригінальний спосіб осадження полістиролу з його розчину в толуолі запропоновано в роботі [89]. Він полягає у розпиленні розчину в посудину, що містить вуглекислий газ у стисненому стані. Вуглекислий газ у цьому випадку дифундує в розчин і, розчиняючись в толуолі, виконує роль осаджувача. Автори зазначають, що спосіб дозволяє регулювати властивості осаджуваного полімеру та відповідно одержувати з нього мікросфери, волокна, мікропористі матеріали.

Таким чином із розглянутих публікацій, присвячених дослідженню процесу осадження полімерів із розчинів, впливає, що цей процес визначає морфологічну структуру осаджених полімерів. Вочевидь він має впливати і на формування фазової структури полімерів, що виражається в поєднанні аморфних і кристалічних областей.

В роботі [82] припускається, що спочатку в результаті фазового розділення розчину полімеру формується студень із наступним утворенням у ньому кристалічних областей. В залежності від виду полімеру та способу осадження кристалізація може відбуватися протягом тривалого проміжку часу.

За даними роботи [80] повна кристалізація сульфованого ароматичного поліімід у, осаджуваного з розчину в діметилацетаміді, відбувається протягом кількох тижнів. Під час цього процесу утворюються кристалічні агрегати, що

автори пояснюють жорсткістю молекулярних ланцюгів цього полімеру. Вони показують, що на фазову структуру впливають умови осадження. Якщо розчинник випарувався у вологе повітря до того, як відбулася кристалізація, то в цьому випадку одержаний полімер є аморфним і приймає гранулоподібну морфологію.

Що стосується осадження нітрату крохмалю з розчину в нітратній кислоті під час нітрування крохмалю, то у літературних джерелах відомо про його осадження у воду, сульфатну або нітратну кислоту, з утворенням пухкого осаду [1, 36]. Відомості щодо впливу концентрації нітратної кислоти в осаджувальному середовищі та режиму осадження на морфологічну структуру нітрату крохмалю відсутні. Також у літературі відсутні дані щодо фазового стану одержуваного нітрату крохмалю.

1.5 Питання хімічної стійкості та стабілізації нітратів полісахаридів

Нітрати полісахаридів, аналогічно до багатьох вибухових речовин, за своєю природою є нестійкими сполуками. Згідно [90] для них характерні повільні хімічні перетворення, які на відміну від горіння та детонації, протікають у всьому об'ємі речовини навіть за нормальних умов. Ці перетворення визначають хімічну стійкість нітратів полісахаридів, під якою розуміють здатність зберігати практично незмінним хімічний склад та властивості протягом достатньо тривалого проміжку часу [91, 92].

Нітрати полісахаридів у порівнянні з іншими вибуховими речовинами, наприклад, нітросполуками ароматичного ряду (тринітротолуол, тринітробензол), мають відносно низьку хімічну стійкість [90, 93]. Це можна пояснити неміцністю нітроестерних зв'язків C-O-NO₂ та їх схильністю до самовільного розпаду [13, 90, 93-96]. Слід також враховувати, що у використанні до нітратів полісахаридів хімічне розкладання має подвійну природу – вказану нітроестерну та полімерну, що пов'язана зі старінням їх «полімерної основи»,

яке виражається через зміну молекулярної маси та молекулярно-масового розподілення полімеру [97-99].

Загалом, у відповідності до існуючих уявлень, розкладання нітратів полісахаридів має три складові: термічне розкладання, гідроліз (омилення) у присутності води та слідів кислот, окиснення оксидами нітрогену [91]. На практиці їх розкладання, а відповідно хімічну стійкість, оцінюють за термічним розкладанням.

Термічне розкладання вибухових речовин, у тому числі й нітратів полісахаридів зводиться до двох реакцій. Це реакція первинного розпаду вибухової речовини, швидкість якої визначається температурою та природою самої речовини. Вона не залежить від зовнішніх умов та за помірних температур виражає максимально можливу стійкість цієї вибухової речовини. Друга реакція протікає із самоприскоренням за автокаталітичним механізмом, причому каталізаторами є самі продукти розкладання. Першочергово таку роль виконують оксиди нітрогену, які утворюються в процесі розкладання, нітратна та нітритна кислоти [100]. У нестійких нітратів целюлози спостерігається прискорене розкладання та збільшена у часі кількість оксидів нітрогену, які виділяються.

Утворення продуктів, що сприяють розвитку другої реакції, яка самоприскорюється, може відбуватися з різних причин. Фактором, що прискорює розкладання нітратів полісахаридів може являтися гідроліз, який супроводжується реакціями окиснення з утворенням великої кількості низькомолекулярних продуктів окиснення [100]. Важливе значення мають домішки, що містяться в нітратах полісахаридів, у тому числі ті, які утворилися в наслідок побічних реакцій, що протікають під час нітрування полісахаридів. Особливо це проявляється за використання в якості нітрувального середовища суміші нітратної та сульфатної кислот. Наявність у цьому випадку в нітратах полісахаридів сульфатнокислотних естерів та залишкових вільних кислот виключає можливість забезпечити достатню стійкість для їх практичного застосування [1, 5, 70].

Таким чином, умовою забезпечення хімічної стійкості нітратів полісахаридів є можливо більш повне видалення з них різного роду домішок. Така технологічна операція називається стабілізацією. Наприклад, стабілізація нітратів целюлози полягає у видаленні вільних кислот, омиленні сульфатнокислотних естерів та нестійких нітратів продуктів окиснення, а також гідролізу целюлози [67]. Для розкладання сульфатокислих естерів, які є малостійкими до дії кислот, нітрат целюлози кип'ятять у 0,1-0,2%-вому розчині сульфатної кислоти, а для розкладання малостійких нітратів продуктів гідролізу та окиснення целюлози – у 0,01-0,03%-вому розчині соди. У промислових умовах це дуже тривала та енергоємна операція, яка складає десятки годин [1, 70] і до того ж є джерелом кислих стоків, які через низьку концентрацію кислоти не підлягають регенерації та створюють значне техногенне навантаження на довкілля [101, 102].

У [1] повідомляється, що для стабілізації нітратів целюлози можна використовувати етиловий спирт. Гарний ефект стабілізації досягається за кип'ятіння нітратів целюлози в етиловому спирті або його суміші з ацетоном. За цих умов відбувається екстрагування із них домішок, які обумовлюють нестійкість нітратів целюлози.

Другий спосіб забезпечення стійкості нітратів полісахаридів, що доповнює перший, полягає в додаванні до нітратів полісахаридів невеликих кількостей речовин (стабілізаторів), які здатні швидко реагувати з оксидами нітрогену, які утворюються, і зв'язуючи їх, попереджувати прискорення розкладання нітратів полісахаридів [93, 94, 103, 104].

Що стосується нітратів крохмалю, то в літературі наявні суперечні відомості про його хімічну стійкість. Автори патенту [105] вказують на дуже низьку його стійкість. У відповідності до їх даних стійкість нітрату крохмалю є значно нижчою ніж у нітратів целюлози. В інших джерелах [74, 106] повідомляється, що його стійкість є достатньою для практичного застосування. Можна припустити, що у вказаних роботах для одержання нітрату крохмалю використовують різні нітрувальні середовища. У тому випадку, коли крохмаль

нітрується однією нітратною кислотою, на хімічну стійкість одержуваного нітрату крохмалю впливає також осаджувальне середовище. В роботах [1, 74] повідомляється, що за осадження в сульфатну кислоту його стійкість нижче, ніж за осадження у воду. Однак у всіх випадках для одержання стійкого нітрату крохмалю необхідна його стабілізація, що полягає в максимальному видаленні присутніх у ньому домішок.

Стабілізація нітрату крохмалю може здійснюватися різними способами в залежності від умов проведення процесу нітрування. Нітрат крохмалю, одержаний за використання нітратно-сульфатнокислотних сумішей, зазвичай стабілізується аналогічно до нітратів целюлози: кип'ятінням у слабокислому середовищі (кисла варка), кип'ятінням у слаболужному середовищі (лужна варка) та наступною нейтральною промивкою водою [1, 35, 36, 74, 106]. В роботі [1] повідомляється про ефективну стабілізацію кип'ятінням нітрату крохмалю в етанолі. Очевидно, що цей спосіб має значення за одержання нітрату крохмалю в лабораторних умовах.

У випадку використання безсульфатнокислотних нітрувальних середовищ процес стабілізації нітрату крохмалю спрощується. У роботі [106] показано, що після нітрування крохмалю сумішшю нітратної кислоти, оцтового ангідриду та тетранітрометану для одержання стабільного нітрату крохмалю достатньо його кип'ятіння у водному розчині аміаку протягом 1 години.

Згідно патентної пропозиції [74] для стабілізації нітрату крохмалю, одержаного нітруванням крохмалю однією нітратною кислотою та осадженого в 40-55%-вому водному розчині нітратної кислоти, достатньо його промивки у чистій воді. Автори пропонують таку промивку проводити в чотири стадії та організувати її в протитоці. На першій стадії нітрат крохмалю промивається стоком із другої стадії, на другій стадії стоком із третьої стадії, на третій – з четвертої стадії, на четвертій стадії нітрат крохмалю промивають водою. Фактично нітрат крохмалю промивається водними розчинами нітратної кислоти спадаючої концентрації. На виході з першої стадії розчин має достатньо високу (40-45%) концентрацію, що дозволяє використовувати його в якості

осаджуючого середовища, а концентрація відпрацьованого розчину нітратної кислоти ($\approx 50\%$), який утворюється після осадження, дозволяє проводити ефективну її регенерацію. Однак наявність великих об'ємів кислих стоків, що надходять в оточуюче середовище, які виникають у зв'язку з необхідністю узгодження міжстадійних промивальних потоків з метою одержання 40-55%-ової нітратної кислоти на виході з першої стадії стабілізації та необхідність проведення додаткової стабілізації одержаного в такий спосіб нітрату крохмалю не може в значній мірі зменшити техногенне навантаження на довкілля.

Висновки до розділу 1

1. Основним промисловим способом одержання вибухових речовин є нітрування органічних сполук нітратно-сульфатнокислотою сумішшю. Такий процес має низку недоліків, пов'язаних з незамкненістю кислотообігу та підвищеними енерговитратами, що є джерелом підвищеного техногенного навантаження на довкілля. До того ж одержувані продукти потребують додаткового видалення побічних продуктів реакції. Нині ведуться пошуки більш екологічно безпечних способів нітрування (безсульфатнокислотних), які дозволяють зменшити техногенне навантаження на довкілля таких виробництв. Одним із перспективних таких способів є нітрування однією нітратною кислотою (її водними розчинами).

2. Крохмаль – це природна органічна сполука, яка, як і целюлоза відноситься до полісахаридів. Амілоза та амілопектин, що є його складовими, мають однаковий елементний склад, але різну будову макромолекул і фазову структуру. Вони відповідальні за формування аморфних та кристалічних областей, поєднання яких крохмальному зерні впливає на характер його взаємодії з реагентами. У процесі нітрування однією нітратною кислотою відбувається розчинення крохмалю, а нітрат крохмалю утворюється у вигляді розчину в цій кислоті. Нині відсутні дані про механізм і кінетику такого

нітрування крохмалю, які б дозволяли обґрунтувати раціональні режими його одержання.

3. Для виділення нітрату крохмалю з розчину в нітратній кислоті використовують процес осадження шляхом заміни розчинника на нерозчинник. Цей процес визначає морфологічну структуру одержуваного нітрату крохмалю, а також впливає його фазову структуру. У літературі відсутні відомості про вплив концентрації нітратної кислоти в осаджувальному середовищі та режимів осадження на його морфологічну структуру та фазовий стан.

4. Нітрат крохмалю після нітрування, як і багато інших вибухових речовин, є недостатньо стійкою сполукою через нітроестерну та полімерну природу. Тому для забезпечення його функціонального призначення, як вибухової речовини, необхідна стабілізація, яка полягає у видаленні домішок, що каталізують реакцію розкладання. Ця енергоємна операція до того ж є джерелом кислих стоків, що не підлягають регенерації, та створюють екологічну небезпеку. В літературі не достатньо відомостей для обґрунтування режимів стабілізації нітрату крохмалю, одержаного нітруванням однією нітратною кислотою, яка виключає утворення кислих стоків та забезпечує задовільну його хімічну стійкість за мінімальних енерговитрат.

РОЗДІЛ 2

ОБҐРУНТУВАННЯ ВИБОРУ НАПРЯМКУ ТА РОЗРОБКА МЕТОДИК ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Обґрунтування вибору напрямку дослідження. Постановка задач дослідження

Аналіз літературних відомостей показав, що основним промисловим способом нітрування крохмалю нині є його нітрування сумішшю нітратної та сульфатної кислот. Однак таке нітрування характеризується значними енерговитратами та призводить до високого техногенного навантаження на довкілля через присутність у нітрувальному середовищі сульфатної кислоти. У зв'язку з цим надзвичайно привабливим виглядає спосіб нітрування однією нітратною кислотою або її водними розчинами, який поки що не одержав широкого застосування через недостатню вивченість процесів на яких він заснований. Виходячи з цього була обрана **мета дисертаційної роботи** – дослідити можливість зменшення техногенного навантаження на довкілля у виробництві вибухових речовин шляхом розробки екологічно безпечної безстічної технології виробництва нітрату, що заснована на нітруванні крохмалю нітрувальними середовищами на основі нітратної кислоти.

Для досягнення обраної мети необхідно:

- встановити закономірності нітрування крохмалю нітратно-сульфатнокислотою сумішшю та однією нітратною кислотою, які дозволяють обґрунтувати режими проведення цих процесів;
- визначити кінетичні особливості нітрування крохмалю нітратною кислотою та одержати емпіричну математичну модель, що описує кінетику цього процесу;
- провести дослідження процесу осадження нітрату крохмалю з розчину в нітратній кислоті, що утворюється під час нітрування крохмалю нітратною кислотою;

– встановити вплив режимів осадження на морфологічну та фазову структури нітрату крохмалю, одержаного за використання в якості нітрувального середовища нітратної кислоти;

– визначити режими стабілізації нітрату крохмалю, одержаного нітруванням крохмалю нітратною кислотою, у співставленні з нітратно-сульфатнокислотою сумішшю, запропонувати та обґрунтувати показник оцінки хімічної стійкості нітрату крохмалю;

– на підставі результатів досліджень розробити енергетично мало витратну та екологічно безпечну технологію виробництва нітрату крохмалю, **що має широку сировинну базу в Україні.**

2.2 Розробка методик дослідження

2.2.1 Методика дослідження процесу нітрування крохмалю

Дослідження процесу нітрування крохмалю проводили в лабораторних умовах. Для нітрування використовували середовище двох різних складів: нітратно-сульфатнокислотну суміш та нітратнокислотне середовище (водні розчини нітратної кислоти). В останньому випадку нітрат крохмалю одержували у вигляді розчину в нітратній кислоті. Компонентами нітрувального середовища були концентрована 98% нітратна кислота, яку одержували концентруванням 56%-вої нітратної кислоти марки «Ч» (ГОСТ 4461 – 77), концентрована 96% сульфатна кислота, яку одержували концентруванням 36,5%-вої акумуляторної кислоти ГОСТ 667-73 і дистильована вода. Концентрацію контролювали за густиною, яку вимірювали за допомогою набору ареометрів АОН-1 з ціною поділки 1 кг/см³.

Вихідними параметрами в цьому дослідженні були склад нітрувального середовища та режимні параметри процесу. Склад нітрувального середовища для нітратно-сульфатнокислотної суміші визначався співвідношенням кислот H_2SO_4/HNO_3 та вмістом води; для нітратнокислотного середовища – вмістом води. Режимними параметрами були: температура нітрувального середовища t ,

(°C), час нітрування τ , (с), модуль нітрування m (відношення маси нітрувального середовища до маси крохмалю, що нітрується).

У всіх дослідах використовували крохмаль картопляний ДСТУ 4286-2004 (виробник ТОВ «Олімп», м. Харків), який для видалення з нього жирових домішок та пектинових речовин промивали 0,1% содовим розчином за кімнатної температури, потім двічі дистильованою водою та сушили до постійної маси за температури 50-60°C.

Експериментальне дослідження процесу нітрування крохмалю проводили таким чином. Спершу готували нітрувальне середовище шляхом змішування попередньо зважених з точністю $\pm 0,005$ г наважок компонентів, певну кількість якого заливали в ємність 1 (рис. 2.1), нагрівали або охолоджували до заданої температури та за цієї температури в умовах постійного перемішування завантажували наважку крохмалю, зважену з точністю $\pm 0,001$ г й нітрували протягом необхідного проміжку часу. Ємність була встановлена у водяну баню 2 з терморегулятором 3 та забезпечена гідрозатвором 4, зворотнім холодильником 5, термометром 6 марки ТЛ-50 КГ 14/23 з ціною поділки 0,5°C та мішалкою 7 з електроприводом 8.

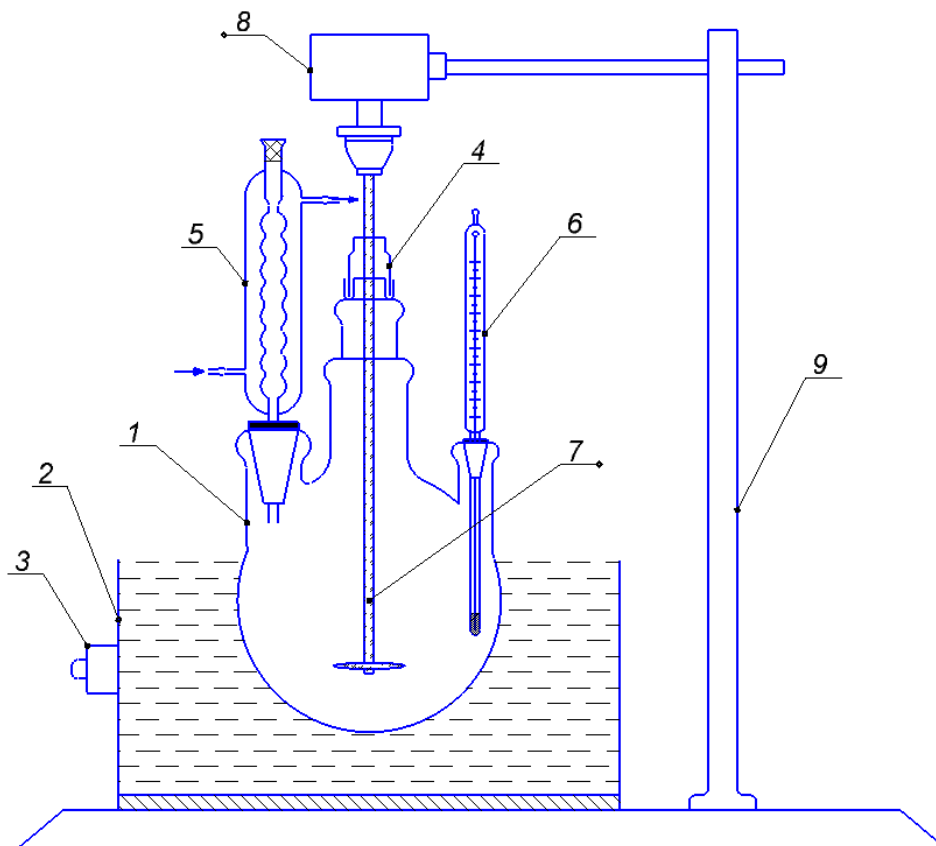


Рисунок 2.1. – Схема експериментальної установки: 1 – трьохгорла колба; 2 – водяна баня; 3 – терморегулятор; 4 – гідрозатвор; 5 – зворотній холодильник; 6 – термометр; 7 – мішалка; 8 – електропривод мішалки; 9 – штатив.

У разі застосування нітратнокислотного середовища під час завантаження крохмалю та його нітрування проводили візуальний контроль з фіксацією часу його розчинення (досягнення повної прозорості розчину).

Після завершення нітрування, з метою припинення процесу нітрування, а у випадку використання нітратнокислотного середовища й осадження одержуваного нітрату крохмалю з розчину, вміст ємності виливали у воду з температурою 20°C, об'єм якої в 30 разів перевищував об'єм нітрувального середовища, перемішували та залишали до завершення седиментації нітрату крохмалю. В окремих дослідах в якості осаджувача використовували слабкий розчин нітратної кислоти ($\leq 60\%$). Далі надлишок осаджувача зливали, а осад нітрату крохмалю піддавали стабілізації, яка полягала у видаленні домішок, які прискорюють його розкладання. Після стабілізації нітрат крохмалю промивали дистильованою водою, фільтрували на паперовому фільтрі та на ньому ж сушили до постійної маси за температури 50-55°C в присутності лакмусового папірця для контролю можливого його розкладання.

Висушений нітрат крохмалю аналізували на вміст нітрогену феросульфатним методом, проводили оцінку його морфологічної структури за 100-кратного збільшення за допомогою оптичного мікроскопу ХУР – 146 ТР (Китай), забезпеченого відеокамерою, визначали молекулярну та фазову структури методом ІЧ-Фур'є спектроскопії, а також з метою оцінки хімічної стійкості одержаного нітрату крохмалю визначали температуру початку його активного розкладання дериватографічним методом (диференційно-термічним та термогравіметричними аналізами).

2.2.2 Методика дослідження осадження нітрату крохмалю з розчину в нітратній кислоті

У зв'язку з тим, що за використання для нітрування крохмалю нітратнокислотного середовища нітрат крохмалю одержується в розчиненому вигляді, виникає необхідність його осадження з розчину в цьому середовищі.

Для дослідження процесу осадження спершу одержували розчин нітрату крохмалю в нітратній кислоті шляхом нітрування крохмалю 98%-овою нітратною кислотою протягом 30 хвилин за температури 20°C та заданого модулю нітрування. Після завершення нітрування одержаний розчин виливали у скляну ємність заповнену осаджувачем (водою або слабким розчином нітратної кислоти) із заданою температурою та об'ємом, що дозволяло вести візуальні спостереження, перемішували та залишали до утворення на дні ємності осаду. Потім надлишок осаджувача зливали, а осад промивали спочатку гарячою (90-95°C) та холодною (кімнатної температури) водою, а далі фільтрували та сушили аналогічно п. 2.2.1. Окремо була проведена серія дослідів, де розчин нітрату крохмалю завантажували в осаджувальну воду під час перемішування за допомогою лопатевої мішалки з електроприводом, що регулюється, а також серія дослідів, в якій в якості осаджувача використовували розчини нітратної кислоти. Застосування такого осаджувача пов'язане з необхідністю підвищення ефективності його регенерації в наслідок збільшення в ньому концентрації нітратної кислоти.

На кожній із вказаних стадій одержання нітрату крохмалю проводили відео- та фотозйомку протікання процесу та стану продукту. За допомогою оптичного мікроскопу визначали морфологічну структуру нітрату крохмалю. Фазову структуру нітрату крохмалю в процесі осадження оцінювали методом ІЧ-спектроскопії за індексом кристалічності (п. 2.2.6).

Початковими параметрами в дослідженні були: модуль осадження (m_{oc}) (відношення маси осаджувача до маси розчину нітрату крохмалю в кислоті); модуль нітрування (m), що характеризує концентрацію нітрату крохмалю в розчині; температура осаджувача (t); частота обертання мішалки (n), що характеризує інтенсивність перемішування, та концентрація нітратної кислоти в

осаджувачі (C_{oc}) у разі використання для осадження нітрату крохмалю розчину нітратної кислоти.

2.2.3 Методика дослідження стабілізації нітрату крохмалю

Для дослідження процесу стабілізації нітрату крохмалю попередньо готували його зразки нітруванням крохмалю нітратнокислотним або нітратно-сульфатнокислотним середовищами за постійних режимів нітрування. У першому випадку нітрування проводили протягом 30 хвилин за модулю нітрування, що дорівнює 30, початковій температурі нітрувального середовища ($20 \pm 2^\circ\text{C}$), яке складалося з концентрованої (98%-ової) нітратної кислоти. Нітрат крохмалю одержували у вигляді розчину в нітратній кислоті. У другому крохмаль нітрували також 30 хвилин за початкової температури нітрувального середовища ($30 \pm 2^\circ\text{C}$), модулю нітрування 30, співвідношення кислот у нітрувальному середовищі $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3 = 3,0$ та вмісті води в ній 8-9%. Одержаний за цих умов нітрат крохмалю зберігав зернисту структуру початкового крохмалю. Вміст нітрогену в нітраті крохмалю в обох випадках знаходився в діапазоні 12,6-12,9%. Приготування нітрувальних середовищ, підготовку крохмалю та його нітрування здійснювали згідно з п. 2.2.1.

Стабілізацію нітрату крохмалю проводили за такими варіантами, що відрізнялися за організацією та режимами:

- промивання спочатку гарячою з температурою $90-95^\circ\text{C}$, потім холодною (кімнатної температури) водою;
- промивання гарячим (за температури $90-95^\circ\text{C}$) лужним розчином (0,1%-овий розчин соди), потім холодною (кімнатної температури) водою;
- кип'ятіння у воді в присутності слабкого (1-2%) водного розчину (кисла варка) та промивання холодною (кімнатної температури) водою;
- кип'ятіння у слабкому (0,05%) лужному розчині (лужна варка) та промивання холодною (кімнатної температури) водою;

– поєднання вищевказаних кислої та лужної варок, потім промивання холодною (кімнатної температури) водою.

У відповідних варіантах стабілізації гарячі промивки водою та лужними розчином проводили за температури 90-95°C, кислі та лужні варки за температур, що відповідають кипінню варильних середовищ. Варіаційними параметрами в цьому дослідженні були: тривалість гарячих промивок за постійного об'єму промивального середовища та об'єм цього середовища за постійного часу промивок; тривалість варок за постійного об'єму варильного середовища, причому у випадку поєднання кислої та лужної варок за зміни часу кислої варки, час лужної варки був постійним та дорівнював 1 годині, та навпаки. Промивання холодною водою нітрату крохмалю у всіх варіантах проводили протягом 10 хвилин, вода мала кімнатну температуру та її об'єм становив 1000 см³ / г крохмалю, який нітрується.

Після стабілізації нітрат крохмалю відфільтровували на паперовому фільтрі та сушили згідно п. 2.2.1. Висушений нітрат крохмалю піддавали випробуванням на хімічну стійкість, яку оцінювали за температурою початку його активного розкладання.

2.2.4 Методика визначення вмісту нітрогену в нітраті крохмалю

Вміст нітрогену в нітратах полісахаридів можна визначити різними методами [107-109]. Найбільш точним серед них вважають нітрометричний метод (метод Лунге) [107]. Він заснований на виділенні нітратної кислоти за розкладання нітрату целюлози сульфатною кислотою. Нітратна кислота, яка утворюється, взаємодіє з металічною ртуттю, відновлюється до оксиду нітрогену, об'єм якого пропорційний вмісту нітрогену в нітраті целюлози. Нині цей метод практично не використовується через необхідність працювати з великою кількістю ртуті, яка є дуже небезпечною.

Перспективними для визначення вмісту нітрогену в нітратах целюлози є фізичні (інструментальні) методи аналізу [108]. Серед них можна виділити

калориметричний метод, який нині є основним методом визначення вмісту нітрогену у промисловому виробництві нітратів целюлози. Він заснований на вимірюванні кількості теплоти згоряння з наступним розрахунком вмісту нітрогену за емпіричними залежностями. Іншим методом визначення вмісту нітрогену в нітратах целюлози є використання ІЧ-спектроскопії [108], який заснований на визначенні інтенсивності «чистих» смуг поглинання 1660 та 1280 cm^{-1} . Однак загальним недоліком цих методів є те, що вони є не прямими та потребують достатньо точного (хімічного) калібрувального методу визначення вмісту нітрогену.

До прямих методів аналізу поряд з нітрометричним можна віднести титрометричний з омиленням нітрату целюлози у присутності слабких розчинів лугів та феросульфатний. Однак перший з них важкий характеризується довгою тривалістю [109].

Через необхідність проведення великої кількості досліджень вмісту нітрогену в нітраті крохмалю був обраний простий та доступний феросульфатний метод [109]. Дослідження вмісту нітрогену в нітрату крохмалю за цим методом проводили наступним чином. Наважку сульфату двовалентного заліза масою 13,9 г, яку попередньо сушили до постійної маси, розчиняли у 10%-вому водному розчині сульфатної (одержували розбавленням 36,5%-вої акумуляторної кислоти ГОСТ 667-73) кислоти та доводили об'єм до 100 мл тим самим розчином кислоти. Використовували лише розчин свіжого приготування. Далі визначали титр розчину сульфату заліза. Для цього висушену за температури $\approx 120^\circ\text{C}$ до постійної маси наважку нітратнокислого калію (ХЧ) масою 0,12 г зважували з точністю до $\pm 0,0002$ г, поміщали в колбу та заливали 25 мл концентрованої 96% сульфатної кислоти. Колбу закривали пробкою та охолоджували до температури $< 3^\circ\text{C}$ і витримували до повного розчинення нітратнокислого калію.

Одержаний розчин титрували розчином сульфату заліза до зміни забарвлення із жовтуватого до жовтувато-рожевого (за додавання надлишкової краплі розчин набуває рожевого забарвлення). Титрування проводили за

постійного охолодження колби з титрувальним розчином у холодній воді з льодом, щоб температура не перевищила 3°C.

Титр розчину сульфата заліза визначали за формулою:

$$T = \frac{0,1386 \cdot M}{V}, \text{ (г / см}^3\text{)}$$

де 0,1386 – вміст нітрогену в одному грамі нітратнокислого калію;

M – маса нітратнокислого калію, г;

V – об'єм розчину сульфата заліза, витраченого на титрування розчину нітратнокислого калію, см³.

Для визначення вмісту нітрогену в нітраті крохмалю в конічну колбу об'ємом 250 см³ наливали 25 мл концентрованої (не менше 96%) сульфатної кислоти та охолоджували до температури <3°C. Наважку нітрату крохмалю, попередньо висушеного до постійної маси за температури <60°C, масою 0,12 г зважували з точністю до ±0,0002 г, завантажували в колбу з охолодженою кислотою та витримували до повного розчинення за постійного охолодження та перемішування.

Після повного розчинення нітрату крохмалю вміст колби титрували розчином сульфату заліза до зміни забарвлення на рожево-жовте. Титрування проводили за інтенсивного охолодження (t<3°C) та перемішування. Масову частку нітрогену в нітраті крохмалю визначали за формулою:

$$N = \frac{V \cdot T}{m} \cdot 100, \text{ де}$$

V – об'єм розчину сульфата заліза, витраченого на титрування розчину нітрату крохмалю, см³;

T – титр цього розчину, г / см³;

m – маса нітрату крохмалю.

За результати аналізу приймали середньоарифметичне значення між двома паралельними дослідями, розходження має не перевищувати 0,05%.

2.2.5 Методика визначення хімічної стійкості нітрату крохмалю

Аналіз літературних даних (розділ 1) показав, що визначення хімічної стійкості вибухових речовин власне зводиться до встановлення швидкості їх термічного розкладання за тієї чи іншої заданої температури. Ця швидкість може контролюватися різними методами, які умовно поділяють на візуально-індикаторні (поява бурих парів, зміна кольору лакмусового папірця та ін.) і засновані на вимірюванні певного параметру, який пов'язаний із розкладанням речовини (кількість оксидів нітрогену, що виділилася, тиск газоподібних продуктів, що утворилися та ін.) [110]. Як правило, кожен метод призначений для конкретної вибухової речовини. Наприклад, для визначення хімічної стійкості нітратів целюлози використовують метод Бергмана-Юнка, що заснований на кількісному визначенні оксидів нітрогену, що виділяються з наважки речовини під час її нагрівання до температури $132 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Стандарним методом визначення хімічної стійкості нітратів целюлози, що входять до складу порохів нині є манометричний метод, що заснований на нагріванні зразку в закритій камері з одночасним вимірюванням тиску газів, які виділяються. Для проведення такого аналізу створено вимірювально-обчислювальний комплекс «Вулкан».

Всі ці методи дозволяють оцінювати рівень безпеки під час зберігання та використання вибухових речовин за встановленими параметрами. Однак через довгу тривалість та складності аналізів їх застосування для оперативного контролю хімічної стійкості під час дослідження процесу стабілізації вибухових речовин ускладнено.

У цьому відношенні цікавим метод, що заснований на нагріванні зразку до температури, за якої відбувається вибухове перетворення, що самоприскорюється (температура спалаху). В роботі [106] цей метод було використано для визначення хімічної стійкості нітрату крохмалю. Аналіз автор проводив таким чином. Випробовуваний зразок нітрату крохмалю він поміщав у стандартні пробірки, які встановлював у термостат, попередньо нагрітий до 100°C . Далі температуру підвищував зі швидкістю 5°C за хвилину та фіксував температуру, за якої відбувався спалах зразку.

Вказаний метод було використано в цій роботі. Для цього використовували дериватографічну установку (диференційно-термічного та термогравіметричного аналізів) «Термоскан – 2» (рис. 2.2).

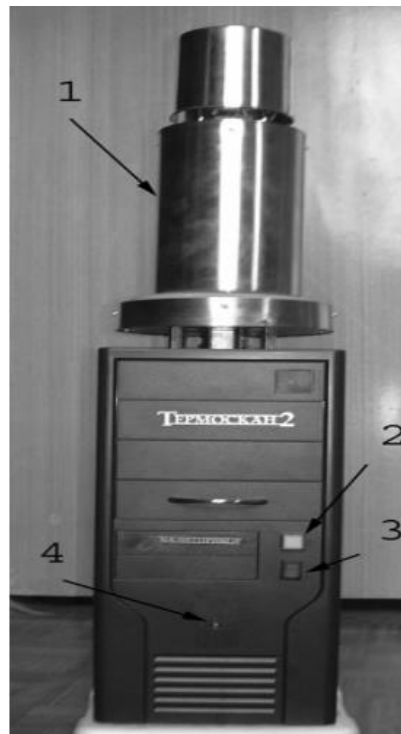


Рисунок 2.2. – Загальний вигляд дериватографічної установки: 1 – нагрівальний елемент; 2 – кнопка вмикання; 3 – тумблер переміщення нагрівального елемента; 4 – індикатор.

Робота установки заснована на вимірюванні різниці температур між досліджуваним зразком та еталоном (інертною речовиною) за допомогою диференційної термопари, а також вимірювання маси досліджуваного зразку під час зміни його температури із заданою швидкістю нагрівання. За наявності теплових ефектів у зразку його температура відрізняється від температури еталону, що реєструється приладом. Установка забезпечена програмою управління температурним режимом аналізу, збору даних та їх обробки. Результати аналізу наводились у вигляді термограм залежностей різниці температури (ΔT) між досліджуваним зразком та еталоном, а також втрати маси зразку (m) від температури нагрівання зразку (рис. 2.3.).

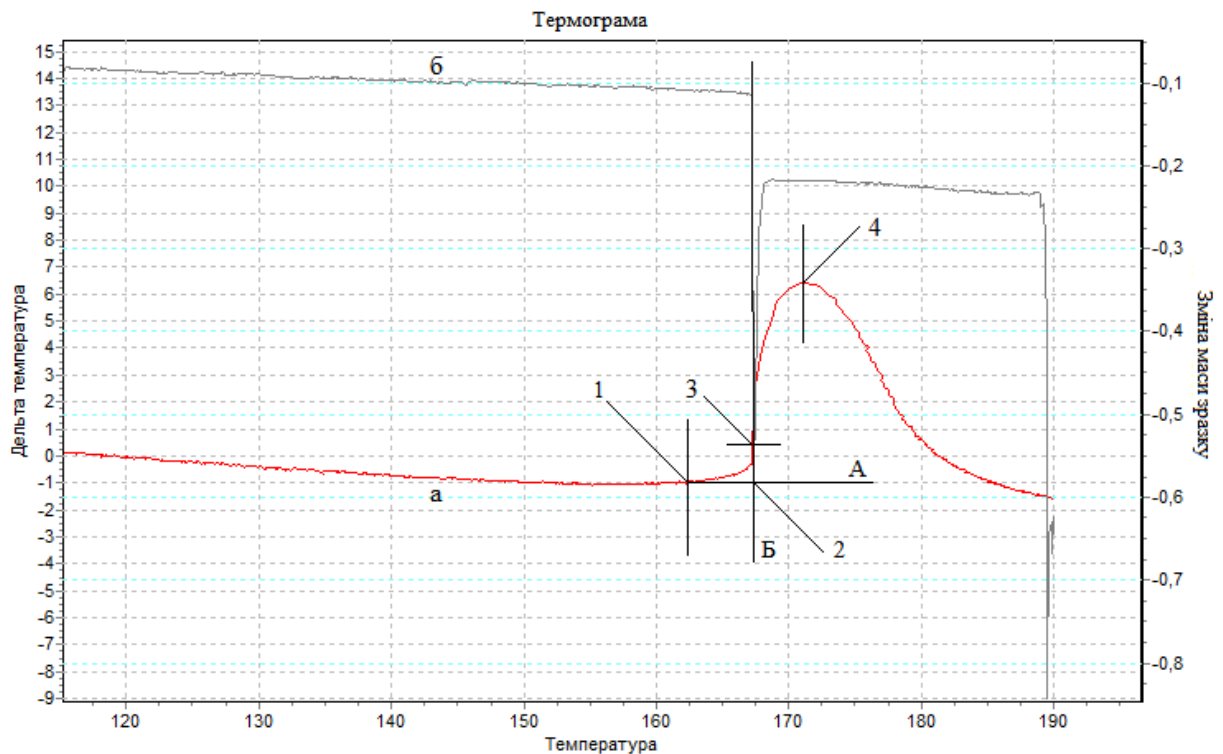


Рисунок 2.3 – Термограма нітрату крохмалю: а – лінія $\Delta T = f(T)$ (1 – точка початку екзотермічного ефекту; 2 – точка, що відповідає температурі початку активного розкладання; 3 – точка максимального значення швидкості тепловиділення; 4 – вибухове перетворення (спалах)); б – лінія $m = f(T)$.

Одержані термограми дозволяють визначити не тільки температури екзотермічного ефекту та температуру спалаху, але й температуру початку активного розкладання нітрату крохмалю, а також фіксувати різке падіння маси зразку під час його розкладання. В якості критерію оцінки хімічної стійкості нітрату крохмалю була прийнята температура початку його активного розкладання. Це пов'язано з тим, що ця температура в більшій мірі відображає чутливість вибухової речовини до теплового імпульсу без максимального екзотермічного ефекту реакції розкладання, що має місце під час спалаху. Значення температури початку активного розкладання нітрату крохмалю на термограмі визначали як температуру, яка відповідає точці перетину двох ліній (рис. 2.3): продовження ділянки лінії залежності $\Delta T = f(T)$ без тепловиділення (А) та дотичної (Б), проведеної через точку з максимальною швидкістю тепловиділення (точку 3) [111]. За цієї температури також фіксується різке падіння маси зразка (лінія залежності $m = f(T)$).

2.2.6 Методика визначення молекулярної та фазової структури нітрату крохмалю

Для визначення молекулярної та фазової структур нітрату крохмалю в цьому дослідженні використовували метод інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії. Цей метод заснований на взаємодії досліджуваної речовини з електромагнітним випромінюванням інфрачервоного інтервалу хвиль, яка виражається спектром смуг поглинання коливального руху груп атомів речовини. Його розвиток нині призвів до створення різновиду цього методу – ІЧ-Фур'є спектроскопії, що використовує інтерференцію хвиль вказаного випромінювання. Одержаний у такому випадку сигнал потрапляє на вхід комп'ютера, який здійснює Фур'є-перетворення інтерферограм в ІЧ-спектр.

Аналіз зразків нітрату крохмалю та початкового крохмалю проводили на ІЧ-Фур'є спектрометрі моделі Agilent Carry 630 FTIR (США) з приставкою порушеного повного внутрішнього відбиття (ППВВ) (рис. 2.4).



Рисунок 2.4. – Зовнішній вигляд ІЧ-Фур'є спектрометру моделі Agilent Carry 630 FTIR.

Застосування приставки ППВВ дозволило виключити спеціальну пробопідготовку зразків під час проведення аналізу. В цьому випадку під час

його проведення нітрат крохмалю поміщали на кристал приставки ППВВ, притискали мікропресом та знімали спектрограму, корекцію базової лінії якої здійснювали після кожного аналізу. Тривалість одного аналізу складала приблизно 2 хвилини. За допомогою алгоритмів вбудованого програмного забезпечення визначали інтенсивність смуг поглинання у необхідній області частот.

Молекулярний склад крохмалю та нітрату крохмалю визначали за допомогою характеристичних смуг поглинання відповідних функціональних груп, наявних в макромолекулах цих полімерів. Ідентифікацію функціональних груп здійснювали на основі літературних даних.

Фазову структуру нітрату крохмалю та початкового крохмалю оцінювали за індексом кристалічності, що визначається відношенням інтенсивностей смуг поглинання, які відповідають частоті 1047 см^{-1} для кристалічної та 1022 см^{-1} для аморфної фаз [112]. Смуга поглинання при 1022 см^{-1} використовується в якості внутрішнього стандарту, адже вона не залежить від кристалічності вказаних полімерів. Ці значення смуг поглинання є характерними для крохмалю з різних рослин [113-118] і, як показано в роботі [118], вони використовуються для похідних крохмалю, одержаних, як і нітрат крохмалю, у реакції заміщення (ацелювання, катіонування).

2.2.7 Методика оцінки рівня техногенного навантаження на оточуюче середовище

Оцінку рівня техногенного навантаження на оточуюче середовище, що створюється в процесі нітрування крохмалю, оцінювали за масою речовин забрудників, які після нітрування крохмалю, осадження та стабілізації нітрату крохмалю скидаються в оточуюче середовище у вигляді їх водних розчинів.

Ступінь заміщення нітрату крохмалю визначаємо за рівнянням:

$$n = \frac{162 \cdot N}{1400 - 45 \cdot N},$$

де N – вміст нітрогену в одержуваному нітраті крохмалю.

Визначаємо витрату моногідрату нітратної кислоти на нітрування крохмалю:

$$m_{\text{HNO}_3\text{рекц}} = \frac{n \cdot 63}{162} \text{ кг/кг крохмалю,}$$

де n – число нітратних груп, що замістили гідроксильні групи; 63 – молярна маса нітратної кислоти, кг/кмоль; 162 – молярна маса крохмалю, кг/кмоль.

Маса моногідрату нітратної кислоти, яка після осадження нітрату крохмалю скидається в оточуюче середовище:

$$m_{\text{HNO}_3\text{кінц}} = m_{\text{HNO}_3\text{поч}} - m_{\text{HNO}_3\text{рекц}} + m_{\text{HNO}_3\text{ос}} \text{ кг/кг крохмалю,}$$

де $m_{\text{HNO}_3\text{поч}}$ – маса моногідрату нітратної кислоти в нітрувальному середовищі; $m_{\text{HNO}_3\text{ос}}$ – маса моногідрату нітратної кислоти осаджувальному середовищі до осадження нітрату крохмалю.

$$m_{\text{HNO}_3\text{поч}} = m \cdot X_{\text{HNO}_3},$$

де m – маса нітрувального середовища, X_{HNO_3} – масова частка моногідрату нітратної кислоти в початковому нітрувальному середовищі.

У разі використання нітратно-сульфатнокислотної суміші для нітрування крохмалю застосовуємо наведені вище рівняння для розрахунку маси нітратної кислоти, що скидається в оточуюче середовище. Масу сульфатної кислоти, яка після осадження нітрату крохмалю потрапляє в оточуюче середовище визначаємо за формулою:

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4\text{поч}} = m \cdot X_{\text{H}_2\text{SO}_4},$$

де m – маса нітрувального середовища, $X_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ – масова частка моногідрату сульфатної кислоти в початковому нітрувальному середовищі.

Згідно літературних даних [1] для проведення кислої варки нітрату крохмалю, одержуваного нітратносульфатнокислотним способом, використовується водний розчин сульфатної кислоти з концентрацією 1-2% у кількості 200 кг/кг, а для одержуваного нітруванням однією нітратною кислотою – нітратну кислоту тієї ж концентрації та кількості. Маса моногідрату кислоти, яка потрапляє в оточуюче середовище після проведення кислої варки визначаємо за рівняннями:

- для нітратнокислотного способу:

$$m_{\text{HNO}_3\text{стаб}} = 200 \cdot c \text{ кг/кг крохмалю,}$$

c – концентрація нітратної кислоти у варильному середовищі.

- для нітратносульфатнокислотного способу:

$$m_{\text{HNO}_3\text{стаб}} = 200 \cdot c \cdot k \text{ кг/кг крохмалю,}$$

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4\text{стаб}} = 200 \cdot c \cdot k \text{ кг/кг крохмалю,}$$

c – концентрація кислоти у варильному середовищі, k – масова частка відповідної кислоти у суміші.

Масу карбонату кальцію, яка потрапляє після стабілізації (лужної варки) нітрату крохмалю. Для стабілізації використовується 0,1% водний розчин карбонату кальцію, тоді його маса, яка потрапляє в оточуюче середовище після проведення лужної варки (в перерахунку на суху масу) становить:

$$200 \cdot 0,001 = 0,2 \text{ кг/кг крохмалю.}$$

Загальна маса моногідрату нітратної кислоти, яка потрапляє в оточуюче середовище за нітрування 1 кг крохмалю:

$$\sum m_{\text{HNO}_3} = m_{\text{HNO}_3\text{кінц}} + m_{\text{HNO}_3\text{стаб}}$$

Загальна маса моногідрату нітратної кислоти, яка потрапляє в оточуюче середовище за нітрування 1 кг крохмалю:

$$\sum m_{\text{HNO}_3} = m_{\text{HNO}_3\text{кінц}} + m_{\text{HNO}_3\text{стаб}}.$$

Загальна маса води, яка використовується для нітрування 1 кг крохмалю:

$$\sum m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{Oос}} + m_{\text{H}_2\text{Oкисл}} + m_{\text{H}_2\text{Oміжстад кисл}} + m_{\text{H}_2\text{Oлужн}} + m_{\text{H}_2\text{Oміжстад лужн}} + m_{\text{H}_2\text{Oостат}},$$

де $m_{\text{H}_2\text{Oос}}$ – маса води, яка використовується для осадження нітрату крохмалю з нітрувального середовища;

$m_{\text{H}_2\text{Oкисл}}$ – маса води, яка використовується для кислої варки;

$m_{\text{H}_2\text{Oміжстад кисл}}$ – маса води, яка використовується для міжстадійної промивки після кислої варки;

$m_{\text{H}_2\text{Oкисл}}$ – маса води, яка використовується для лужної варки;

$m_{\text{H}_2\text{Oміжстад лужн}}$ – маса води, яка використовується для міжстадійної промивки після лужної варки;

$m_{\text{H}_2\text{Oостат}}$ – маса води, яка використовується для остаточної промивки нітрату крохмалю.

Висновки до розділу 2

1. На підставі аналізу проблем нітрування крохмалю нітрувальним середовищем на основі нітратної кислоти обґрунтовано вибір напрямку та визначені задачі дослідження.

2. Розроблено методики експериментального дослідження процесів:

- нітрування крохмалю;
- осадження нітрату крохмалю з розчину в нітратній кислоті;
- стабілізації нітрату крохмалю.

3. Розроблені та освоєні методики визначення характеристик нітрату крохмалю:

- вміст нітрогену в нітраті крохмалю феросульфатним методом;
- хімічної стійкості нітрату крохмалю дериватографічним методом (ДТА та ТГА);
- молекулярної та фазової структур методом ІЧ-Фур'є спектроскопії.

РОЗДІЛ 3

ЗАКОНОМІРНОСТІ НІТРУВАННЯ КРОХМАЛЮ НІТРУВАЛЬНИМ СЕРЕДОВИЩЕМ НА ОСНОВІ НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ

3.1 Нітрування крохмалю нітратною кислотою

Для створення ефективної технології виробництва нітрату крохмалю необхідно знати закономірності процесу нітрування крохмалю нітратною кислотою, в першу чергу залежності вмісту нітрогену (ступеню заміщення) та хімічного складу макромолекул одержуваного нітрату крохмалю від параметрів цього процесу. Метою цього дослідження є встановлення, на підставі експериментального дослідження, цих закономірностей.

Результати дослідження наведені у вигляді графіків залежностей вмісту нітрогену в одержаному нітраті крохмалю [119, 120], що характеризує ступінь його заміщення, та ІЧ спектрів [121], які визначають хімічний склад макромолекул крохмалю та нітрату крохмалю, від масової частки води в кислоті, що нітрує крохмаль; температури, модулю та часу нітрування.

3.1.1 Масова частка води в кислоті, яка нітрує крохмаль

Залежність вмісту нітрогену в нітраті крохмалю від масової частки води в нітратній кислоті показує (рис. 3.1), що зі збільшенням масової частки води в кислоті вміст нітрогену спочатку зростає, досягає максимального значення за масової частки води приблизно 2%, потім поступово знижується приблизно до 5,75% за масової частки води 30%.

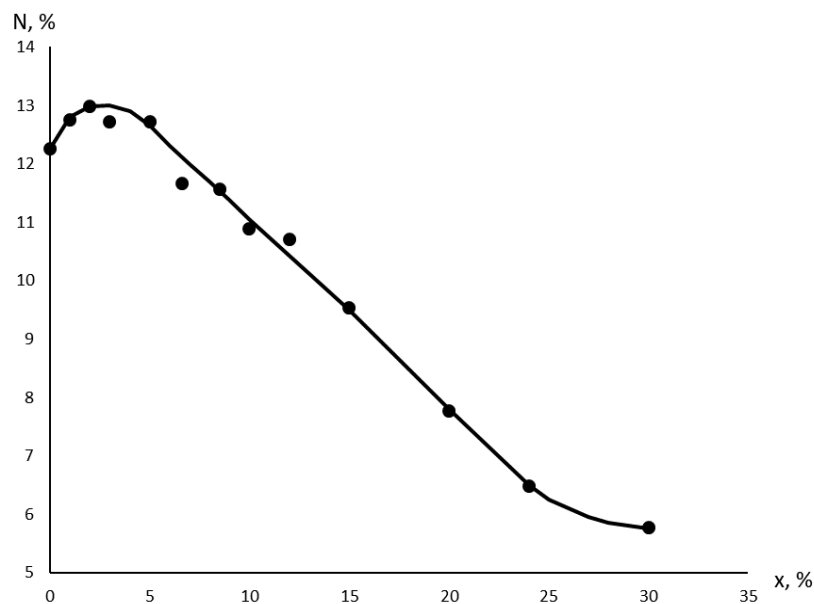


Рисунок 3.1. Залежність вмісту нітрогену в нітраті крохмалю від масової частки води у розчині кислоти, що нітрує крохмаль.

Якщо масова частка води перевищує 30%, нітрат крохмалю не утворюється. Про це свідчить, як встановлено в цих дослідях, розчинення осажденного продукту за умови промивання в гарячій воді температурою 90-95°C, що не характерне для нітрату крохмалю.

Слід зазначити, що початкове зростання вмісту нітрогену в нітраті крохмалю до максимального значення знаходиться в протиріччі з існуючим уявленням про основну роль катіону нітронію NO_2^+ за умови нітрування однією нітратною кислотою, як і у випадку нітрування нітратно-сульфатнокислотою сумішшю. Не зважаючи на те, що автори [122] обґрунтовують цей механізм, наприклад, у використанні до нітрування нітратною кислотою ароматичних сполук, початкове зростання вмісту нітрогену на наведеній залежності підтверджує нуклеофільний механізм нітрування крохмалю нітратною кислотою. Це виходить з того, що вміст катіону нітронію в безводній нітратній кислоті менше 1%, а в умовах додавання води він повністю відсутній [13].

Встановлену залежність вмісту нітрогену в нітраті крохмалю від вмісту води в нітратній кислоті, що нітрує, підтверджують ІЧ спектри зразків нітрату крохмалю у порівнянні з ІЧ спектром початкового крохмалю (рис. 3.2).

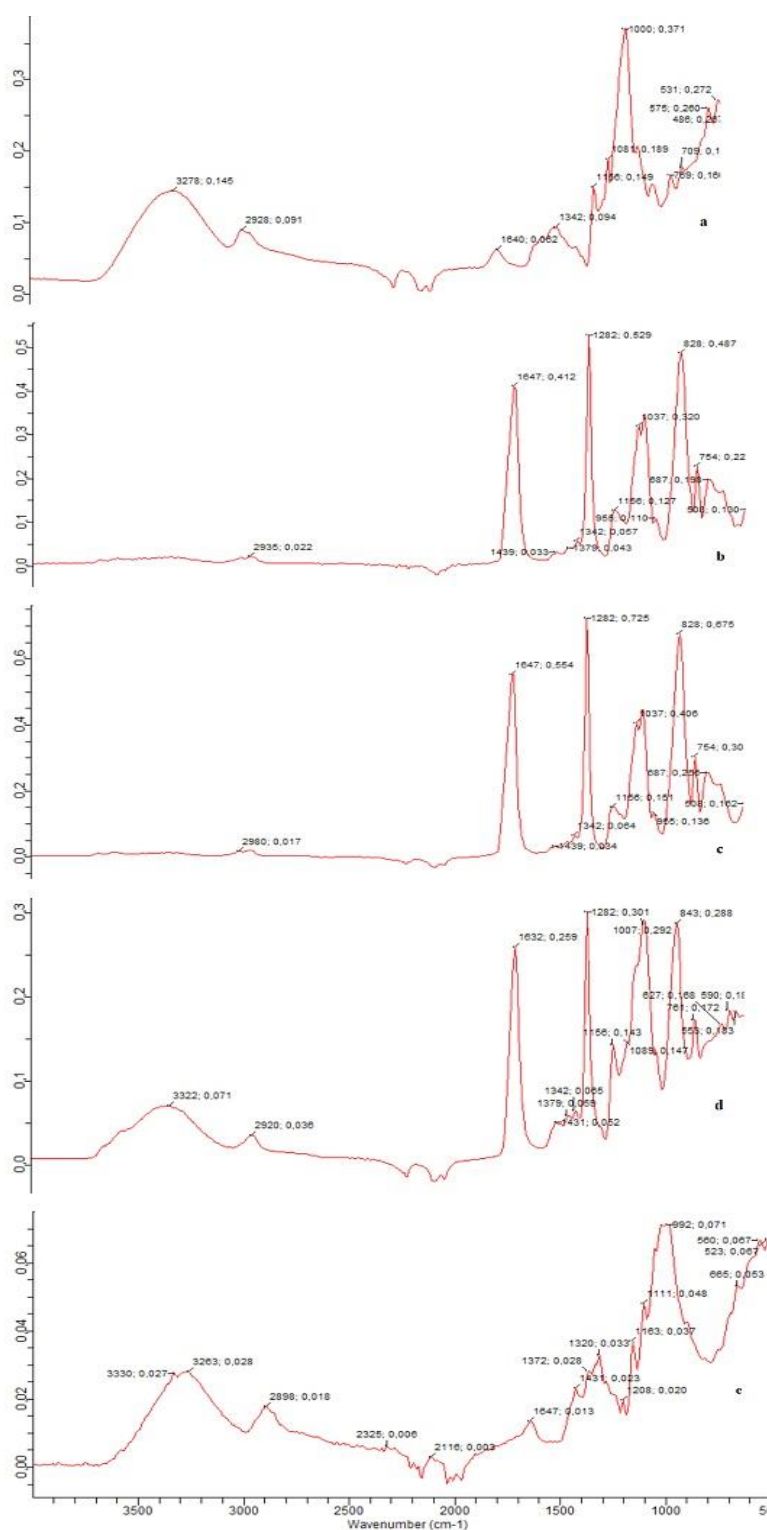


Рисунок 3.2. ІЧ спектри зразків крохмалю та нітрату крохмалю, одержаних за умови різного вмісту води в нітрувальному середовищі (а – крохмаль; b – 0%; c – 2%; d – 20%; e – 35%).

Спектр останнього (рис. 3.2а) за складом смуг поглинання відповідає відомим у літературі [123]. В ньому спостерігаються смуги поглинання валентних коливань гідроксильних груп в області високих частот в діапазоні

3650-3000 cm^{-1} , а також ряд смуг в низькочастотній області, що відносяться до коливань інших груп молекул, включаючи деякі типи коливань гідроксильних груп. В першу чергу до таких коливань відносяться смуги поглинання в діапазоні частот 1700-1500 cm^{-1} деформаційних коливань гідроксильних груп адсорбованої води, в діапазоні 1500-1200 cm^{-1} зі змішаною формою коливань зв'язків СН-ОН і в діапазоні 1200-900 cm^{-1} ряду смуг валентних коливань зв'язків С-О і С-С, що характерні для полісахаридів.

ІЧ спектр нітрату крохмалю, одержаного нітруванням крохмалю безводною нітратною кислотою (рис. 3.2b) характеризується майже повною відсутністю смуги поглинання валентних коливань гідроксильних груп в діапазоні частот 3650-3000 cm^{-1} в результаті їх заміщення нітратними групами та виникненням ряду нових смуг у низькочастотній області. Через відсутність відомостей в літературі про ІЧ спектри нітрату крохмалю для віднесення цих смуг поглинання в першому наближенні використовуємо аналогію з нітратами целюлози, одержаних з різних видів целюлози. Тоді інтенсивні смуги з максимумами інтенсивності при частотах 1647, 1282, 828 cm^{-1} , а також смуги меншої інтенсивності з максимумами інтенсивності при частотах 754 та 687 cm^{-1} на рисунку 3.2b відповідають коливанням нітратних груп [124, 125]. Це дозволяє ідентифікувати одержаний продукт як нітратнокислотний естер крохмалю. Смуги поглинання, що знаходяться в діапазоні частот 1200-900 cm^{-1} , більшою мірою зобов'язані валентним коливанням зв'язку С-О, що з'єднують піранозні цикли макромолекул, зв'язкам С-О в групах С-ONO₂ та деформаційним коливанням С-Н групи.

Збільшення вмісту води в кислоті, що нітрує, до 2%, що приблизно відповідає максимальному вмісту нітрогену в нітраті крохмалю (рис. 3.1), призводить до збільшення інтенсивності всіх вказаних смуг поглинання коливань нітратних груп (рис. 3.2c). За умови подальшого підвищення вмісту води інтенсивність цих смуг зменшується, а в діапазоні частот 3650-3000 cm^{-1} з'являється смуга поглинання, що відповідає коливанням гідроксильних груп (рис. 3.2d). При цьому всі смуги поглинання коливання нітратних груп, за

виключенням смуги з частотою 1282 cm^{-1} , дещо зміщені відносно положення, яке вони займали за максимального вмісту нітрогену в нітраті крохмалю.

За умови вмісту води в кислоті, що нітрує, 35% смуги поглинання, що відповідають нітратним групам відсутні (рис. 3.2e), а спектр за складом смуг поглинання стає близьким до спектру початкового крохмалю. В той же час інтенсивність смуг поглинання цього спектру значно менша, ніж у спектрі початкового крохмалю. Це дозволяє припустити, з урахуванням розчинення в гарячій воді температурою $90\text{-}95^\circ\text{C}$ продукту, одержаного нітруванням крохмалю нітратною кислотою, що містить більше 30% води, що в цьому випадку одержані продукти гідролізу крохмалю.

3.1.2 Температура нітрувального середовища

Температура нітрувального середовища відносно слабо впливає на вміст нітрогену в нітраті крохмалю (рис. 3.3).

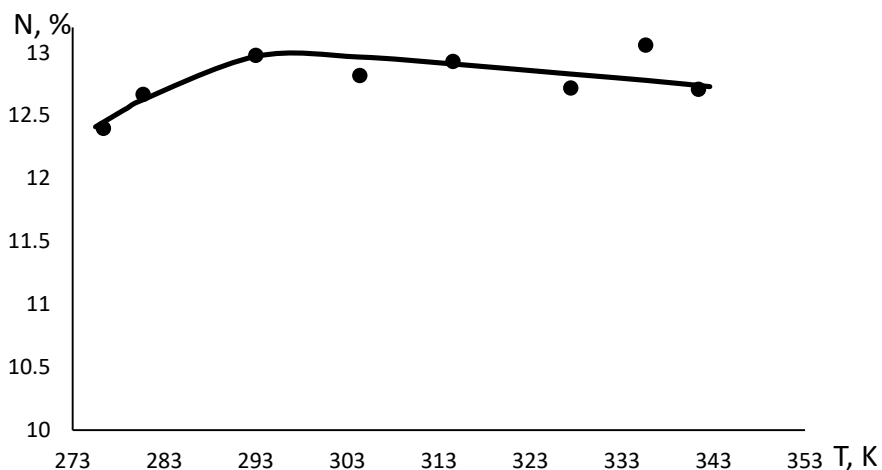


Рисунок 3.3. Залежність вмісту нітрогену в нітраті крохмалю від температури нітрувального середовища.

В діапазоні її змін від $276,6\text{K}$ ($3,4^\circ\text{C}$) до $341,6\text{K}$ ($68,4^\circ\text{C}$) вміст нітрогену змінюється в межах всього $0,6\%$, за таких умов спочатку підвищується, потім, за умови досягнення $293,2\text{K}$ (20°C), поступово знижується. Можна припустити, що зниження вмісту нітрогену в цьому випадку пов'язане з окисною дією нітратної кислоти за умови підвищення температури.

За температури нітрувального середовища вище 343,2К (70°C) продукти нітрування мають властивості, що відрізняються від нітрату крохмалю, одержаного за умови більш низьких температур. Наприклад вилитий у воду розчин, що утворився в процесі нітрування крохмалю за температури 353,2К (80°C), створює стійку дисперсну систему, тверда фаза якої осідає у вигляді пухких пластівців впродовж тривалого часу (≈ 24 год). За умови промивання гарячою водою з температурою 90-95°C такий осад повністю розчиняється. Використання для промивання води кімнатної температури призводить до його часткового розчинення. ІЧ спектр висушеного осаду, що залишився після такого часткового розчинення, включає достатньо інтенсивні смуги поглинання, що відповідають нітратним групам (рис. 3.4) і в цілому за складом смуг поглинання близький до ІЧ спектру нітрату крохмалю.

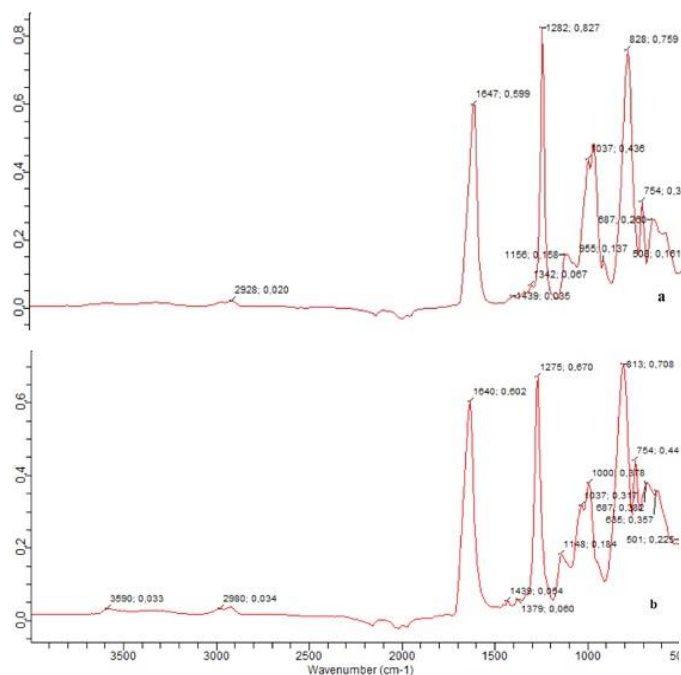


Рисунок 3.4. ІЧ спектри зразків: а – нітрат крохмалю (T=293,2К); б – нітрооксикрохмаль (T=353,2К).

Враховуючи нерозчинність нітрату крохмалю навіть у воді з температурою 90-95°C можна припустити, що в цьому випадку під час нітрування протікають побічні реакції окиснення крохмалю з подальшим нітруванням їх продуктів нітратною кислотою та утворенням нітрооксикрохмалю.

3.1.3. Модуль нітрування

Збільшення модулю нітрування призводить до зростання вмісту нітрогену в одержаному нітраті крохмалю (рис. 3.5), що пов'язано з однієї сторони зі збільшенням кількості нітратної кислоти, що припадає на одиницю маси крохмалю, з іншої – зменшенням розбавляючої дії води, що утворюється в результаті реакції.

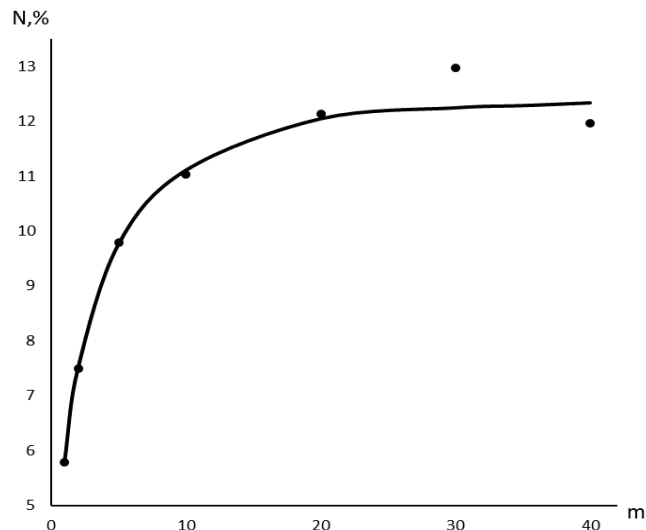


Рисунок 3.5. Залежність вмісту нітрогену в нітраті крохмалю від модулю нітрування.

Чим більше кислоти, що нітрує, по відношенню до крохмалю, що нітрується, тим менш чутлива вона до розбавляючої дії реакційної води, що має місце за великих значень модулю нітрування. У відповідності до представленої на рисунку 3.5 залежності для практичного одержання високоазотного нітрату крохмалю значення модулю нітрування повинно бути $m > 25$. Враховуючи збільшення обігу нітратної кислоти зі збільшенням модулю нітрування, його значення можна обмежити $m < 40$. Більші значення модулю нітрування дають мало приросту вмісту нітрогену в нітраті крохмалю.

3.1.4 Час нітрування

Зміна в часі вмісту нітрогену в нітраті крохмалю в процесі нітрування крохмалю характеризується інтенсивним його зростанням на початку процесу, потім нітрування уповільнюється і далі встановлюється практично на

постійному значенні. Для режиму нітрування: $x=2\%$; $T=293,2\text{K}$ (20°C); $m=30$ це значення приблизно відповідає 13% (рис. 3.6).

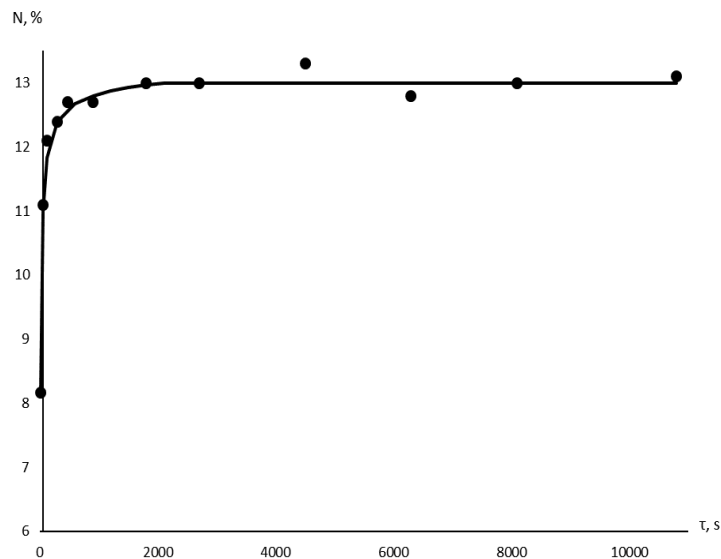


Рисунок 3.6. Залежність вмісту нітрогену в нітраті крохмалю від часу нітрування.

Експериментальна точка на кривій наведеної залежності за часу нітрування 60 с (1 хв) відповідає часу завантаження крохмалю в нітрувальне середовище. Одразу після завантаження суміш, що утворилася, виливали у воду та одержаний осад промивали за описаною вище методикою. Потім його фільтрували, сушили та аналізували на вміст нітрогену [126]. Достатньо високий вміст нітрогену (11,1%) вказує на те, що нітрування крохмалю проходить одразу під час контакту крохмалю з нітратною кислотою та протікає з великою швидкістю. Відносний вміст нітрогену, що досягається за 60 с, відповідає 85,5% від досягнутого в процесі нітрування значення. Скорочення часу завантаження крохмалю призводить до його комкування та агломерації навіть за умови інтенсивного перемішування, відповідно слід очікувати значного зниження вмісту нітрогену в одержаному за таких умов нітраті крохмалю. В той же час під час завантаження крохмалю протягом 20 с в умовах значної його агломерації, подальше висадження суміші дало достатньо високий вміст нітрогену, який дорівнює 8,16%.

Для пояснення високої швидкості нітрування на початковій стадії цього процесу було проведено дослід, результати якого наведені на рисунку 3.7.

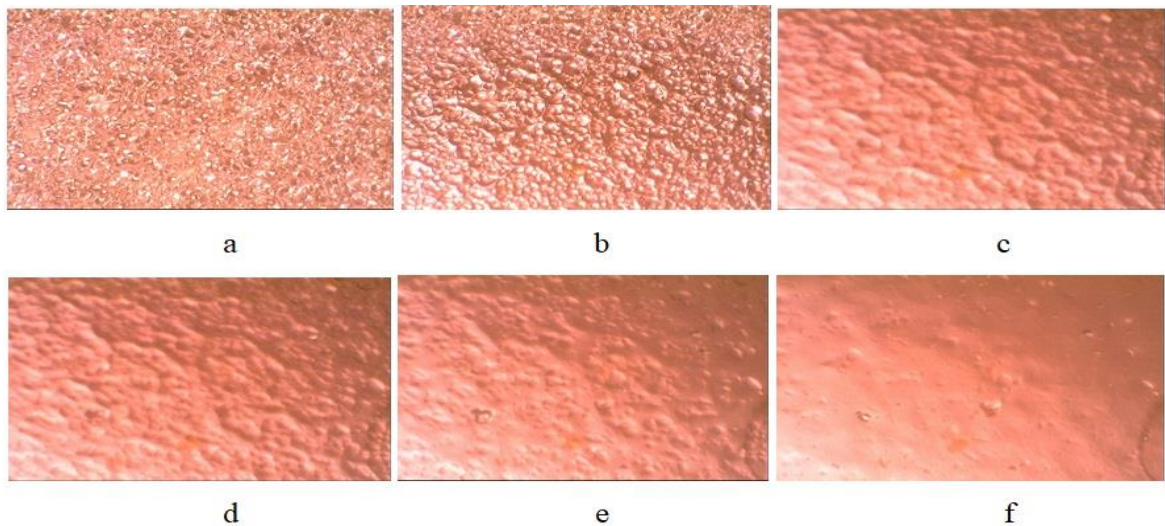


Рисунок 3.7. Мікроскопічний аналіз процесу нітрування крохмалю: а – початковий крохмаль; б – додавання нітратної кислоти; с – 1 с нітрування; d – 2 с нітрування; e – 3 с нітрування; f – 6 с нітрування.

Дослід полягав в наступному. На предметне скло мікроскопу поміщали зерна крохмалю (рис. 3.7а), на них з мікрошприця наносили декілька крапель 98%-вої нітратної кислоти (рис. 3.7б) і за допомогою відеокамери фіксували процес їх взаємодії в часі. Встановлено, що через 1 с зерна крохмалю починають втрачати свою форму та довкола них утворюється розчин крохмалю в нітратній кислоті (рис. 3.7с), через 2 с кількість розчину збільшується (рис. 3.7d), а через 3-6 с фіксується утворення пластифікованої маси (рис. 3.7е, f).

Таким чином для розчинення крохмалю в нітратній кислоті достатньо кількох секунд. Можна припустити, що початкова стадія нітрування крохмалю нітратною кислотою пов'язана з проникненням останньої в його аморфні області та їх швидке розчинення. В результаті швидкість процесу нітрування може наближатися до швидкості протікання реакції. За умови нітрування в ємності на цій стадії візуально спостерігаються набухлі та частково злиплі зерна крохмалю, кількість яких в процесі нітрування зменшується.

На останніх стадіях процес нітрування протікає зі значно меншою швидкістю, очевидно через повільну дифузію нітратної кислоти в кристалічні області крохмалю. Експериментальна точка на кривій залежності вмісту нітрогену від часу (рис. 3.6), що відповідає часу нітрування $0,9 \cdot 10^3$ с (15 хв), одержана вже в умовах візуально зафіксованого прозорого розчину, що свідчить

про утворення гомогенної системи. В цих умовах процес нітрування виходить майже на постійне значення вмісту нітрогену, що підтверджується ІЧ спектрами зразків нітрату крохмалю, одержуваного на цій стадії (рис. 3.8).

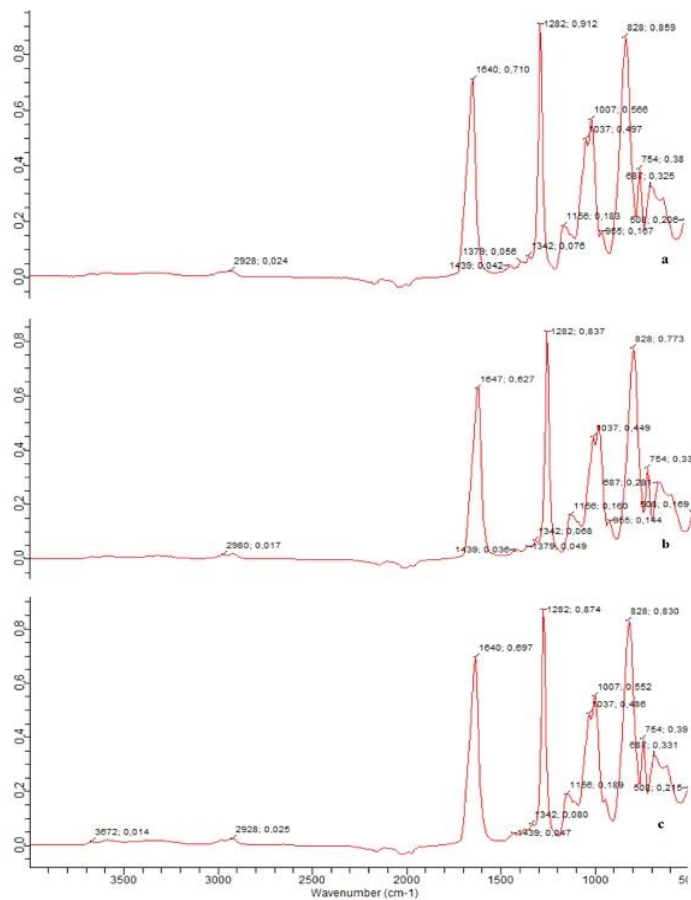


Рисунок 3.8. ІЧ спектри зразків нітрату крохмалю, одержаного за умови різного часу нітрування: а – $\tau = 1,8 \cdot 10^3$ с; б – $\tau = 10,8 \cdot 10^3$ с; с – $\tau = 86,4 \cdot 10^3$ с.

Інтенсивність полос поглинання коливань нітратних груп цих зразків знаходиться приблизно на одному рівні (з невеликою тенденцією до зменшення) за зміни часу нітрування від $1,8 \cdot 10^3$ с (30 хв) (рис. 3.8а) до $10,8 \cdot 10^3$ с (180 хв) (рис. 3.8б), а також за умови нітрування впродовж $86,4 \cdot 10^3$ с (24 год) (рис. 3.8с).

Аналогічний характер залежності вмісту нітрогену в нітраті крохмалю від часу спостерігається за інших режимів процесу нітрування.

3.2 Кінетика процесу нітрування крохмалю нітратною кислотою

Метою цієї роботи є експериментальне визначення кінетичних закономірностей нітрування крохмалю нітратною кислотою та одержання на їх основі емпіричних рівнянь, що описують кінетику цього процесу.

Залежності вмісту нітрогену в нітраті крохмалю від часу [127], що були одержані за різних режимів нітрування крохмалю, показують, що цей процес має дві яскраво виражені стадії, які відрізняються швидкістю протікання процесу (рис. 3.9)

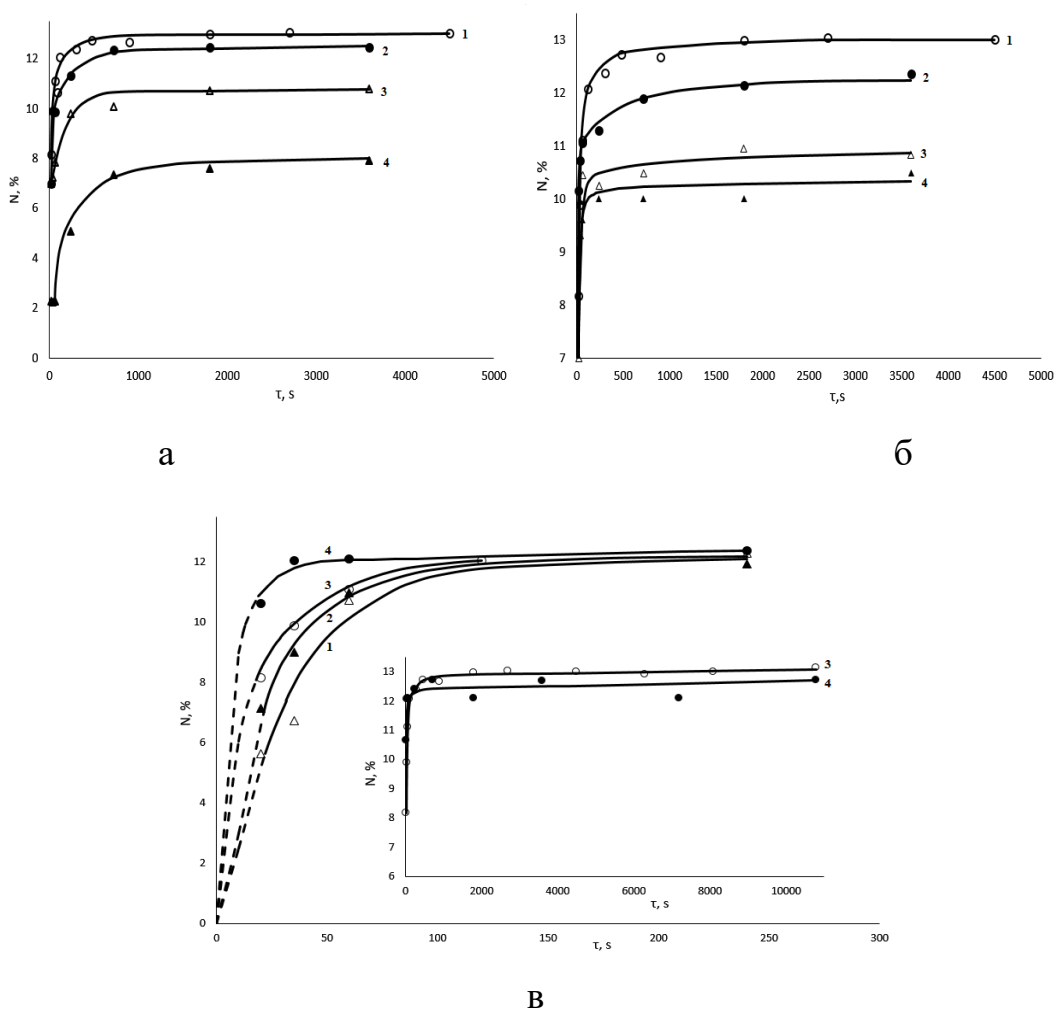


Рисунок 3.9. Вплив режимних параметрів на кінетику нітрування крохмалю: а – вміст води в кислоті, що нітрує (1 – $x = 2\%$; 2 – 3% ; 3 – 10% ; 4 – 20%); б – модулю нітрування (1 – $m = 30$; 2 – 20 ; 3 – 10 ; 4 – 5); в – температура кислоти, що нітрує (1 – $t = 2,5^\circ\text{C}$; 2 – $10,5^\circ\text{C}$; 3 – 20°C ; 4 – 50°C).

Під час першої швидкої стадії протягом десятків секунд нітрування досягається, як правило, більша частина нітрогену, накопичуваного протягом усього процесу. Друга стадія є дуже повільною, може протікати протягом

десять хвилин та годинами для накопичення частини нітрогену, що залишилася, вміст якого виходить майже на постійне значення. Представлення таких залежностей у логарифмічних координатах призводить до їх лінеаризації, при цьому виявляється злам прямих, що свідчить про перехід від першої до другої стадії (рис. 3.10). Деяке зростання вмісту нітрогену на другій стадії в цьому випадку дозволяє розглядати його зміну у фізичних координатах (рис. 3.9) в якості квазівстановленого.

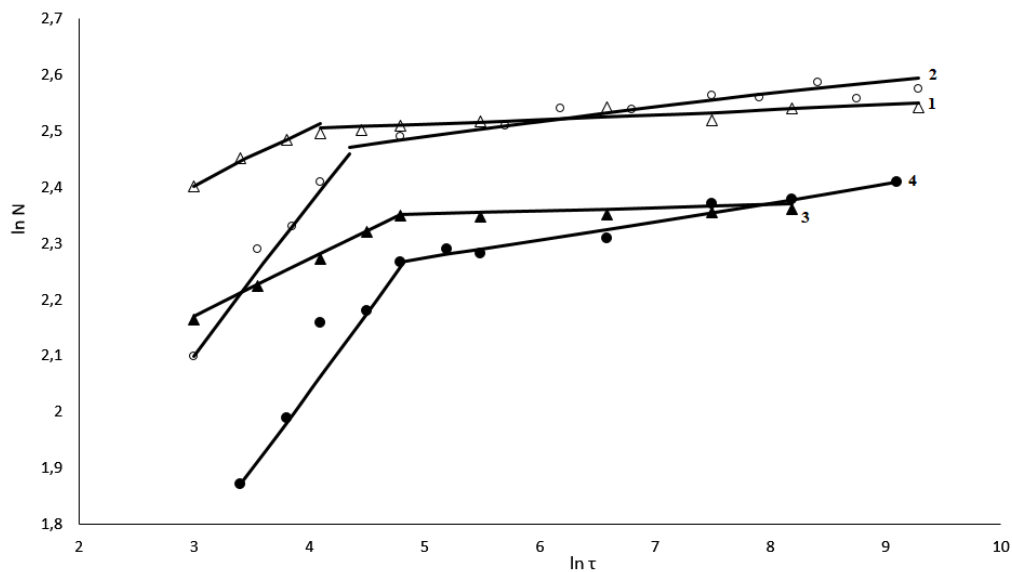


Рисунок 3.10. Кінетичні залежності для різних режимів нітрування крохмалю, що наведені в логарифмічних координатах: 1 – $x = 2\%$, $m = 30$, $t = 50^\circ\text{C}$; 2 – $x = 2\%$, $m = 30$, $t = 20^\circ\text{C}$; 3 – $x = 2\%$, $m = 10$, $t = 20^\circ\text{C}$; 4 – $x = 10\%$, $m = 30$, $t = 20^\circ\text{C}$.

Пояснити двостадійну закономірність процесу нітрування крохмалю можливо неоднорідністю структури його зерен, які включають аморфну та кристалічну області. Водночас необхідно враховувати, що концентрована нітратна кислота добре розчиняє як крохмаль, так і нітрат крохмалю, що утворюється. Можна припустити, що вже одразу під час контакту нітратної кислоти з поверхнею крохмальних зерен відбувається відщеплення атомів водню гідроксильних груп поверхневих макромолекул і утворення нітратних груп. Розчинення поверхневих аморфних областей полегшує доступ нітратної кислоти до гідроксильних груп макромолекул, що знаходяться в середині крохмальних зерен. Таким чином під час першої стадії нітрування крохмалю процеси його розчинення та нітрування протікають практично одночасно та, як

показують експериментальні дані, достатньо швидко. Низька швидкість процесу нітрування крохмалю на його другій стадії вочевидь пов'язана з повільною дифузією нітратної кислоти в кристалічні області крохмальних зерен. Оцінка часу розчинення крохмалю за утворенням прозорого розчину в процесі нітрування показує, що цей час залежить від параметрів процесу. Експериментально встановлено, що зі збільшенням вмісту води в кислоті, що нітрує, час розчинення крохмалю (τ_p) зростає, а з підвищенням температури кислоти зменшується (рис. 3.11).

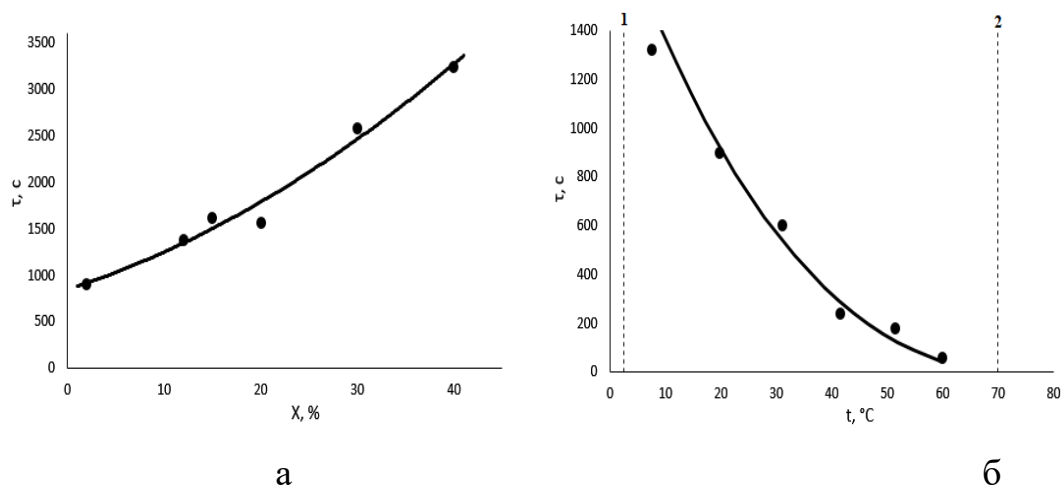


Рисунок 3.11. Залежності часу розчинення крохмалю під час його нітрування від вмісту води в кислоті, що нітрує (а), і температури кислоти (б): 1 – межа відсутності розчинення ($\approx 2,5^\circ\text{C}$); 2 – межа «миттєвого» розчинення ($\approx 70^\circ\text{C}$).

Зі співставлення кінетичних кривих нітрування крохмалю (рис. 3.9) та даних з його розчинення (рис. 3.11) впливає, що розчин стає повністю прозорим на другій стадії нітрування. Причому повільне накопичення нітрогену в нітраті крохмалю на цій стадії продовжується і після візуальної фіксації розчинення, про що свідчить нахил прямих, які відповідають їй, на рисунку 3.10. Це можна пояснити продовженням взаємодії нітратної кислоти з найбільш досконалими фрагментами кристалічних областей (кристалітів), що присутні в розчині, але через розмір та кількість вже не впливають на його прозорість. Таке явище має місце в застосуванні до розчинів інших полімерів [128]. Важкістю розчинення та нітрування вказаних кристалічних формувань можна пояснити проблему досягнення теоретичного ($N=14,14\%$) ступеня заміщення в нітраті крохмалю.

Аналіз впливу параметрів процесу нітрування крохмалю нітратною кислотою на його кінетику показав, що зі збільшенням вмісту води в кислоті швидкість нітрування падає та вміст нітрогену в нітраті крохмалю, що досягається на другій стадії зменшується (рис. 3.9а). Очевидно, що це пов'язано з втратою нітрувальної активності кислоти через її розбавлення. В меншому ступені на швидкість нітрування впливає модуль нітрування, але його збільшення призводить до підвищення вмісту нітрогену в нітраті крохмалю на другій стадії та за $m=30$ досягає приблизно 13% (рис. 3.9б), що пов'язано зі збільшенням кількості кислоти, що припадає на одиницю маси крохмалю, та зменшенням розбавляючої дії води, що утворюється в результаті реакції. Збільшення температури кислоти, що нітрує, призводить до зростання швидкості нітрування крохмалю на першій стадії, але вміст нітрогену в нітраті крохмалю на другій стадії дещо знижується (рис. 3.9в). В цілому температура відносно слабо впливає на кінетику процесу нітрування в досліджуваному діапазоні зміни параметрів процесу: зміна температури від 20°C до 50°C призводить до зміни вмісту нітрогену на другій стадії всього приблизно на 0,5% (відповідно з 13% до 12,5%) (рис. 3.9в).

Властивість кінетичних кривих нітрування крохмалю лінеаризуватися в логарифмічних координатах (рис. 3.10) свідчить про степеневу залежність вмісту нітрогену в нітраті крохмалю від часу та дозволяє виразити її у вигляді рівнянь:

для першої стадії

$$N = A_1 \tau^{a_1} \quad (1)$$

для другої стадії

$$N = A_2 \tau^{a_2}, \quad (2)$$

де коефіцієнти A_1 і A_2 , а також показники степені a_1 і a_2 встановлюються на основі експериментальних досліджень.

Прирівнявши праві частини цих рівнянь одержимо формулу для розрахунку часу (τ_k), за якого відбувається перехід від першої до другої стадії нітрування:

$$\tau_k = \exp \frac{\ln A_2 - \ln A_1}{a_1 - a_2}.$$

Проведені експериментальні дослідження показали, що вказані коефіцієнти та показники степені залежать від параметрів процесу нітрування. Для їх розрахунку в результаті обробки експериментальних даних одержані рівняння множинної регресії:

$$y_1 = -1,774 - 0,544 \cdot X_1 + 0,570 \cdot X_2 - 0,130 \cdot X_3;$$

$$y_2 = 0,801 - 0,304 \cdot X_1 + 0,0303 \cdot X_2 + 0,106 \cdot X_3;$$

$$y_3 = -1,094 + 0,145 \cdot X_1 - 0,499 \cdot X_2 + 0,442 \cdot X_3;$$

$$y_4 = -3,439 + 0,488 \cdot X_1 - 0,338 \cdot X_2 + 0,678 \cdot X_3;$$

де $X_1 = \ln x$; $X_2 = \ln t$; $X_3 = \ln m$.

Значення коефіцієнтів та показників степені в цьому випадку визначається із виразів:

$$A_1 = \exp y_1; A_2 = \exp y_2; a_1 = \exp y_3; a_2 = \exp y_4.$$

Зіставлення експериментальних залежностей вмісту нітрогену в нітраті крохмалю від часу нітрування крохмалю з кінетичними кривими, що розраховані за рівняннями (1) і (2), показало досить хорошу їх збіжність (рис. 3.12).

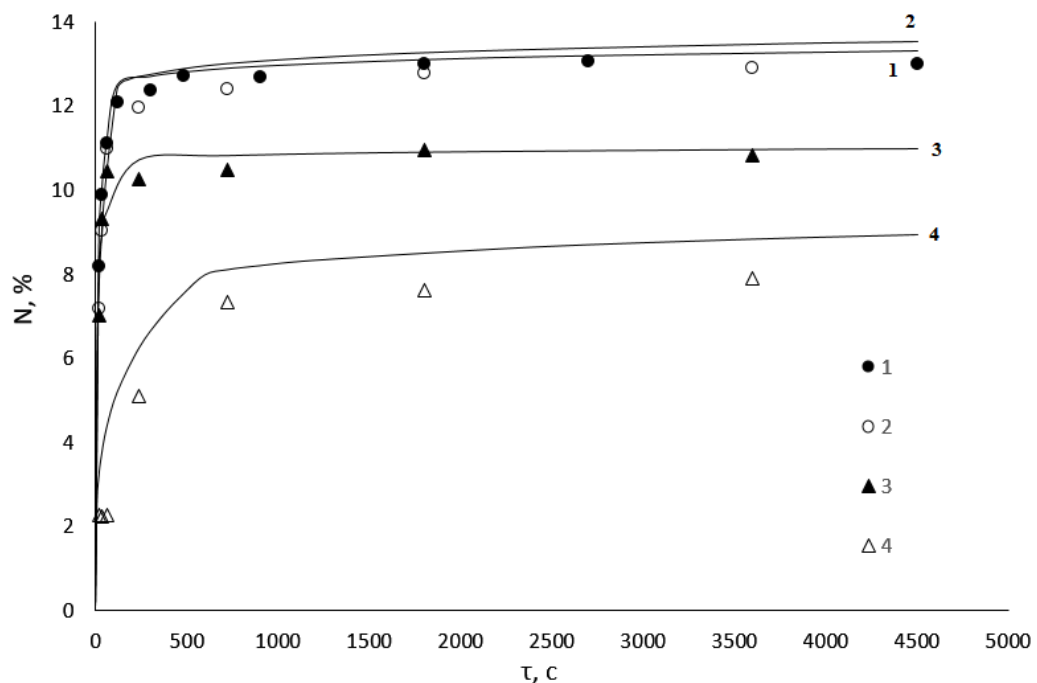


Рисунок 3.12. Розрахунок кінетичних залежностей для різних режимів нітрування крохмалю: 1 – $x = 2\%$, $m = 30$, $t = 20^\circ\text{C}$; 2 – $x = 2\%$, $m = 30$, $t = 10,5^\circ\text{C}$; 3 – $x = 20\%$, $m = 30$, $t = 20^\circ\text{C}$; 4 – $x = 2\%$, $m = 10$, $t = 20^\circ\text{C}$.

Зазначені рівняння застосовуються в такому діапазоні зміни параметрів процесу нітрування крохмалю: $2\% \leq x \leq 20\%$; $2,5^{\circ}\text{C} \leq t \leq 50^{\circ}\text{C}$; $5 \leq m \leq 40$; $2 \text{ c} \leq \tau \leq 10800 \text{ c}$.

Результати дослідження процесу нітрування крохмалю дозволяють обґрунтувати вибір раціональних режимів його одержання. Використання розробленої математичної моделі дає можливість проводити розрахунки вмісту нітрогену в нітраті крохмалю за заданих значеннях режимних параметрів процесу. Це дозволяє зменшити техногенний вплив на довкілля виробництва за рахунок зниження об'єму кислотних відходів та енерговитрат на їх переробку.

3.3 Нітрування крохмалю сумішшю нітратної та сульфатної кислот

Мета цього дослідження – встановити закономірності процесу нітрування крохмалю нітратно-сульфатнокислотою сумішшю для порівняння їх із закономірностями нітрування нітратною кислотою. Зважаючи на неоднозначність наведених у літературі даних, вони також не дозволяють обґрунтувати вибір складу нітрувального середовища та режимних параметрів процесу нітрування. Для досягнення цієї мети було встановлено вплив складу нітрувального середовища на вміст нітрогену в одержуваному нітраті крохмалю [129]; визначена залежність вмісту нітрогену в нітраті крохмалю від режимних параметрів процесу нітрування [130]; оцінена зміна структури крохмальних зерен в процесі нітрування.

3.3.1 Вплив складу нітрувального середовища на вміст нітрогену в нітраті крохмалю

Результати цього дослідження [131] показали, що зі збільшенням масового відношення сульфатної та нітратної кислот у нітрувальному середовищі (рис. 3.13) вміст нітрогену в нітраті крохмалю спочатку підвищується, досягає максимального значення за $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3 \approx 3$, потім знижується.

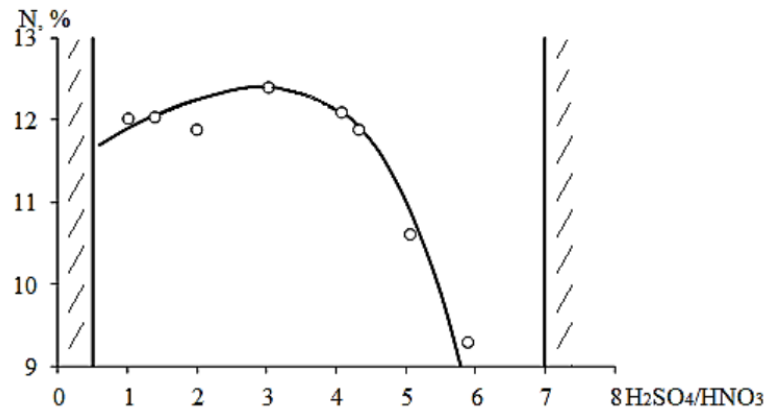


Рисунок 3.13. Залежність вмісту нітрогену в нітраті крохмалю від масового співвідношення кислот у нітрувальному середовищі.

Ця залежність отримана в умовах постійної початкової масової частки води в нітрувальному середовищі, а також постійних температурі нітрувального середовища, модулі нітрування та часу нітрування, рівних відповідно $C_{H_2O} = 4,3\%$, $t = 40^\circ\text{C}$, $m = 40$, $\tau = 3600$ с.

Встановлено, що особливістю залежності вмісту нітрогену в нітраті крохмалю від масового відношення кислот у нітрувальному середовищі, крім наявності максимуму, є також порушення процесу нітрування за значень $H_2SO_4/HNO_3 \leq 0,5$ та $H_2SO_4/HNO_3 \geq 7,0$.

У першому випадку спостерігалось злипання зерен крохмалю в один великий ком за недостатньої інтенсивності перемішування або утворення великих агломератів за інтенсивного перемішування, що ускладнювало доступ нітрувального середовища всередину зерен. Це явище пов'язано з тим, що нітратна кислота за досягнення певної концентрації в нітрувальному середовищі (у цих дослідях дорівнює 63%) розчиняє крохмаль. Спочатку розчинялися поверхневі шари зерен, що й призводило до їх злипання. Збільшення концентрації нітратної кислоти в нітрувальному середовищі прискорює просування зони розчинення (пластифікації) всередину зерен. Це підтверджується тим, що за відношення $H_2SO_4/HNO_3 = 0$ (наявна тільки нітратна кислота) крохмаль повністю розчинявся та процес нітрування протікав у гомогенному середовищі з утворенням розчину нітрату крохмалю. Виливання цього розчину у велику кількість води призводило до осадження нітрату

крохмалю у вигляді пухкої маси, вміст нітрогену в якій за таких самих параметрів процесу нітрування склав $12,15\% \pm 0,4\%$.

За значень $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3 \geq 7,0$ крохмаль також переходив у розчин, але без попереднього злипання частинок. Виливання отриманого розчину у велику кількість води не призводило до утворення осаду твердої фази. Такий характер взаємодії крохмалю з нітрувальним середовищем можна пояснити тим, що крохмаль у цьому випадку піддавався гідролітичній деструкції без нітрування. Оскільки гідроліз проходив у середовищі висококонцентрованих кислот в умовах нестачі води ($\approx 4,3\%$), ця реакція не доходила до кінця, а продукти, що утворилися, залишалися в розчині й під час введення у воду.

Очевидно, що гідроліз у процесі нітрування крохмалю протікає у всьому діапазоні зміни масового відношення кислот, але за малих значень цього відношення його швидкість менша за швидкість нітрування. Висока швидкість нітрування в цих умовах пов'язана з присутністю певної кількості сульфатної кислоти в нітрувальному середовищі, яка сприяє утворенню катіонів нітронію NO_2^+ в результаті її взаємодії із нітратною кислотою. Зі збільшенням кількості сульфатної кислоти в нітрувальному середовищі знижується відносний вміст у ньому нітратної кислоти та, відповідно, знижується концентрація катіону нітронію, а також, за аналогією з нітратами целюлози, підвищується швидкість гідролізу [71]. Таким чином, наявність максимуму на кривій залежності вмісту нітрогену в нітраті крохмалю від співвідношення кислот (рис. 3.13) можна пояснити різними швидкостями протікання двох основних реакцій: нітрування та кислотного гідролізу.

Залежність вмісту нітрогену в нітраті крохмалю від початкової масової частки води в нітрувальному середовищі також має екстремальний характер, максимум досягається за 8-10% води (рис. 3.14).

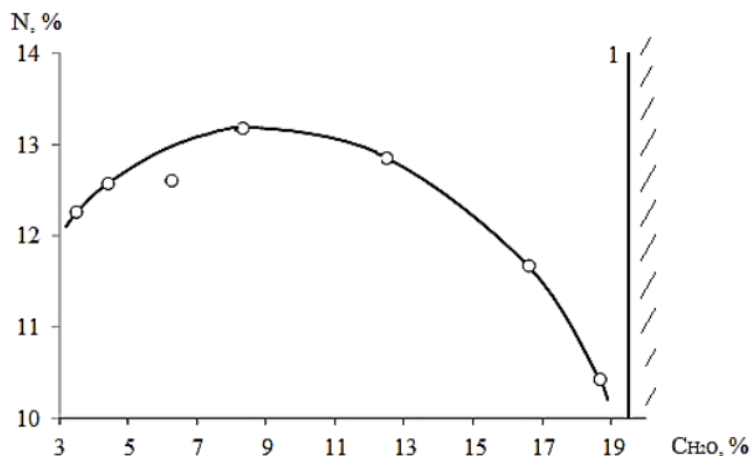


Рисунок 3.14. Залежність вмісту нітрогену в нітраті крохмалю від початкової масової частки води в нітрувальній середовищі.

За масової частки води в нітрувальній середовищі 20% через сильне розбавлення нітратної кислоти процес нітрування не проходить. Одержаний розчин під час осадження у воду не дає твердої фази, що дозволяє також висунути припущення про протікання гідролізу крохмалю в цих умовах з утворенням розчинних продуктів. Але цьому випадку гідроліз відрізняється від попереднього тим, що він протікає в умовах розведення кислотної суміші за постійного співвідношення кислот ($H_2SO_4/HNO_3 = 3,0$).

Наявність максимуму на кривій залежності, наведеної на рисунку 3.14, так само, як і в попередньому випадку, свідчить про конкурентне протікання реакцій нітрування та гідролізу. За низького вмісту води деяке збільшення її масової частки в нітрувальній середовищі полегшує дисоціацію нітратної кислоти та підвищує концентрацію катіонів нітронію. Це призводить до збільшення швидкості нітрування та підвищення вмісту нітрогену в нітраті крохмалю. Однак після досягнення критичного значення масової частки води в нітрувальній середовищі відбувається зниження концентрації катіонів нітронію в результаті розбавлення суміші. Відповідно швидкість нітрування зменшується та збільшується швидкість гідролізу – вміст нітрогену в нітраті крохмалю знижується.

3.3.2 Залежність вмісту нітрогену в нітраті крохмалю від режимних параметрів процесу нітрування

Це дослідження проводили за постійного складу нітрувального середовища, який відповідав співвідношенню кислот у суміші $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3 = 3,0$ та масовій частці води $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}} = 4,3\%$. Кожен режимний параметр змінювали за постійних значень решти.

Одержані експериментальні дані показали (рис. 3.15), що із збільшенням температури нітрувального середовища вміст нітрогену в нітраті крохмалю зростає, а після досягнення $t \approx 35\text{-}40^\circ\text{C}$ знижується.

Такий характер цієї залежності пояснюється збільшенням, із зростанням температури, швидкостей як основної реакції нітрування, так і подальших побічних реакцій (окислення, гідролізу, сульфування та ін). Збільшення швидкості побічних реакцій призводить до нецільової витрати компонентів нітрувального середовища та, відповідно, до зниження вмісту нітрогену в нітраті крохмалю. Побічні реакції які протікають під час нітруванні добре вивчені в застосуванні до нітратів целюлози та висвітлені в літературі, наприклад, [11, 71].

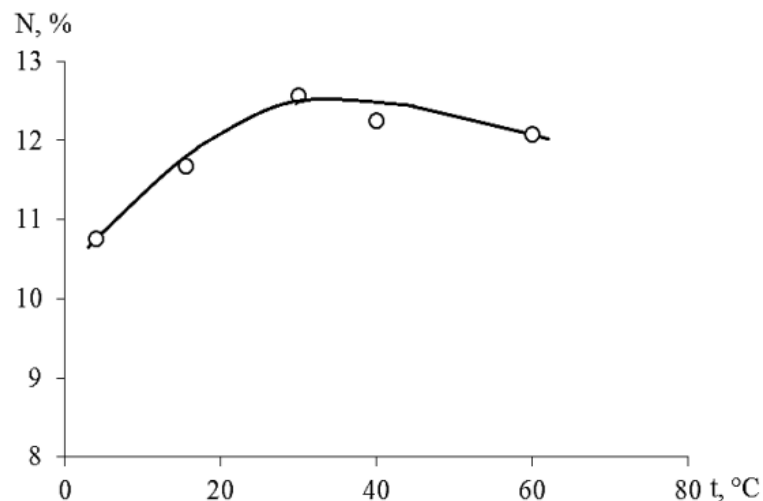


Рисунок 3.15. Залежність вмісту нітрогену в нітраті крохмалю від температури нітрувального середовища.

Тривалість нітрування впливає на вміст нітрогену в нітраті крохмалю таким чином: у початковий момент процес протікає швидко, потім уповільнюється. Протягом (перших) 5-6 хвилин в умовах проведення цих дослідів вміст нітрогену досягав 11%, протягом наступних 20–30 хвилин він

наближався до 13%, після чого подальше нітрування призводило до повільного падіння вмісту нітрогену (рис. 3.16).

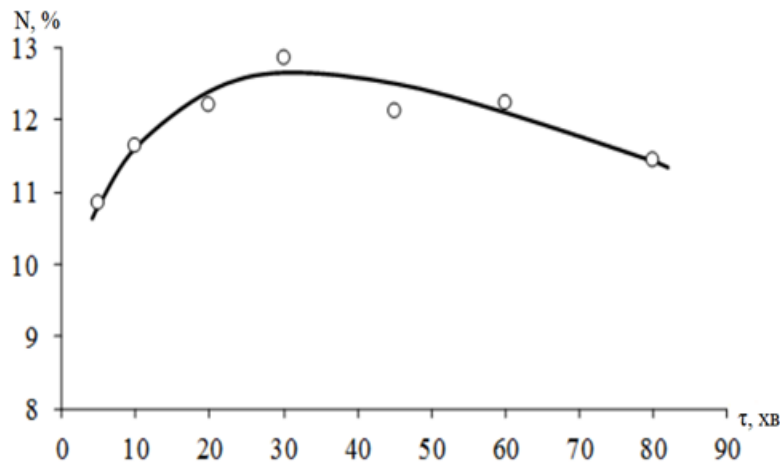


Рисунок 3.16. Залежність вмісту нітрогену в нітраті крохмалю від часу нітрування.

Залежність вмісту нітрогену від часу нітрування можна пояснити оборотністю реакції нітрування зі збільшенням у ній вмісту води, в результаті гідролізу нітрату крохмалю за його тривалого контакту з кислотною сумішшю. З отриманих даних випливає, що оптимальний час нітрування крохмалю становить 30-35 хвилин за модулю 40.

Зі збільшенням модулю нітрування вміст нітрогену в нітраті крохмалю спочатку зростає, в умовах проведених дослідів досягаючи приблизно 12,5%, потім, коли модуль стає рівним 30-40, починає падати (рис. 3.17).

Ця залежність пояснюється тим, що зі збільшенням модулю нітрування зростає кількість нітрувального середовища, в тому числі нітратної кислоти, що припадає на одиницю маси крохмалю, що нітрується. Це спочатку підвищує швидкість нітрування, але потім, за великої кількості кислотної суміші, починає проявлятися її окисна дія, а зростаюча кількість води, що надходить з кислотною сумішшю, посилює гідроліз нітрату крохмалю, що утворюється.

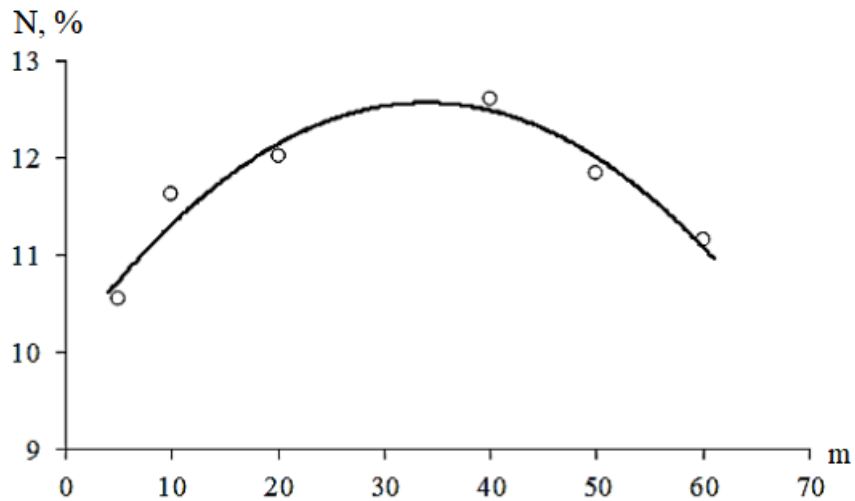


Рисунок 3.17. Залежність вмісту нітрогену в нітраті крохмалю від модулю нітрування.

3.3.3 Зміна структури крохмальних зерен під час нітрування

Мікроскопічний аналіз показав, що одержуваний в результаті нітрування нітрат крохмалю зберігає зернисту структуру початкового крохмалю, але змінюється стан поверхні зерен. Характер змін залежить від умов нітрування. Найбільший вплив на стан поверхні має співвідношення кислот у нітрувальному середовищі.

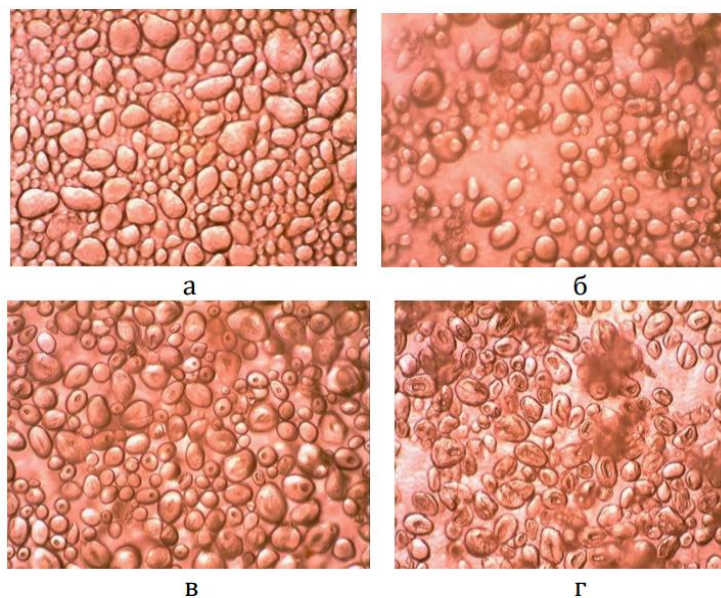


Рисунок 3.18. Залежність стану поверхні зерен нітрату крохмалю від складу нітрувального середовища. ($C_{H_2O} = 4,3\%$, $t = 40\text{ }^\circ\text{C}$, $m = 40$, $\tau = 1$ год): а – початковий крохмаль; б – нітрат крохмалю за $H_2SO_4/HNO_3 = 1,0$; ($C_{H_2SO_4} = 47,9$

‰); в – $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3 = 2,0$; ($\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 63,4 \%$); г – $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3 = 3,0$; ($\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 72,0 \%$).

На рис. 3.18 наведено зіставлення мікрофотографій зерен початкового крохмалю та нітрату крохмалю, одержаного за різних масових відношень кислот. Зерна початкового крохмалю мають гладку поверхню без істотних дефектів (рис. 3.18а). Зерна нітрату крохмалю, одержаного з використанням нітрувального середовища із співвідношенням $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3 = 1,0$, характеризуються появою на поверхні дефектів (рис. 3.18б), які зі збільшенням співвідношення до $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3 = 2,0$ у початковій суміші проявляються у вигляді чітких каверн (рис. 3.18в). Зі збільшенням співвідношення кислот до $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3 = 3,0$, поверхня зерен стає складчастою (зморшкуватою), з вм'ятинами (рис. 3.18г). Подальше збільшення цього відношення не призводить до суттєвої зміни поверхні зерен нітрату крохмалю, але за наближення до $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3 = 7,0$ вказані дефекти поверхні виявляються меншою мірою, що пов'язано зі зміною нітрувальної здатності суміші. Отримані дані дозволяють зробити висновок про визначальну роль сульфатної кислоти у формуванні поверхні зерен під час нітрування. За аналогією з клейстеризацією крохмалю в гарячій воді (за температури, яка перевищує 60°) [51], можна припустити такий механізм цього процесу.

Висококонцентрована сульфатна кислота є хорошим розчинником нітрату крохмалю та носієм катіону нітронію. У результаті її першочергового проникнення в аморфні області зерен крохмалю, вміст амілози в яких більше, ніж у кристалічних, відбувається нітрування амілози, потім розчинення та екстрагування нітрату амілози в нітрувальне середовище. За цих умов амілопектин, що знаходиться в кристалічних областях, нітрується повільніше та залишається в нерозчиненому стані. Його шари, розташовані ближче до поверхні зерен, утворюють поверхневу оболонку, під якою розташовані порожнини, що виникли після видалення нітрату амілози. Втрата стійкості оболонки зерна над цими порожнинами призводить до формування каверн та інших дефектів поверхні. Таким чином, зміна стану поверхні зерен нітрату крохмалю є

наслідком зміни їх внутрішньої структури, яка визначає такі важливі для вибухової речовини характеристики, як пористість та щільність. Для підтвердження запропонованого механізму зміни структури зерен крохмалю під час нітрування, необхідно пряме визначення їх внутрішньої структури. Очевидно, що присутність нітрату амілози в нітрувальному середовищі після нітрування слід враховувати під час його регенерації.

Висновки до розділу 3

1. Процес нітрування крохмалю нітратною кислотою протікає одночасно з його розчиненням і включає дві стадії: швидку, пов'язану з розчиненням аморфних областей крохмальних зерен, та повільну – з розчиненням кристалічних областей. Вміст нітрогену в одержуваному нітраті крохмалю на другій стадії набуває близького до постійного значення через неповне розчинення найбільш досконалих фрагментів кристалічних областей (кристалітів).

2. Найбільший вплив на вміст нітрогену в нітраті крохмалю, одержуваному нітруванням крохмалю нітратною кислотою, має вміст води в кислоті, що нітрує, причому зі збільшенням вмісту води від 0 до 2% вміст нітрогену в нітраті крохмалю зростає, що дозволяє за умови відсутності катіонів нітронію прийняти нуклеофільний механізм нітрування. Подальше збільшення вмісту води веде до зменшення вмісту нітрогену в нітраті крохмалю, що пов'язано з розведенням кислоти, що нітрує крохмаль. За вмісту води більше 30% нітрування крохмалю припиняється через превалювання гідролітичних процесів.

3. На підставі обробки експериментальних даних одержана емпірична математична модель кінетики процесу нітрування крохмалю нітратною кислотою, яка дозволяє, задаючи значення параметрів процесу нітрування, проводити розрахунки вмісту нітрогену в нітраті крохмалю та відповідно обґрунтувати вибір раціональних режимів його одержання. Це зменшує

техногенний вплив на довкілля виробництва нітрату крохмалю за рахунок зниження об'єму кислотних відходів та енерговитрат на їх переробку.

4. Залежності вмісту нітрогену в нітраті крохмалю, одержуваного з використанням нітратно-сульфатнокислотної суміші, від її складу та режимних параметрів процесу нітрування, на відміну від нітрування крохмалю однією нітратною кислотою, проходять через максимуми за масового співвідношення кислот у нітрувальній суміші $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3 \approx 3$, початкової масової частки води у суміші 8-10%, значення її початкової температури 35-40°C, часу нітрування 30-35 хвилин і модуля нітрування 30-40.

5. Нітрат крохмалю, одержуваний з використанням нітратно-сульфатнокислотної суміші, зберігає зернисту структуру початкового крохмалю, але на поверхні зерен у процесі нітрування, внаслідок зміни їх внутрішньої структури через розчинення нітрату амілози сульфатною кислотою, утворюються характерні дефекти, що очевидно впливає на такі важливі для вибухової речовини характеристики, як пористість і густина.

РОЗДІЛ 4

ОСАДЖЕННЯ НІТРАТУ КРОХМАЛЮ З РОЗЧИНІВ НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ ТА ЙОГО СТАБІЛІЗАЦІЯ

4.1 Осадження нітрату крохмалю з розчинів нітратної кислоти

Як вже зазначалося вище під час нітрування крохмалю однією нітратною кислотою відбувається розчинення крохмалю, а нітрат крохмалю утворюється у вигляді розчину в цій кислоті. Згідно наявних літературних даних нітрат крохмалю виділяють з розчину в нітратній кислоті шляхом осадження в осаджувальному середовищі, як правило воді, з утворенням пухкого осаду [1]. Однак відомості щодо впливу режиму осадження на його морфологічну структуру відсутні. Також у літературі відсутні дані щодо формування фазової структури нітрату крохмалю.

Метою цього дослідження є встановлення закономірностей процесу осадження нітрату крохмалю з розчинів, що утворюються під час нітрування крохмалю нітратною кислотою, які пов'язані з формуванням його морфологічної та фазової структур.

4.1.1. Закономірності процесу осадження та формування морфологічної структури нітрату крохмалю

Візуальні спостереження, відео- та фотозйомка процесу осадження нітрату крохмалю з розчину в нітратній кислоті ($m = 30$; $m_{ос} = 33$; $t = 20^{\circ}\text{C}$), а також стану нітрату крохмалю на наступних стадіях його одержання (рис. 4.1) показали, що під час завантаження розчину в осаджувальну воду без її перемішування, він розпадається з утворенням факелу дисперсної фази нітрату крохмалю (рис. 4.1а).

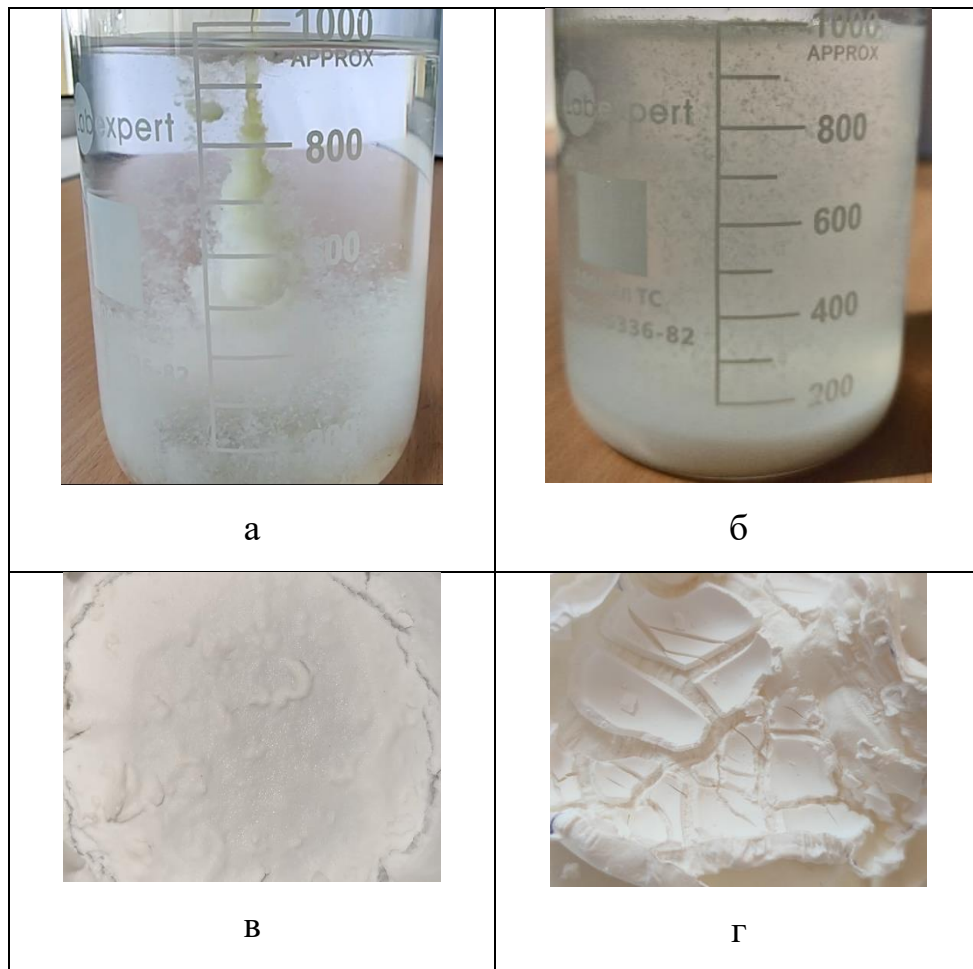


Рисунок 4.1 – Розвиток процесу осадження та стан нітрату крохмалю на різних стадіях його одержання: а) завантаження розчину без перемішування; б) седиментація часток нітрату крохмалю та утворення осаду; в) відфільтрований осад; г) висушений осад.

Частинки нітрату крохмалю, що виходять із факелу, швидко розподіляються в об'ємі осаджувальної води, напевно, під дією конвективних потоків, що виникають у ній під час локального нагрівання через гідратацію нітратної кислоти. В результаті достатньо швидко утворюється дисперсна система, що складається з осаджувальної води з нітратною кислотою та зважених у ній часток нітрату крохмалю. В тому випадку, коли завантаження розчину здійснюється в умовах перемішування осаджувальної води за допомогою мішалки, струмінь розчину руйнується одразу під час входу в осаджувальну воду з утворенням дисперсної фази нітрату крохмалю, яка розподіляється у воді під дією інтенсивних потоків, що створюються мішалкою.

В обох випадках з часом відбувається седиментація часток нітрату крохмалю з утворенням на дні ємності гелеподібного осаду (рис. 4.1б).

На стадії фільтрування цей осад ущільнюється (рис. 4.1в), а після сушки має вигляд лусок, що утворюються в наслідок його розтріскування під дією внутрішніх напруг (рис. 4.1г). Аналогічне явище спостерігається під час сушки поверхні глинистих ґрунтів у природних умовах, що мають колоїдну структуру [132]. Луски нітрату крохмалю на зламі характеризуються значною пористістю, а за натискання легко руйнуються на частки неправильної форми.

Дані, одержані на основі швидкісної зйомки, демонструють, що фазовий розпад розчину під час осадження нітрату крохмалю відбувається з великою швидкістю та одразу за контакту струменю розчину з водою (рис. 4.2).

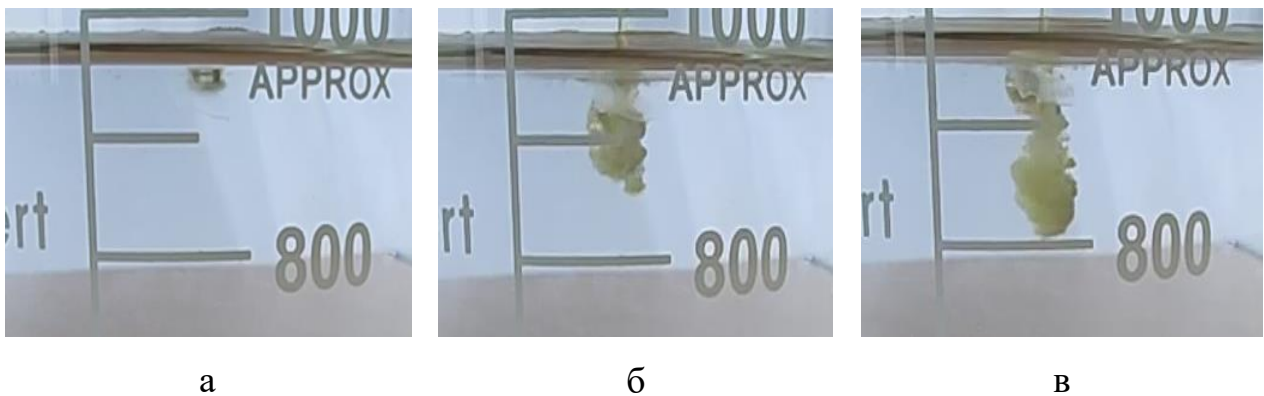


Рисунок 4.2 – Розвиток процесу осадження нітрату крохмалю ($m_{oc} = 33$; $t = 20^{\circ}\text{C}$; $n = 0$ об/хв; $m = 30$) у часі: а) $\tau = 8$ мс; б) $\tau = 100$ мс; в) $\tau = 160$ мс.

Вже в початковий момент входу струменю розчину у воду на її передній поверхні утворюється хмара дисперсної фази нітрату крохмалю (рис. 4.2а), яка швидко зростає (рис. 4.2б), а через 160 мс формується вищезазначений факел дисперсної фази (рис. 4.2в).

Велика швидкість фазового розпаду розчину нітрату крохмалю в нітратній кислоті під час його осадження у воді дозволяє припустити, що він відбувається за спінодальним механізмом [133]. Це дає можливість виходити з наступних фізичних уявлень про такий процес осадження.

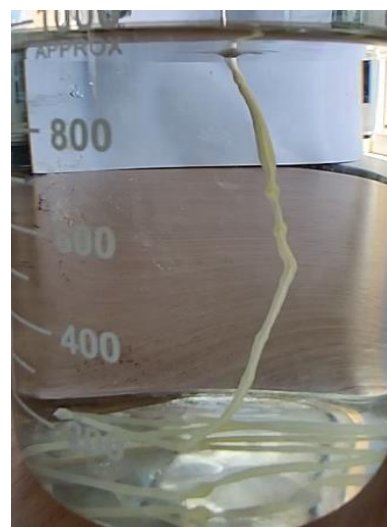
Контакт розчину з осаджувальною водою супроводжується інтенсивною дифузією нітратної кислоти з розчину у воду. У результаті концентрація нітрату крохмалю в розчині швидко зростає та розчин переходить у перенасичений стан,

який на фазовій діаграмі відповідає області в середині спінодалі. Такий стан є нестійким до флуктуацій будь-якої з його характеристик і розчин нітрату крохмалю, що контактує з водою, у всьому своєму об'ємі, спонтанно, без утворення зародків, розпадається на дві фази: полімерну (нітрат крохмалю з невеликим вмістом нітратної кислоти) та низькомолекулярну (суміш осаджувальної води з нітратною кислотою за практичної відсутності нітрату крохмалю). Первинна структура полімерної фази, що виділяється, являє собою агрегати макромолекул, очевидно колоїдних розмірів, які укрупнюються в результаті коагуляції з утворенням вищезазначеної дисперсної фази (рис. 4.1а).

Зміна таких режимних параметрів процесу осадження, як модуль нітрування (концентрація нітрату крохмалю в розчині) та температура осаджувальної води, значно впливають на характер його протікання та стан осаджуваного нітрату крохмалю. Так зі зниженням модулю нітрування (збільшенням концентрації нітрату крохмалю в розчині) струмінь розчину не руйнується та факел дисперсної фази не утворюється (рис. 4.3), що пов'язано з високою в'язкістю розчину.



а



б

Рисунок 4.3 – Вплив модулю нітрування (концентрації розчину) на характер процесу осадження нітрату крохмалю: а) $m = 10$; б) $m = 5$.

За $m = 10$ в'язкий звивистий струмінь стікає на дно ємності, утворюючи осад у вигляді гелю (рис. 4.3а), а за зниження модулю нітрування до $m = 5$ струмінь перетворюється в майже в гелеподібний стрижень, що складається на

дні ємності (рис. 4.3б). В багатьох випадках у середині такого стрижня утворюється канал майже круглої форми, що виникає очевидно, в результаті надлишкового тиску парів нітратної кислоти в середині стрижня, що формується. Структура стінок висушеного стрижня пориста, але більш міцна порівняно з попередніми лусками. Для їх руйнування необхідні більші зусилля.

Дані про вплив температури осаджувальної води на протікання процесу осадження та стан осадженого нітрату крохмалю показали, що за підвищеної температури його осадження відбувається одразу після контакту розчину з поверхнею води (рис. 4.4).



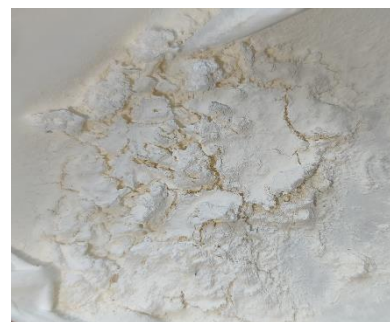
а



б



в



г

Рисунок 4.4 – Вплив температури осаджувальної води на характер процесу осадження нітрату крохмалю: а) завантаження розчину за $t = 60^{\circ}\text{C}$; б)

завантаження розчину за $t = 82^{\circ}\text{C}$; в) відфільтрований осад, одержаний за $t = 82^{\circ}\text{C}$; г) осад, одержаний за $t = 82^{\circ}\text{C}$, після сушки.

За температури 60°C струмінь розчину руйнується під час входу в поверхневі шари осаджувальної води з утворенням дисперсної фази у вигляді великих пластівців (рис. 4.4а), які одразу опускаються широким фронтом на дно ємності. Підвищення температури осаджувальної води до 82°C призводить до того, що розчин, закипаючи, розподіляється за її вільною поверхнею (рис. 4.4б). За цих умов відбувається активне розкладання нітратної кислоти. У воду входить дисперсна фаза, яка вже утворилася на поверхні. Її відфільтрований осад також представляє собою гелеподібну масу (рис. 4.4в), яка після сушки утворює більш пухкі луски (рис. 4.4г), ніж за нормальної температури осаджувальної води ($t = 20^{\circ}\text{C}$), що легко руйнуються.

Такі параметри процесу осадження як модуль осадження та концентрація нітратної кислоти в осаджувальному середовищі практично не впливають на морфологічну структуру одержуваного нітрату крохмалю і процес осадження протікає як у великому об'ємі води за нормальної температури. Це дозволяє проводити осадження нітрату крохмалю в слабких водних розчинах нітратної кислоти, концентрація якої після осадження стає достатньою для регенерації. Відпрацювання режимів такого процесу наведено в 5 розділі роботи.

Мікроскопічний аналіз (за 100 кратного збільшення) структури нітрату крохмалю на стадіях його виділення з розчину в нітратній кислоті ($m = 30$; $m_{\text{ос}} = 33$; $t = 20^{\circ}\text{C}$; $C_{\text{ос}} = 0$) показав (рис. 4.5), що після осадження він являє собою пластівцеподібні частинки (у краплі води на предметному склі мікроскопа) (рис. 4.5а), які після фільтрування ущільнюються, утворюючи гелеподібний осад (рис. 4.5б). В результаті руйнування висушеного осаду утворюються частинки неправильної форми, достатньо однорідні на зламі (рис. 4.5в). Розмір частинок залежить від способу подрібнення.

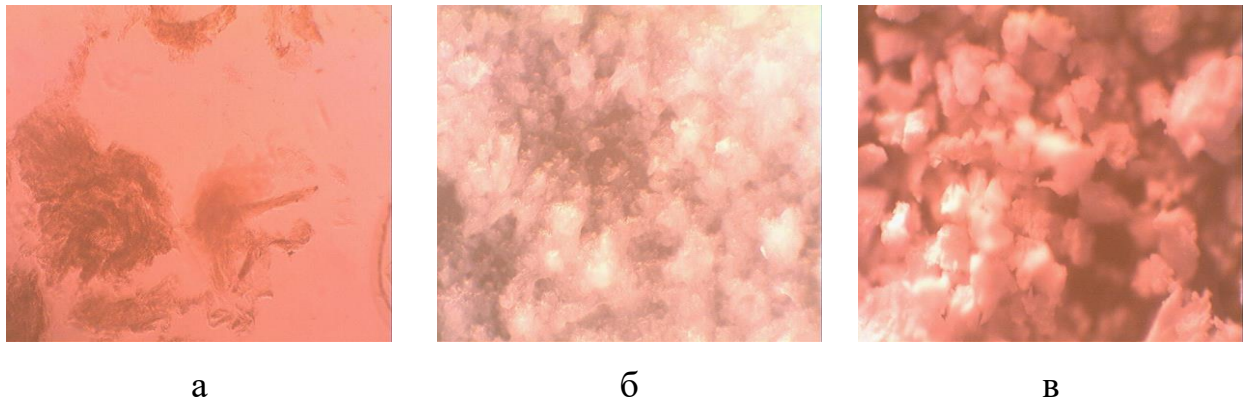


Рисунок 4.5 – Мікрофотографії структури нітрату крохмалю на різних стадіях осадження: а) частинки зважені в осаджувальній воді; б) структура осаду після фільтрування; в) структура зруйнованої луски.

Таким чином морфологічна структура нітрату крохмалю, одержаного нітруванням крохмалю однією нітратною кислотою, принципово відрізняється від структури нітрату крохмалю, одержаного нітруванням нітратно-сульфатнокислотою сумішшю, коли нітрат крохмалю зберігає морфологічну структуру початкового крохмалю [131].

4.1.2. Фазова структура нітрату крохмалю

На відміну від морфологічної структури нітрату крохмалю, яка після нітрування крохмалю нітратною кислотою заново формується в процесі осадження, питання формування фазової структури є не таким однозначним.

Проведене експериментальне дослідження [134, 135] показало, що кристалічність осаджуваного з розчину в нітратній кислоті нітрату крохмалю значно перевищує кристалічність початкового крохмалю. З ІЧ-спектроскопічного аналізу випливає, що індекс кристалічності використаного в цих дослідах крохмалю $I_k \approx 0,50$, а нітрату крохмалю, одержаного з цього крохмалю, знаходиться в діапазоні 0,85 – 0,95, в залежності від режиму осадження за одного і того ж режиму нітрування. Дослідження впливу режимних параметрів процесу осадження на індекс кристалічності (рис. 4.6), не зважаючи на розкидання експериментальних точок вказує на тенденцію його зростання зі збільшенням модулю осадження (рис. 4.6а), зниження за підвищення

температури осаджувальної води (рис. 4.6б) та інтенсивності перемішування під час завантаження розчину (рис. 4.6в). Складна, але достатньо чітка залежність індексу кристалічності спостерігається за збільшення модулю нітрування (концентрації нітрату крохмалю в розчині): спочатку індекс кристалічності зростає, потім, після досягнення значення $m \approx 25$, починає знижуватись (рис. 4.6г). Встановлено також, що індекс кристалічності не залежить від вмісту нітратної кислоти в осаджувальному розчині.

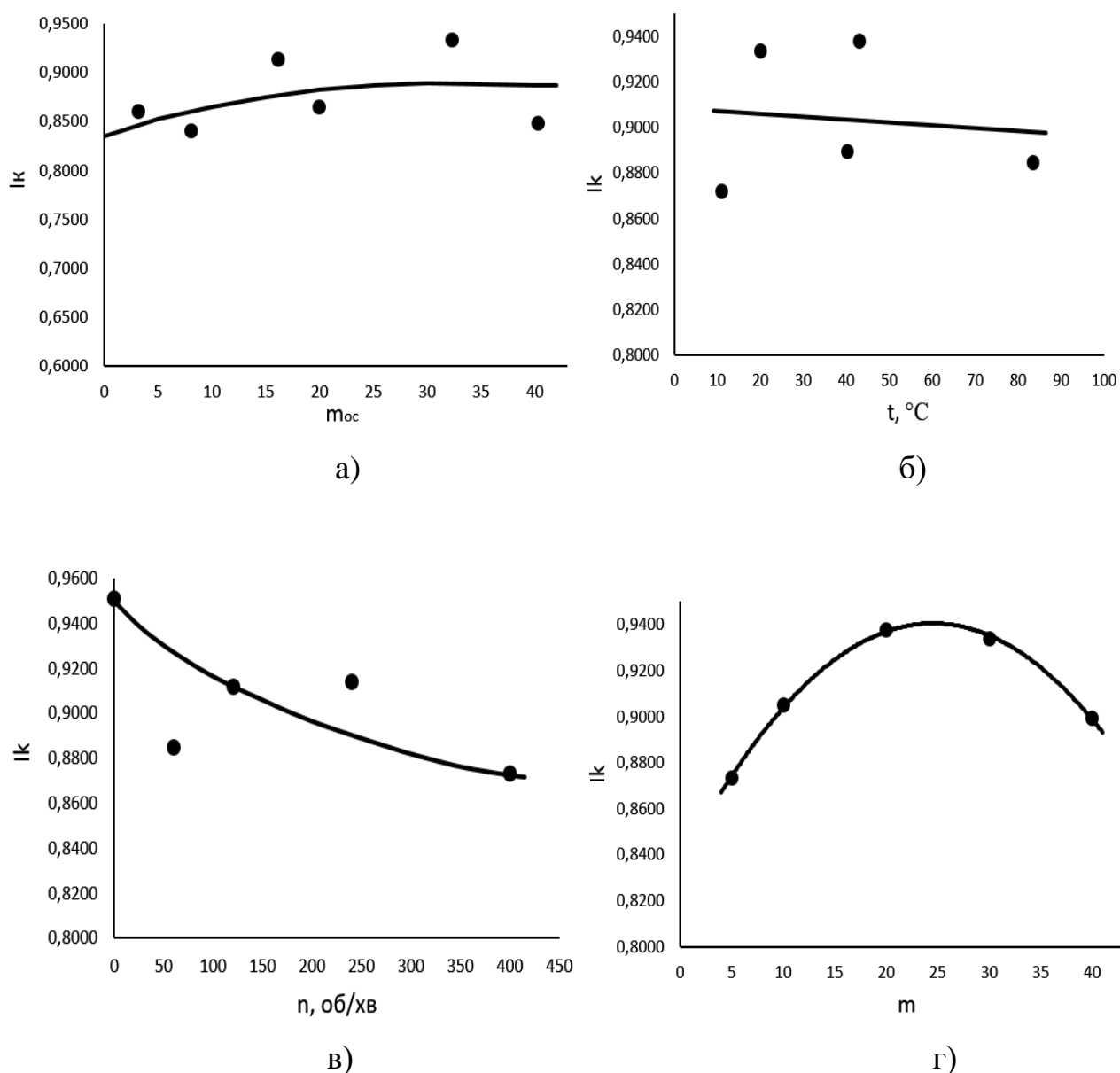


Рисунок 4.6 – Вплив режимних параметрів процесу осадження на індекс кристалічності одержуваного нітрату крохмалю: а) модулю осадження; б) температури осаджувальної води; в) інтенсивності перемішування під час завантаження розчину; г) модулю нітрування.

Слід зазначити, що у всіх розглянутих випадках зміна індексу кристалічності знаходиться в достатньо вузькому діапазоні, що дорівнює $\Delta I_k \approx 0,1$. Це свідчить про те, що умови осадження відносно слабо впливають на кристалічність нітрату крохмалю, а враховуючи, що значення нижньої межі вказаного діапазону зміни індексу кристалічності значно перевищує індекс кристалічності початкового крохмалю, можна висунути припущення про основне підвищення кристалічності нітрату крохмалю в процесі нітрування.

Встановлені закономірності формування фазової структури нітрату крохмалю в цьому випадку можна пояснити виходячи з наступних фізичних уявлень.

Особливістю крохмалю є наявність в його складі двох полісахаридів: амілози та амілопектину, які мають різний внесок у фазову структуру крохмалю та формування цієї структури нітрату крохмалю. Амілоза являє собою майже не розгалужений лінійний полімер, який є розпушуючим фактором утворення аморфних областей зерен крохмалю [43]. У процесі розчинення крохмалю за його нітрування амілоза та нітрат амілози, що утворюється, переходять у розчин, збільшуючи частку кристалічних областей нітрату крохмалю, які розчиняються повільно.

Амілопектин – це полімер, який має величезні молекули з дуже розгалуженими численними бічними ланцюгами (див. п. 1.2). Причому кожна окрема макромолекула амілопектину має аморфну (в точках відгалуження) область, а бічні ланцюги, що можуть щільно розташовуватися паралельно один одному, утворюють кристаліт [136]. Через те, що процес нітрування відбувається без руйнування макромолекул полімеру, частково (через труднощі проникнення нітратної кислоти в кристалічну зону) пронітровані молекули амілопектину входять у нітрат крохмалю зі збереженням своєї внутрішньомолекулярної фазової структури, яка є базисним елементом кристалічності одержуваного нітрату крохмалю.

Як було наведено вище, осадження нітрату крохмалю з розчину в нітратній кислоті супроводжується підвищенням концентрації розчину в результаті

переходу нітратної кислоти в осаджувальну воду. Це призводить до зближення бічних ланцюгів різних молекул нітрату амілопектину та утворення кристалічних надмолекулярних областей, що підвищує кристалічність нітрату крохмалю відносно внутрішньомолекулярної кристалічності нітрату амілопектину. Очевидно ця додаткова кристалічність визначається умовами осадження та виражає залежність індексу кристалічності від параметрів осадження (рис. 4.6). Наприклад, залежність індексу кристалічності від модулю нітрування логічно пояснити тим, що підвищення концентрації нітрату крохмалю в розчині, який завантажується в осаджувальну воду сприяє зближенню та ущільненню молекул нітрату амілопектину, відповідно збільшенню додаткової складової кристалічності нітрату крохмалю (ліва гілка кривої на рис. 4.6г). За певної концентрації в'язкість розчину досягає такого значення, за якого наближення молекул утруднюється та кристалічність нітрату крохмалю зменшується (права гілка кривої рис. 4.6г).

Аморфні області осадженого нітрату крохмалю включають аморфні зони молекул нітрату амілопектину (у точках відгалуження бічних ланцюгів) та надмолекулярні аморфні області, що утворені в результаті розпушуючої дії молекул нітрату амілози, які не перейшли в осаджувальну воду.

За аналогією з тепловою обробкою водної суспензії крохмалю [136], у гелі, що утворюється під час осадження нітрату крохмалю з нітратної кислоти, молекули нітрату амілопектину втрачають орієнтацію, яку мали молекули амілопектину в крохмальних зернах до нітрування. Їх хаотичне розташування пояснює достатньо ізотропну морфологічну структуру нітрату крохмалю (рис. 4.5в).

4.2 Хімічна стійкість і стабілізація нітрату крохмалю

Нітрат крохмалю, як усі складні естери нітратної кислоти (нітрогліцерин, нітрати целюлози), схильний до хімічного розкладання, що пов'язано з неміцністю нітроестерних зв'язків C-O-NO₂, які містяться в них [1]. Крім того,

для нього, як високомолекулярної сполуки, характерне старіння полімерної основи [98]. Усе це створює певні складнощі у виробництві нітрату крохмалю, пов'язані з необхідністю його стабілізації. У літературних джерелах недостатньо відомостей про дослідження процесу стабілізації нітрату крохмалю, одержаного нітратнокислотним способом для створення ефективного способу його стабілізації.

Метою цієї роботи є встановлення режимів стабілізації нітрату крохмалю, одержаного нітратнокислотним способом, у співставленні з режимами стабілізації нітрату крохмалю, одержаного сульфатнокислотним способом.

4.2.1 Дослідження процесу стабілізації нітрату крохмалю

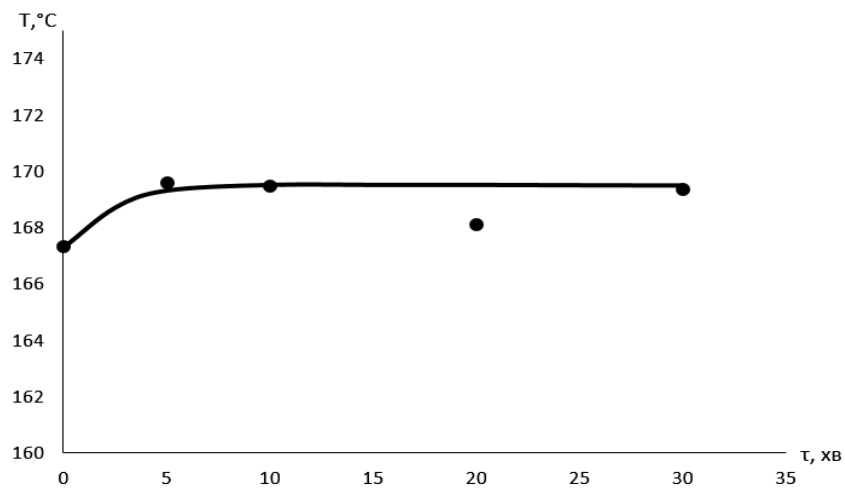
Результати визначення температури початку активного розкладання нітрату крохмалю, одержаного нітратнокислотним способом, показують (табл. 4.1), що вона в цьому випадку слабо залежить від варіанта стабілізації [137-139]. Таблиця 4.1 – Залежність температури початку активного розкладання нітрату крохмалю, одержаного нітратнокислотним способом від умов стабілізації.

№ п/п	Варіант стабілізації	Режим стабілізації			Температура початку активного розкладання
		Температура водного середовища, °C	Відносний об'єм водного середовища, м ³ /кг	Тривалість обробки, хв	
1	Без стабілізації	–	–	–	167,3
2	Промивка гарячою водою	90-95	1,0	10	169,4
3	Промивка гарячим лужним розчином	90-95	1,0	10	168,7

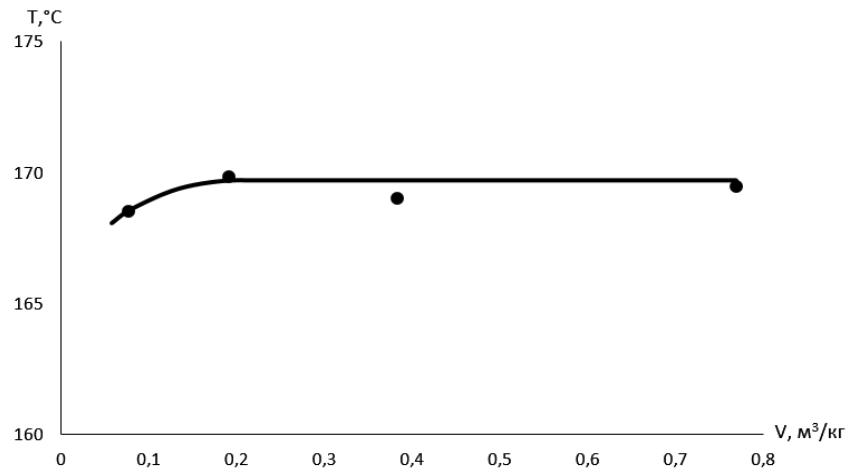
Продовження таблиці 4.1

4	Стабілізація за режимом нітратно-сульфатної слотного способу:				167,7
	– кисла варка;	95-100	1,0	60	
	– промивка гарячою водою;	90-95	1,0	10	
	– лужна варка	95-100	1,0	60	

Деяке підвищення температури початку активного розкладання спостерігається після промивки нітрату крохмалю гарячою водою з температурою 90-95°C (рис. 4.7), яка стає постійною після 10-хвилинної промивки (рис. 4.7а) в об'ємі води понад 0,19 м³/кг нітрату крохмалю (рис. 4.7б).



а



б

Рисунок 4.7 – Вплив тривалості гарячої промивки (а) та відносного об'єму водного середовища (б) на температуру початку активного розкладання нітрату крохмалю, одержаного нітратнокислотним способом.

Слабку залежність температури початку активного розкладання від умов стабілізації в цьому випадку можна пояснити тим, що в нітраті крохмалю, одержаному нітратнокислотним способом, відсутні домішки, що каталізують реакцію розкладання, швидкість протікання якої в такому випадку залежить від кількості нітроестерних зв'язків і визначається лише температурою та природою самої речовини [90].

З даних зі стабілізації нітрату крохмалю, одержаного сульфатнокислотним способом, впливає (табл. 4.2), що температура початку його активного розкладання значно залежить від варіанту стабілізації.

Таблиця 4.2 – Залежність температури початку активного розкладання нітрату крохмалю, отриманого нітратно-сульфатнокислотним способом, від умов стабілізації.

№ п/п	Варіант стабілізації	Режим стабілізації			Температура початку активного розкладання, °C
		Температура водного середовища, °C	Відносний об'єм водного середовища, м³/кг	Тривалість обробки, хв	

Продовження таблиці 4.2

1.	Без стабілізації	–	–	–	99,8
2.	Промивка гарячою водою	90-95	1,0	10	109,1
3.	Кисла варка	95-100	1,0	60	118,1
4.	Лужна варка	95-100	1,0	60	113,0
5.	Поєднання обох варок: – кисла варка; – промивка гарячою водою; – лужна варка	95-100 90-95 95-100	1,0 1,0 1,0	60 10 60	125,0
6.	Поєднання обох варок: – кисла варка; – промивка гарячою водою; – лужна варка	95-100 90-95 95-100	1,0 1,0 1,0	240 10 60	134,3
7.	Поєднання обох варок: – кисла варка; – промивка гарячою водою; – лужна варка	95-100 90-95 95-100	1,0 1,0 1,0	60 10 240	138,2

Найменшого значення ця температура набуває у варіанті без стабілізації, що свідчить про низьку стійкість такого нітрату крохмалю. Потім вона зростає

послідовно в результаті промивання нітрату крохмалю гарячою водою за температури 90-95°C, роздільних кислої та лужної варок, причому кисла варка за цих умов є більш ефективною, ніж лужна, і найбільшого значення температура початку активного розкладання досягає за поєднання цих варок. Ефективність останнього варіанта стабілізації залежить від тривалості варки (рис. 4.8).

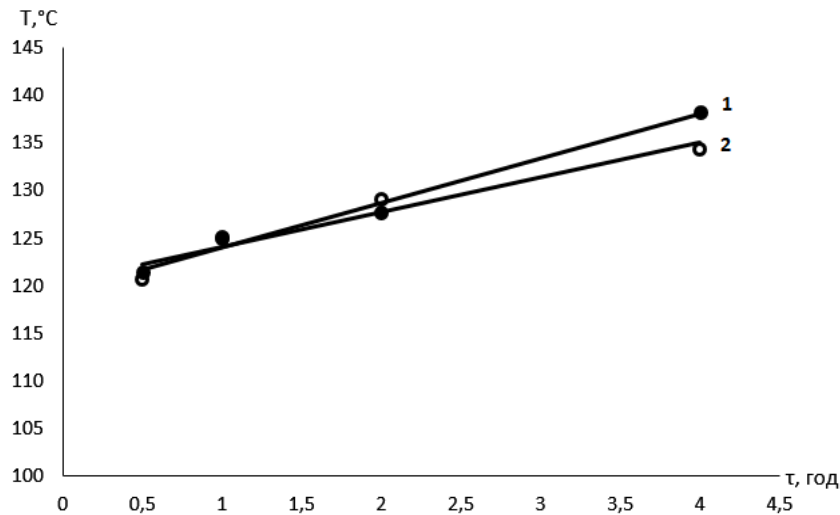


Рисунок 4.8 – Вплив тривалості кислої та лужної варок нітрату крохмалю, одержаного сульфатнокислотним способом, на температуру початку активного розкладання: 1 – лужна варка; 2 – кисла варка.

Проведення кожної з варок протягом 4-х годин дозволяє збільшити температуру початку активного розкладання майже на 30-40% у порівнянні з варіантом без стабілізації. У той же час ця температура значно менша за температуру початку активного розкладання нітрату крохмалю, одержаного нітратнокислотним способом за будь-якого варіанту стабілізації, включно з варіантом без стабілізації. Це пов'язано з тим, що в такому нітраті крохмалю присутні нестійкі естери крохмалю та сульфатної кислоти (сульфоестери), що утворюються в процесі нітрування крохмалю та важко видаляються. Під час їх розкладання утворюються продукти, які каталізують реакцію розкладання нітрату крохмалю [1, 90].

Оцінити можливість стабілізації нітрату крохмалю, одержаного сульфатнокислотним способом до рівня стійкості нітрату крохмалю, одержаного нітратнокислотним способом, можна наступним чином. Апроксимуємо залежності температури початку активного розкладання цього нітрату крохмалю

від тривалості його стабілізації кислою та лужною варками (рис. 4.8) згідно з рівняннями:

$$t_p = 3,663\tau_k + 120,38; t_p = 4,653\tau_l + 119,36$$

і використовуємо ці рівняння для екстраполювання на більші значення часу варок до значень температури початку активного розкладання, що відповідають нітратнокислотному способу. В результаті одержимо, що тривалість цих варок складатиме відповідно 12,9 та 10,4 годин. Достовірність такої тривалості стабілізації нітрату крохмалю, одержаного сульфатнокислотним способом, підтверджується даними промислового виробництва нітратів целюлози, згідно з якими кисла варка проводиться протягом 10-12 годин, лужна – 12-20 годин [1, 70].

4.2.2 Визначення показника хімічної стійкості нітрату крохмалю

Відомості про те, що температура початку активного розкладання нітрату крохмалю, одержаного нітратнокислотним способом, залежить тільки від кількості в ньому нітроестерних зв'язків, дозволяє ввести загальний показник оцінки його хімічної стійкості. Експериментально було встановлено (рис. 4.9), що зі зростанням вмісту нітрогену в нітраті крохмалю, що характеризує кількість у ньому нітроестерних зв'язків (ступінь заміщення), температура початку активного розкладання зменшується, наближаючись до величини приблизно 168°C для граничного значення вмісту нітрогену (14,14%).

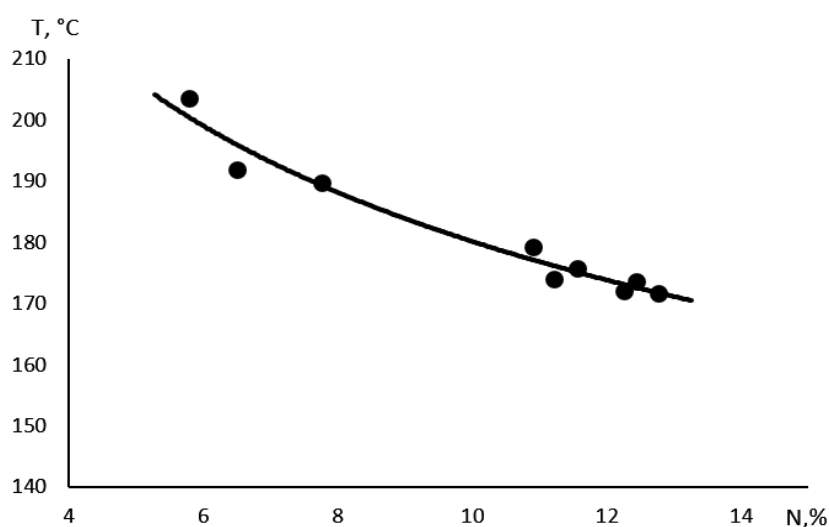


Рисунок 4.9 – Залежність температури початку активного розкладання нітрату крохмалю, одержаного нітратнокислотним способом, від вмісту нітрогену.

Ця температура відповідає максимально можливій стійкості нітрату крохмалю за відсутності домішок, що каталізують реакцію його розкладання. Присутність таких домішок знижує температуру початку активного розкладання та відповідно хімічну стійкість нітрату крохмалю. Таким чином, можна прийняти, що нітрат крохмалю є стійким, якщо значення температури початку активного розкладання більше 168°C.

Висновки до розділу 4

1. Осадження нітрату крохмалю з розчину в нітратній кислоті відбувається одразу під час контакту з осаджувальною водою за спінодальним механізмом з утворенням двох фаз: полімерної (гелеподібний осад з невеликим вмістом нітратної кислоти) та низькомолекулярної (слабкий водний розчин нітратної кислоти). Найбільший вплив на характер взаємодії розчину з осаджувальною водою мають її температура, концентрація розчину та швидкість перемішування. Висушений нітрат крохмалю руйнується з утворенням часток неправильної форми.

2. Склад осаджувального середовища та модуль осадження не мають істотного впливу на процес осадження та стан осадженого нітрату крохмалю, що дозволяє проводити осадження в розбавлену нітратну кислоту, концентрація якої після осадження стає достатньою для подальшої її регенерації, що зменшує техногенне навантаження на навколишнє середовище.

3. Кристалічність нітрату крохмалю, одержаного нітруванням нітратною кислотою, значно перевищує кристалічність початкового крохмалю, причому свою кристалічність нітрат крохмалю набуває здебільшого під час нітрування крохмалю та лише частково в процесі осадження. Це пояснюється розчиненням амілози в процесі нітрування крохмалю та особливістю будови молекул нітрату амілопектину.

4. Підтверджено, що нітрат крохмалю, одержаний нітруванням крохмалю тільки нітратною кислотою (нітратнокислотним способом) має значно більш високу хімічну стійкість у порівнянні з нітратом крохмалю, одержаним за використання нітратно-сульфатнокислотної нітрувальної суміші, внаслідок відсутності в ньому малостійких сульфатнокислотних естерів крохмалю. Показано, що його стабілізація створює менше техногенне навантаження на оточуюче середовище, через спрощення операції до короткотривалої промивки гарячою (90-95°C) водою, що обмежує об'єм кислих стоків мінімальною кількістю води, необхідної для забезпечення хімічної стійкості нітрату крохмалю та дозволяє зменшити її тривалість.

5. Запропоновано показник оцінки хімічної стійкості нітрату крохмалю: нітрат крохмалю є стійким, якщо температура початку його активного розкладання більше 168°C.

РОЗДІЛ 5

РОЗРОБКА ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА НІТРАТУ КРОХМАЛЮ

5.1 Основні принципи технології

Екологічно безпечна технологія виробництва нітрату крохмалю заснована на таких принципах [140,141]:

- проведення процесу нітрування крохмалю концентрованою нітратною кислотою (її водними розчинами);
- осадження нітрату крохмалю з одержаного розчину у водному розчині нітратної кислоти меншої концентрації;
- стабілізація осадженого нітрату крохмалю шляхом промивання його водою, яка потім використовується для приготування осаджувального розчину шляхом додавання у неї концентрованої нітратної кислоти.

Згідно принципової схеми такого виробництва нітрату крохмалю (рис. 5.1) у процесі нітрування крохмаль змішують з нітратною кислотою, концентрація якої не менша 90%, протягом заданого проміжку часу, в результаті чого утворюється розчин нітрату крохмалю в нітратній кислоті. Нітрат крохмалю з одержаного розчину осаджують у водному розчині нітратної кислоти, концентрація якої (40-55%) забезпечує припинення процесу нітрування та виділення нітрату крохмалю з розчину. Після відділення нітрату крохмалю від відпрацьованого осаджувального розчину останній повинен мати концентрацію $\approx 50\%$, що дозволяє проводити ефективну регенерацію нітратної кислоти.

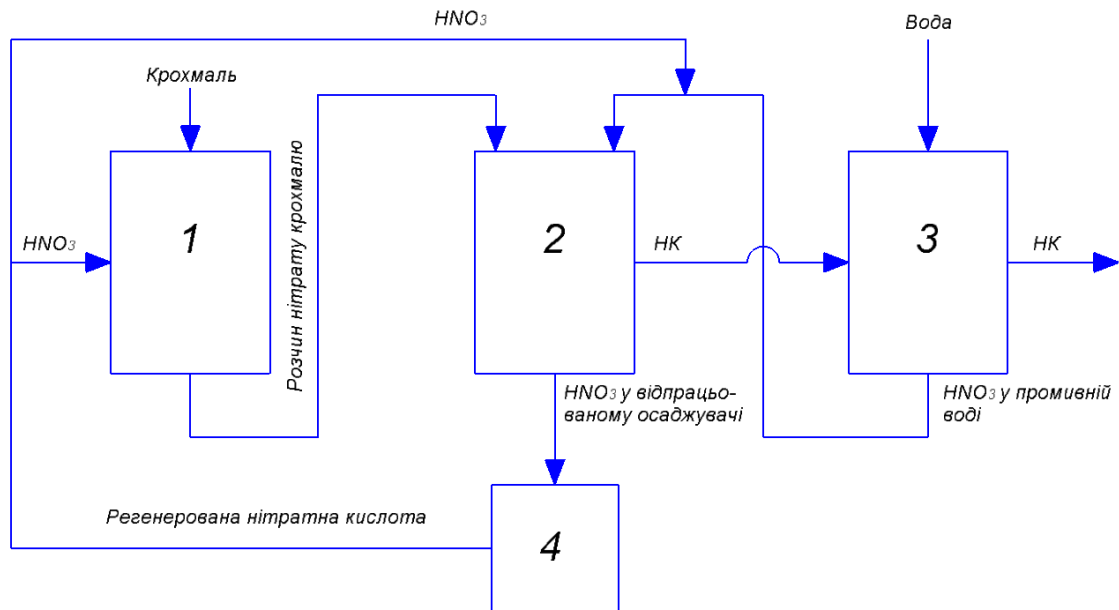


Рисунок 5.1 – Принципова схема безстічної технології виробництва нітрату крохмалю: 1 – нітрування крохмалю; 2 – осадження нітрату крохмалю; 3 – промивання нітрату крохмалю; 4 – регенерація нітратної кислоти.

Одержаний нітрат крохмалю промивають водою для видалення з нього залишкової кислоти. Цю воду після відділення нітрату крохмалю використовують для приготування осаджувального розчину додаючи в неї 98%-ову нітратну кислоту, до концентрації кислоти 40-55% в осаджувальному розчині.

Застосування для регенерації нітратної кислоти у відпрацьованому осаджувальному розчині технологічного процесу, в якому в якості водовіднімального засобу слугує нітрат магнію [142], дозволяє організувати замкнений обіг кислот без кислотних стоків.

Теоретичний аналіз розроблюваного технологічного процесу будемо проводити на підставі рівнянь реакції нітрування (естерифікації) та матеріального балансу для високоазотного нітрату крохмалю (N = 12,85%). Відповідно ступінь заміщення такого нітрату крохмалю дорівнює:

$$n = \frac{162 \cdot N}{1400 - 45 \cdot N} = \frac{162 \cdot 12,85}{1400 - 45 \cdot 12,85} = 2,533.$$

Рівняння реакції нітрування крохмалю, записане для однієї елементарної ланки його макромолекули має вигляд [1]:



де n – число нітратних груп, що замістили гідроксильні групи; x – ступінь полімеризації крохмалю.

З рівняння реакції випливає, що теоретична витрата моногідрату нітратної кислоти на нітрування 1 г крохмалю дорівнює:

$$m_{HNO_3} = \frac{2,533 \cdot 63}{162} = 0,985 \text{ г/г крохмалю},$$

де 63 – молярна маса HNO_3 , г/моль; 162 – молярна маса крохмалю, г/моль.

Відповідно додаткова маса води, що утворюється в наслідок нітрування 1 г крохмалю становить:

$$m_{H_2O} = \frac{2,533 \cdot 18}{162} = 0,281 \text{ г/г крохмалю},$$

де 18 – молярна маса води, г/моль.

Теоретичний вихід нітрату крохмалю становить:

$$m_{НК} = \frac{M_{НК}}{162} = \frac{275,985}{162} = 1,7036 \text{ г/г крохмалю},$$

де $M_{НК} = 162 - 17 \cdot 2,533 + 62 \cdot 2,533 = 275,985$ – молярна маса нітрату крохмалю, г/моль; 17 – молярна маса гідроксильних груп, г/моль; 62 – молярна маса нітратних груп г/моль.

Прийнявши, на підставі дослідних даних, модуль нітрування рівним 30, одержимо, що на 1 г крохмалю витрачається 30 г розчину нітратної кислоти. Для одержання високоазотного нітрату крохмалю використовуємо 98%-вий її розчин. Тоді кількість моногідрату у початковій кислоті, що нітрує, дорівнює $30 \cdot 0,98 = 29,4$ г/г крохмалю і води $30 - 29,4 = 0,6$ г/г крохмалю.

У розчині нітрату крохмалю одержуваному за нітрування 1 г крохмалю міститься:

– моногідрату HNO_3 :

$$29,4 - 0,985 = 28,415 \text{ г/г крохмалю};$$

– води:

$$0,6 + 0,281 = 0,881 \text{ г/г крохмалю}.$$

Кількість осаджувального розчину до осадження нітрату крохмалю:

$$m_{ос} = m_{в} + m_{дод},$$

де m_v – кількість води, що подається на промивання нітрату крохмалю, г; $m_{\text{дод}}$ – кількість моногідрату HNO_3 , яка додається в осаджувальний розчин, г.

Концентрація нітратної кислоти в осаджувальному розчині до осадження нітрату крохмалю:

$$C_{\text{ос}} = \frac{m_{\text{дод}}}{m_v + m_{\text{дод}}}. \quad (1)$$

Визначивши кількість відпрацьованого осаджувального розчину як:

$$m_v + 0,881 + 28,415 + m_{\text{дод}},$$

виразимо концентрацію у відпрацьованому осаджувальному розчині:

$$C_{\text{відп}} = \frac{28,415 + m_{\text{дод}}}{m_v + 0,881 + 28,415 + m_{\text{дод}}}. \quad (2)$$

Виходячи з наведених вище обмежень на концентрації нітратної кислоти у початковому та відпрацьованому осаджувальних розчинах приймаємо відповідно $C_{\text{ос}} = 45\%$ і $C_{\text{відп}} = 50\%$. Тоді з розрахунку із використанням виразів (1) і (2) випливає, що ці значення концентрацій нітратної кислоти досягаються використанням води для промивки нітрату крохмалю у кількості $m_v = 151,3$ г/г крохмалю та додаванням у цю воду після його промивки моногідрату нітратної кислоти в кількості 124,03 г/г крохмалю (кількість 98%-ої кислоти відповідно дорівнює $124,03/0,98 = 126,6$ г/г крохмалю). Ці значення були уточнені за відпрацювання технологічного процесу в лабораторних умовах виходячи із забезпечення необхідної хімічної стійкості одержуваного нітрату крохмалю.

5.2 Відпрацювання технологічного процесу в лабораторних умовах

Дослідне відпрацювання безстічного технологічного процесу одержання нітрату крохмалю проводили в періодичних режимах які відрізнялися концентраціями нітратної кислоти, що використовували для нітрування крохмалю, відповідно 98% і 90%. Інші параметри нітрування були однаковими та дорівнювали:

- модуль нітрування 30;
- час нітрування, хвилин 30;

- початкова температура кислоти, що нітрує, °С 20;
- разове завантаження крохмалю (порція), г 1,0.

Ці режими дозволили одержати високоазотний нітрат крохмалю ($N=13,0-12,5\%$). Нижня межа вмісту нітрогену відповідає концентрації кислоти, що нітрує, 90%.

Осадження нітрату крохмалю в обох варіантах проводили у водний розчин нітратної кислоти з метою забезпечення ефективної її регенерації. Для першої порції нітрату крохмалю попередньо готували такий розчин із концентрацією нітратної кислоти 45%. Наступні порції нітрату крохмалю осаджували в розчинах, що були приготовані з слабких розчинів, що утворюються після промивок попередніх порцій нітрату крохмалю, шляхом додавання в них 98% нітратної кислоти у кількості, яка забезпечує концентрацію кислоти в осаджувальному розчині в межах 40-55%. Осаджений нітрат крохмалю відділяли від осаджувального розчину та промивали водою в кількості 200 г на грам крохмалю, який нітрується, за температури 90-95°С протягом $\tau = 10$ хвилин, потім визначали температуру початку його активного розкладання для оцінки хімічної стійкості. Розчин, що утворюється після промивок, використовували, як зазначалося вище, для приготування осаджувального розчину.

За результатами відпрацювання такого технологічного процесу встановлювали залежності концентрації відпрацьованого осаджувального розчину ($C_{\text{відп}}$), який направляється на регенерацію, концентрації початкового осаджувального розчину ($C_{\text{ос}}$), та температури початку активного розкладання нітрату крохмалю (t_p) від кількості порцій (n) крохмалю, який нітрується, для обох варіантів його одержання. Згідно одержаних даних (рис. 5.2-5.4) за достатньо великого числа порцій вказані вихідні характеристики встановлюються на певних значеннях, які відповідають ustalеному режиму безперервного технологічного процесу виробництва нітрату крохмалю.

Результати визначення температури початку активного розкладання нітрату крохмалю показують, що найбільше її значення мають зразки одержані за використання для нітрування нітратної кислоти яка має концентрацію менше

90% очевидно через знижений вміст нітрогену ($N < 12,5\%$). Менші значення температури початку розкладання та відповідно нижча хімічна стійкість, характерні для нітрату крохмалю, одержаного за використання нітратної кислоти концентрації 90-98% ($N = 12,5-13,0\%$) (рис. 5.2).

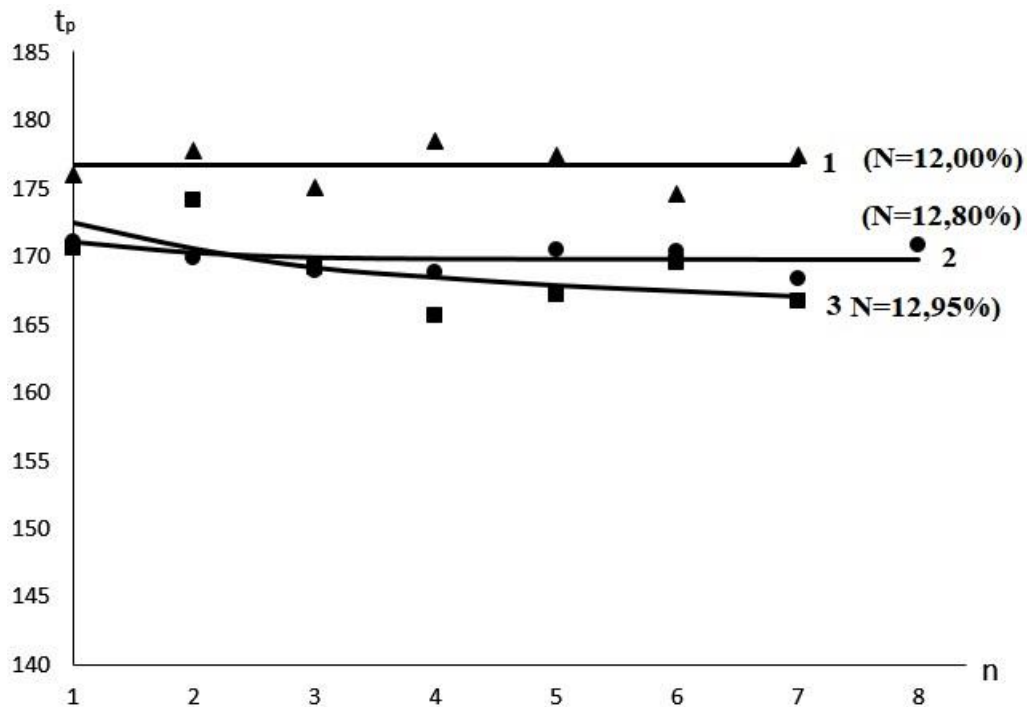


Рисунок 5.2 – Залежність температури початку активного розкладання нітрату крохмалю (t_p) від кількості порцій (n) крохмалю, який нітрується: 1 – нітрування нітратною кислотою концентрацією менше 90%, гаряча промивка; 2 – нітрування 98%-вою нітратною кислотою, гаряча промивка; 3 – нітрування 98%-вою нітратною кислотою, холодна промивка.

Для одержання нітрату крохмалю велике значення має температура промивної води. У разі використання для промивання холодної води (кімнатної температури) нітрат крохмалю є не стійким, а температура початку його активного розкладання є на 2-4°C нижчою відносно варіанту з використанням гарячої (90-95°C) води. За використання для промивки останньої температура початку активного розкладання нітрату крохмалю підвищується та знаходиться вище запропонованого показника стабільності 168°C. Незадовільна стійкість нітрату крохмалю за використання для промивки холодної води вочевидь пов'язана із значною кількістю нітратної кислоти та водорозчинних побічних

продуктів нітрування, які залишаються в нітраті крохмалю, що підтверджується експериментальними даними (рис. 5.3, 5.4).

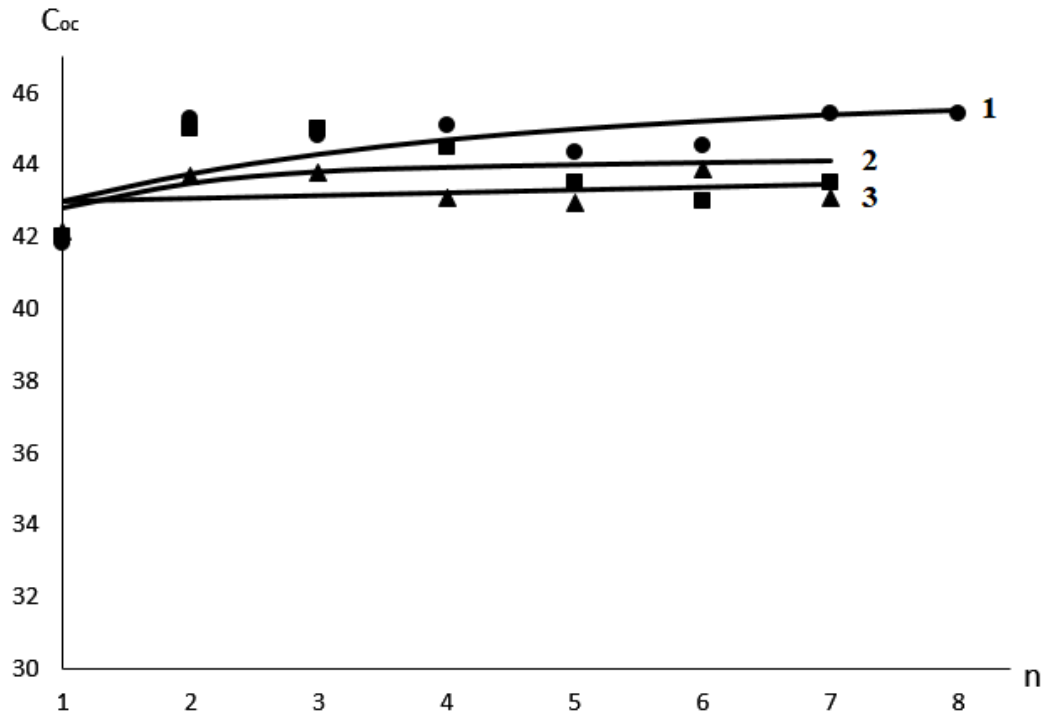


Рисунок 5.3 – Залежність концентрації початкового осаджувального розчину (C_{oc}) від кількості порцій (n) крохмалю, який нітрується: 1 – нітрування 98%-вою нітратною кислотою, гаряча промивка; 2 – нітрування 98%-вою нітратною кислотою, холодна промивка; 3 – нітрування 90%-вою нітратною кислотою, гаряча промивка.

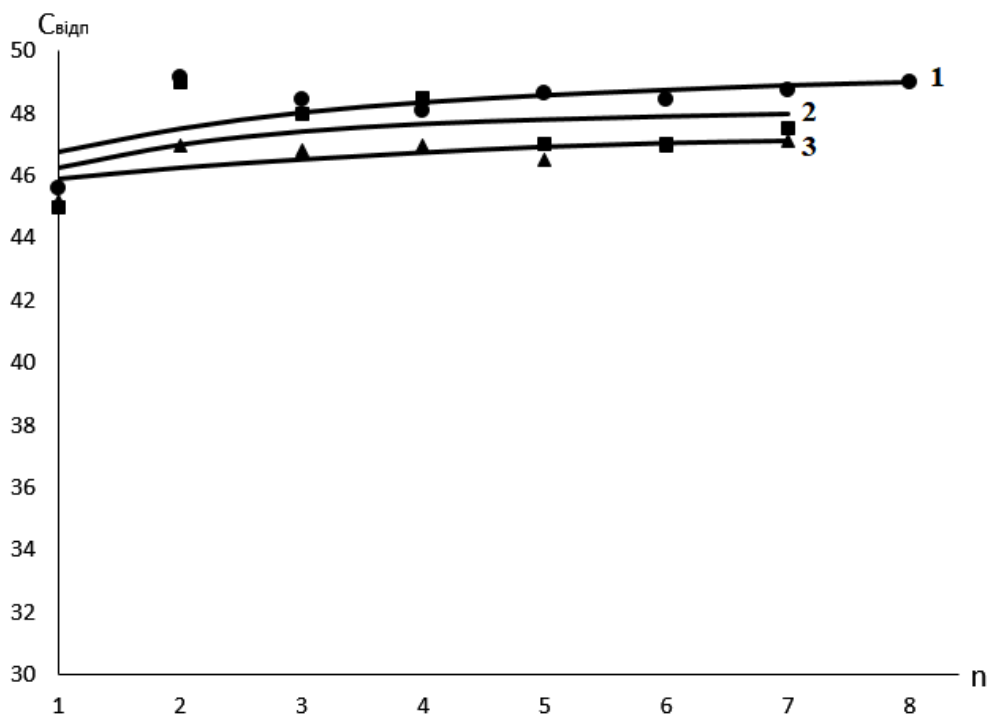


Рисунок 5.4 – Залежність концентрації відпрацьованого осаджувального розчину ($C_{\text{відп}}$) від кількості порцій (n) крохмалю, який нітрується: 1 – нітрування 98%-вою нітратною кислотою, гаряча промивка; 2 – нітрування 98%-вою нітратною кислотою, холодна промивка; 3 – нітрування 90%-вою нітратною кислотою, гаряча промивка.

Наведені на рисунках 5.3 та 5.4 залежності демонструють більш високий вміст кислоти в осаджувальному розчині як до осадження, так і після для варіанту з промивкою водою відносно варіанту з промивкою холодною водою. З огляду на те, що відпрацьований розчин після промивки в цьому дослідженні використовувався для приготування осаджувального розчину шляхом змішування з порцією 98%-вої нітратної кислоти постійної маси, вказані залежності підтверджують більшу ефективність видалення залишків нітратної кислоти з нітрату крохмалю за умови використання гарячої (за температури 90-95°C) промивки. Найменший вміст кислоти в осаджувальному розчині для варіанту нітрування 90%-вою нітратною кислотою пов'язаний з меншою кількістю нітратної кислоти, яка надходить на стадію осадження з нітрувальною сумішшю.

5.3 Технологічний процес виробництва нітрату крохмалю

5.3.1 Вимоги, що висувуються до сировини та матеріалів

Основною сировиною для розроблюваного виробництва нітрату крохмалю є крохмаль та концентрована (98-90%) нітратна кислота.

Передбачається використання картопляного крохмалю, що виготовляється за ДСТУ 4286:2004. Такий крохмаль може містити ненормовану кількість жирів та пектинових речовин, тому, згідно літературних відомостей [1], у виробництві нітрату крохмалю його промивають слабким содовим розчином, потім водою. Таку операцію доцільно проводити безпосередньо у виробництві крохмалю, де для цього наявне відповідне обладнання.

Для нітрування крохмалю з метою одержання високоазотного нітрату крохмалю, який застосовується в якості вибухової речовини, використовується концентрована нітратна кислота (90% і більше), що задовольняє вимоги ГОСТ 701. Для одержання низькоазотного нітрату крохмалю, який використовується для виготовлення лаків та плівок [143] у концентровану нітратну кислоту вводять розрахункову кількість води. За цих умов необхідно дотримуватися відповідних заходів безпеки.

В якості матеріалу у виробництві використовується вода технічна пом'якшена (конденсат), що відповідає вимогам, аналогічним для води у виробництві нітратів целюлози [1, 70, 101].

5.3.2 Технологічна схема виробництва та опис технологічного процесу

Технологічна схема безперервно діючого безстічного виробництва нітрату крохмалю (рис. 5.5) містить такі фази: підготовка крохмалю; нітрування крохмалю; осадження одержаного нітрату крохмалю з розчину в кислоті, що нітрує; фільтрування та промивка одержаного нітрату крохмалю, навішування та упаковка готового нітрату крохмалю.

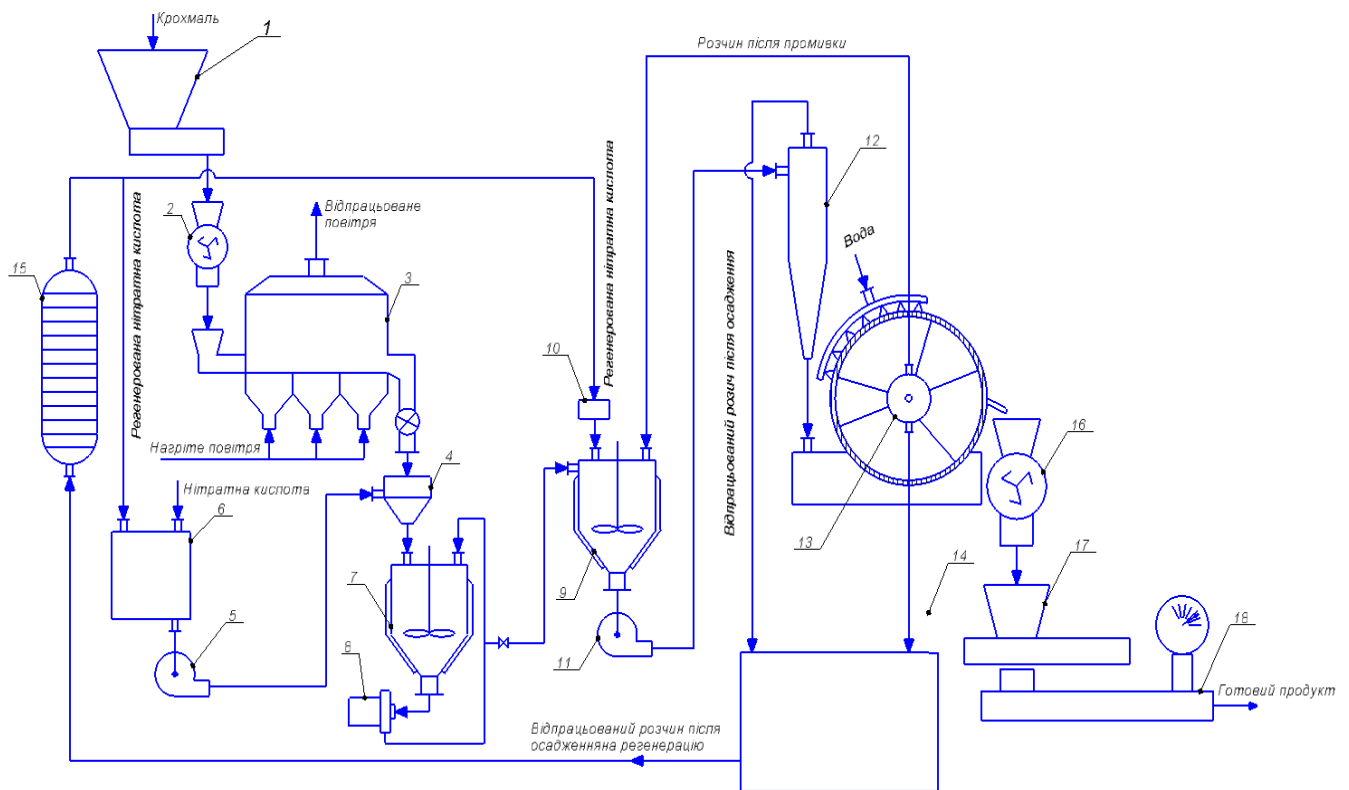


Рисунок 5.5 – Технологічна схема виробництва нітрату крохмалю: 1 – бункер-дозатор; 2 – протиральний апарат крохмалю; 3 – сушарка; 4 – зволожувач; 5 – насос-дозатор; 6 – витратна ємність нітратної кислоти; 7 – нітратор; 8 – роторно-імпульсний апарат; 9 – осаджувальний апарат; 10 – дозатор кислоти; 11 – насос; 12 – гідроциклон; 13 – барабанний вакуум-фільтр; 14 – збірник відпрацьованого осаджувального розчину; 15 – фаза регенерації відпрацьованого осаджувального розчину, що осаджує; 16 – протиральний апарат нітрату крохмалю; 17 – дозатор; 18 – ваговий пакувальний пристрій.

Підготовка крохмалю полягає в його дозуванні в бункер-дозаторі 1, протиранні в протиральному апараті 2, сушінні в сушарці 3.

Висушений до вологості 2% крохмаль поступає в зволожувач 4, куди тангенціально подається за допомогою насос-дозатору 5 із витратної ємності 6 98%-ова нітратна кислота. Одержана суміш крохмалю та нітратної кислоти поступає в нітратор 7, об'єм якого за заданої продуктивності має забезпечувати необхідний час обробки крохмалю нітратною кислотою (час нітрування). Для руйнування крохмальних грудок (агломератів) та їх донітрування в схемі передбачено наявність роторно-імпульсного апарату 8, через який циркулює розчин нітрату крохмалю в нітратній кислоті, що утворюється.

Режими нітрування:

– температура нітрувального середовища, °С	20
– модуль нітрування	30
– частота обертання мішалки лопатевого типу, об/хв	120-200
– час нітрування (визначається середнім часом перебування нітрувального середовища в нітраторі), хв	30.

Одержаний в результаті нітрування крохмалю розчин нітрату крохмалю в нітратній кислоті безперервно відбирається із циркуляційного контуру нітратору та направляється в осаджувальний апарат 9 з осаджувальним розчином, який утворюється за змішування промивного розчину та 98%-ої нітратної кислоти, яка дозується за допомогою дозатору 10. Промивний розчин в осаджувальний апарат поступає з вакуум-фільтру 13.

Режими осадження нітрату крохмалю:

– температура осаджувального розчину, °С	20
– модуль осадження	300-350
– концентрація нітратної кислоти в осаджувальному розчині, %	40-55
– частота обертання мішалки лопатевого типу, об/хв	120-200

З осаджувального апарату суспензія нітрату крохмалю у відпрацьованому осаджувальному розчині за допомогою насосу 11 подається у гідроциклон 12 для згущування. Згущена суспензія з гідроциклону самопливом поступає в ємність барабанного вакуум-фільтру 13, де осаджувальний розчин під дією вакууму проходить через пористу поверхню барабану покриту фільтрувальною тканиною та через розподільну головку йде в збірник 14, а на поверхні барабану утворюється осад нітрату крохмалю. В результаті обертання барабану цей осад послідовно проходить ряд зон: першого зневоднення; промивки водою; другого зневоднення; видалення осаду з поверхні барабану; регенерації фільтрувальної тканини. Відпрацьований розчин після осадження зі збірника 14 направляється на фазу регенерації 15, звідки частина одержуваної концентрованої нітратної кислоти поступає у витратну ємність 6, а решта в дозатор 10.

У зоні першого зневоднення осад нітрату крохмалю стикається з атмосферним повітрям, яке під дією вакууму витісняє з пор осаду осаджувальний розчин, що також поступає в збірник 14. Далі осад проходить зону промивки де зрошується водою і промивний розчин, який утворюється, направляється в осаджувальний апарат 9. Друге зневоднення відбувається так само як і перше, а промивний розчин, який витісняється повітрям, також поступає в осаджувальний апарат. В зоні видалення осаду, в порожнину барабану, що відповідає цій зоні, подається стиснене повітря, в результаті чого осад розпушується та знімається ножом з поверхні барабану. В зоні регенерації фільтрувальна тканина продувається стисненим повітрям у напрямку, протилежному руху фільтрату.

Нітрат крохмалю, що знімається з поверхні барабану, поступає в протиральний апарат 16 для руйнування ущільнених шматків, через дозатор 17 подається до вагового пакувального пристрою 18 і з його допомогою фасується в тару. Готовий нітрат крохмалю повинен мати вологість 28-32%, що забезпечує безпечне поводження з ним та транспортування.

5.3.3 Регенерація нітратної кислоти

Загальновідомо, що система нітратна кислота-вода має азеотроп за концентрації нітратної кислоти 68,2%, що не дозволяє концентрувати нітратну кислоту до більш високих концентрацій прямою перегонкою. У виробництві вибухових речовин, де утворюється значна кількість розбавленої відпрацьованої нітратної кислоти, широкого застосування набула перегонка її у суміші з сульфатною кислотою. Однак така схема має значні недоліки, які пов'язані з необхідністю концентрування великих об'ємів розбавленої сульфатної кислоти, що значно підвищує капітальні та поточні витрати, а також призводить до утворення сульфатнокислотного туману, що забруднює атмосферу [142]. До того ж нітратна кислота, одержана за допомогою такого методу концентрування, містить деяку кількість сульфатної кислоти. З огляду на це привабливим виглядає використання розчинів нітратів деяких металів (магнію, цинку, кальцію

і т.д.) в якості водовіднільних агентів, що підвищують відносну леткість нітратної кислоти та легко реконцентруються у прямому випарному апараті, значно зменшуючи розміри установки концентрування та дозволяють концентрувати її майже без втрат [144]. У відповідності до літературних даних найцікавішим є використання нітрату магнію для концентрування нітратної кислоти.

Згідно технологічної схеми такого процесу концентрування (рис. 5.6) розбавлена нітратна кислота (відпрацьований осаджувальний розчин) надходить у відпарну колону 1 тарілчастого типу.

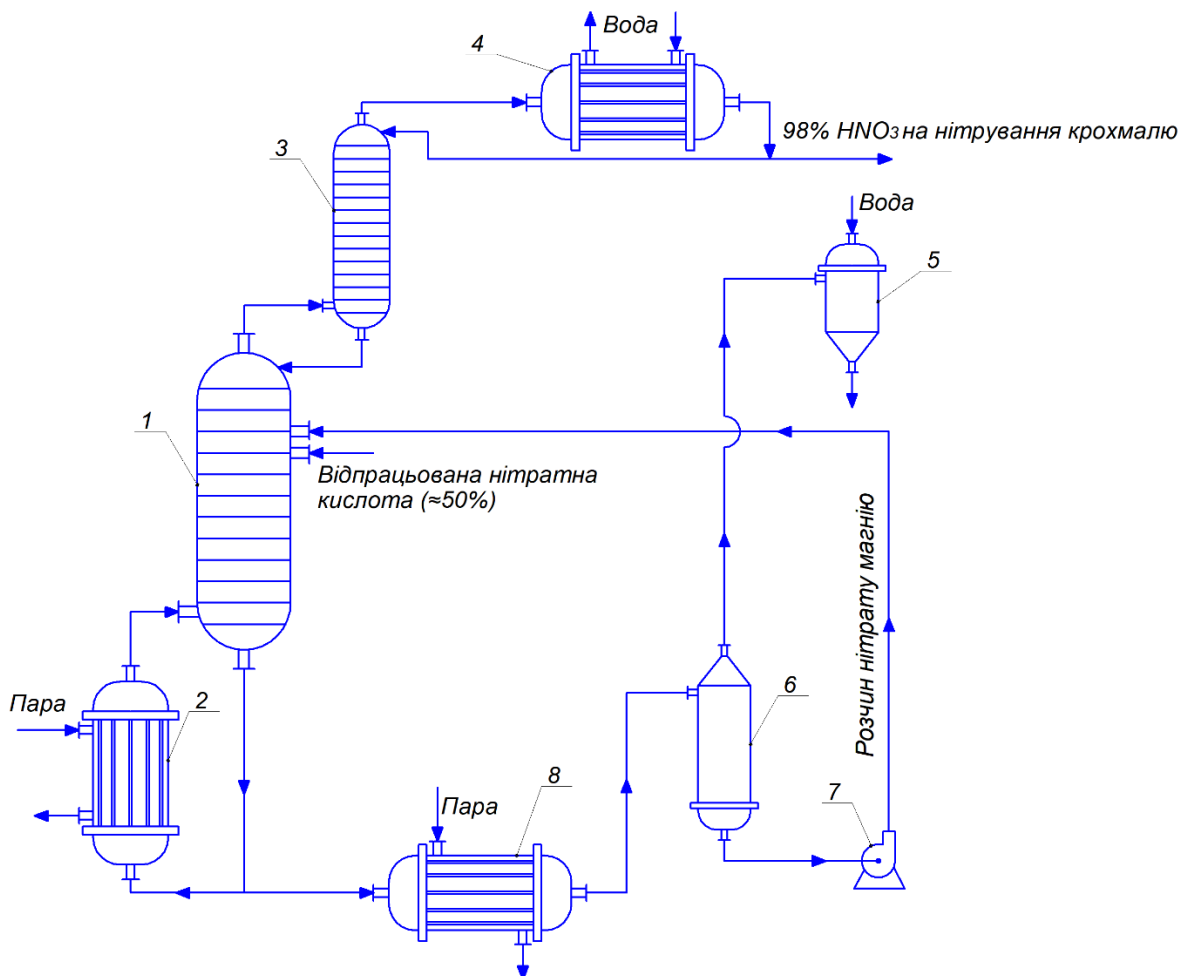


Рисунок 5.6 – Технологічна схема концентрування відпрацьованого осаджувального розчину [144, 145]: 1 – відпарна колона тарілчастого типу; 2 – кип'ятильник; 3 – дистиляційна колона; 4 – конденсатор; 5 – барометричний конденсатор; 6 – вакуум випарник; 7 – насос; 8 – кип'ятильник.

Сюди на одну тарілку вище точки введення нітратної кислоти подається підігрітий до 100°C в кип'ятильнику 8 72%-вий розчин нітрату магнію. У нижній частині відпарної колони за допомогою кип'ятильника 2 температура розчину підтримується в межах $160\text{-}180^{\circ}\text{C}$. Пари, що виходять з відпарної колони, містять приблизно 87% HNO_3 і 13% води та направляються в дистиляційну колону 3. Розчин нітрату магнію з концентрацією приблизно 55%, надходить через кип'ятильник 8 на концентрування до вмісту 72% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Пари води, що виділяються з розчину у вакуум-випарнику 6, надходять у барометричний конденсатор 5. У дистиляційній колоні 3 відбувається концентрування 87%-вої нітратної кислоти до концентрації 98%. Її пари за температури 86°C надходять у конденсатор 4, потім частина конденсату у вигляді флегми повертається в дистиляційну колону, а решта концентрованої кислоти передається на виробництво нітрату крохмалю. Нітратна кислота з концентрацією 75%, що утворилася в дистиляційній колоні, стікає у відпарну колону.

Такий метод дозволяє вдвічі зменшити експлуатаційні та на 30-40% капітальні витрати, позбутися викидів парів сульфатної кислоти в атмосферу та створити повністю замкнений та безстічний процес регенерації нітратної кислоти у виробництві нітрату крохмалю, а отже значною мірою зменшити техногенне навантаження на довкілля такого виробництва.

Висновки до розділу 5

1. На підставі результатів досліджень, наведених у попередніх розділах, сформульовано принципи створення екологічно безпечної технології виробництва нітрату крохмалю яка дозволяє, за рахунок запропонованих технологічних удосконалень, значно зменшити техногенне навантаження на довкілля у виробництві вибухових речовин.

2. Відпрацювання такого технологічного процесу в лабораторних умовах дозволило встановити його режими за яких забезпечується ефективна регенерація за існуючими технологіями осаджувального розчину після

осадження нітрату крохмалю, що виключає потрапляння кислих стоків в оточуюче середовище, та висока хімічна стійкість одержуваного нітрату крохмалю.

3. Розроблено варіант технологічної схеми безперервного виробництва нітрату крохмалю за екологічно безпечною технологією з використанням барабанного вакуум-фільтру, в якому поєднані всі операції стабілізації нітрату крохмалю.

ВИСНОВКИ

Основні наукові та практичні результати дисертаційної роботи полягають в наступному.

1. В умовах нітрування крохмалю нітратно-сульфатнокислотою сумішшю всі залежності вмісту нітрогену в одержуваному нітраті крохмалю від режимних параметрів характеризуються його максимальними значеннями за певних параметрів. Нітрат крохмалю зберігає зернисту структуру вихідного крохмалю, але спостерігається деформування поверхні зерен, що свідчить про зміну їх внутрішньої структури. За нітрування крохмалю водними розчинами однієї нітратної кислоти максимальне значення вмісту нітрогену має тільки його залежність від вмісту води в кислоті, що нітрує, за її значення 2%. Подальше збільшення вмісту води призводить до зниження вмісту нітрогену в нітраті крохмалю та за 30% води процес нітрування припиняється. Зростання вмісту нітрогену зі збільшенням вмісту води від 0% до 2% вказує на нуклеофільний механізм нітрування крохмалю водними розчинами нітратної кислоти. Процес нітрування крохмалю концентрованою нітратною кислотою протікає одночасно з розчиненням крохмальних зерен та утворенням розчину нітрату крохмалю.

2. Кінетичними особливостями нітрування крохмалю водними розчинами нітратної кислоти в умовах його розчинення є наявність двох стадій: швидкої, пов'язаної з розчиненням аморфних областей крохмальних зерен, та повільної – з розчиненням кристалічних областей. На другій стадії вміст нітрогену в нітраті крохмалю виходить на усталене значення. На підставі обробки експериментальних даних одержано емпіричну математичну модель, що описує кінетику нітрування крохмалю нітратною кислотою, та дозволяє обґрунтувати режими проведення процесу, що забезпечують необхідне значення вмісту нітрогену в нітраті крохмалю за зменшення об'єму кислотних відходів виробництва та енерговитрат на їх переробку, що зменшує техногенне навантаження на довкілля.

3. У процесі осадження нітрату крохмалю з розчину в нітратній кислоті у воді він виділяється у вигляді пластівцеподібних частинок, седиментація яких

дає гелеподібний осад. Після сушки осад руйнується на частинки неправильної форми. Висока швидкість осадження нітрату крохмалю з розчину в нітратній кислоті дозволяє припустити про спінодальний механізм цього процесу.

4. Кристалічність осадженого з розчину в нітратній кислоті нітрату крохмалю значно перевищує кристалічність вихідного крохмалю. Свою кристалічність нітрат крохмалю набуває в основному під час нітрування крохмалю, що можна пояснити переходом у нітрувальне середовище амілози під час розчинення крохмалю в процесі його нітрування, та лише частково під час осадження, що пов'язано з особливістю будови макромолекул нітрату амілопектину. Склад осаджувального середовища та модуль осадження мають незначний вплив на процес осадження та стан осадженого нітрату крохмалю, що дозволяє проводити осадження в розбавлену нітратну кислоту, концентрація якої після осадження стає достатньою для подальшої її регенерації, що зменшує техногенне навантаження на навколишнє середовище.

5. Нітрат крохмалю, одержаний з використанням для нітрування крохмалю однієї нітратної кислоти, має більшу хімічну стійкість у порівнянні з нітратом крохмалю, одержаним з використанням нітратно-сульфатнокислотної суміші, що пов'язано з відсутністю у ньому домішки сульфатнокислотних естерів, які каталізують реакцію розкладання. Для його стабілізації достатньо 10 хвилин промивки водою з температурою 90-95°, об'ємом 0,19 м³/кг нітрату крохмалю, що обмежує об'єм кислих стоків мінімально необхідною кількістю води та зменшує техногенне навантаження на оточуюче середовище. Експериментально встановлено, що зі зростанням вмісту нітрогену в нітраті крохмалю температура початку його активного розкладання зменшується, наближаючись до значення 168°C для граничної величини вмісту нітрогену (14,14%). Відповідно нітрат крохмалю є стійким, якщо значення температури початку його активного розкладання більше 168°C.

6. На підставі встановлених закономірностей процесу нітрування крохмалю та процесів, що його супроводжують, розроблено екологічно безпечну технологію виробництва нітрату крохмалю – вибухової речовини, що має

широку сировинну базу в Україні. Технологія має замкнений обіг кислот без кислотних стоків. Вона заснована на нітруванні крохмалю концентрованою (98-90%) нітратною кислотою з одержанням розчину нітрату крохмалю, його осадженні з розчину у водному середовищі, що містить 40-55% нітратної кислоти, промиванні осадженого нітрату крохмалю гарячою (90-95°C) водою, яка після промивки використовується для приготування осаджувального розчину шляхом додавання в неї висококонцентрованої (98%) нітратної кислоти. Сток відпрацьованого осаджувального середовища в таких умовах має концентрацію нітратної кислоти $\approx 50\%$, що дозволяє її ефективно регенерувати із поверненням у виробництво. Такий підхід до одержання нітрату крохмалю дозволяє значно зменшити техногенне навантаження на довкілля у виробництві вибухових речовин.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Liu J. Nitrate Esters Chemistry and Technology. Beijing: Springer Nature Singapore Pte Ltd, 2019. 684 p. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-6647-5>
2. Marziano, N. C., Sampoli, M., Pinna, F., Passerini, A. Thermodynamic nitration rates of aromatic compounds. Part 2. Linear description of rate profiles for the nitration of aromatic compounds in the range 40-98 wt% sulphuric acid. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*. 1984. Vol.19, № 22. P. 1163–1166.
3. Красильникова, А.А. Кондратов С. А. Математическое моделирование адиабатического нитрования бензола и толуола. *Комп'ютерне моделювання в хімії і технологіях та системах сталого розвитку: збірник наукових статей Четвертої міжнародної науково-практичної конференції, м. Київ, 13-15 травня 2014 року / НТУУ «КПІ» Київ, 2014. С. 132-135.*
4. Tarchoun A. F., Trache D., Hamouche M. A., Bessa W., Abdelaziz A., Boukeciat H., Belmehdi D. Unraveling the Characteristics and Thermokinetic Behavior of Emergent Energetic Nitrogen-Rich Polysaccharide Based on Chitosan. *Available at SSRN 4070248 (Electronic Journal)*. 2022. P. 1–29.
5. Urbanski T. Chemistry and Technology of Explosives: Warszawa: Pergamon Press, 1967. Vol. 1. 635 p.
6. Qian Y. E., Zheng L., Xiang H. Y., Yang H. Recent progress in the nitration of arenes and alkenes. *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2021. № 19(22). P. 4835–4851. <https://doi.org/10.1039/D1OB00384D>
7. Parekh S. M., Shukla R., Vasu K. Nitration of aromatic compounds without using sulphuric acid. *Spring National Meeting*. 2007.
8. Kobe, K., Lakemeyer, J. Effect of Nitrosylsulfuric Acid on Rate of Mononitration of Toluene. *Industrial & Engineering Chemistry*. 1958. Vol. 50, № 11. P.1691–1694. <https://doi.org/10.1021/ie50587a050>
9. Grebenyuk, A. D., Andreev, S. A., Stempnevskaya, I. A., Levkovich, M. G., & Tashmukhamedova, A. K. Nitration of benzo crown ethers with potassium nitrate in

polyphosphoric acid. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2000. № 36. P. 1449–1456.

10. Feuer, H., Lawrence, J. P. Alkyl nitrate nitration of active methylene compounds. IX. Nitration of alkyl substituted heterocyclic compounds. *The Journal of Organic Chemistry*. 1972. Vol. 37, № 23. P. 3662–3670.

11. Cheung, C. Studies of the nitration of cellulose-application in new membrane materials: PhD thesis. Vancouver, 2014. 90 p.

12. Ershov, B. G., Panich, N. M. Chemical and spectral behavior of nitric acid in aqueous sulfuric acid solutions: Absorption spectrum and molar absorption coefficient of nitronium ion. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2018. №188. P. 179–182. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.06.042>

13. Hoggett, J. G., Moodie R.B, Prnton J.R., Schofield K. Nitration and aromatic reactivity. London: Cambridge University Press, 1971. 244 p.

14. Chédin, J. Essai d'une description quantitative des mélanges d'acide nitrique et d'eau hydrates-Équations d'équilibre-Ionisation. *Journal de Chimie Physique*. 1952. №49. P. 109–125.

15. Ridd J. H. The range of radical processes in nitration by nitric acid. *Chemical Society Reviews*. 1991. № 20. C. 149–165. [doi:10.1039/CS9912000149](https://doi.org/10.1039/CS9912000149)

16. Evans C. M. Practical Considerations in Concentration and Recovery of Nitration-Spent Acids. *ACS Symposium Series*. 1996. Vol. 623, № 5. P. 250–268. [doi:10.1021/bk-1996-0623.ch022](https://doi.org/10.1021/bk-1996-0623.ch022)

17. Laali K. K., Gettwert V. J. Electrophilic nitration of aromatics in ionic liquid solvents. *Journal of Organic Chemistry*. 2001. Vol. 66, № 1. P. 35–40. <https://doi.org/10.1021/jo000523p>

18. Gong, S., Liu, L., Zhang, J., & Cui, Q. Stable and eco-friendly solid acids as alternative to sulfuric acid in the liquid phase nitration of toluene. *Process Safety and Environmental Protection*. 2014. Vol. 92, №6. P. 577–582. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2013.03.005>

19. Sreedhar I., Singh M., Raghavan K. V. Scientific advances in sulfuric acid free toluene nitration. *Catalysis science and technology*. 2013. Vol. 3. P. 2499–2508. DOI: [10.1039/c3cy00337j](https://doi.org/10.1039/c3cy00337j)
20. Duehr J. Nitration technology for aromatics as described in the patent literature. *ACS Symposium Series*. 2013. Vol. 1155. P. 71–82. doi: [10.1021/bk-2013-1155.ch006](https://doi.org/10.1021/bk-2013-1155.ch006)
21. Gattrell M., Louie B. Adiabatic nitration for mononitrotoluene (MNT) production. *ACS Symposium Series*. 2013. Vol. 1155. P. 27–48. doi: [10.1021/bk-2013-1155.ch003](https://doi.org/10.1021/bk-2013-1155.ch003)
22. Delaude, L., Laszlo, P., Smith, K. Heightened selectivity in aromatic nitrations and chlorinations by the use of solid supports and catalysts. *Accounts of chemical research*. 1993. Vol.26, №12. P. 607–613. <https://doi.org/10.1021/ar00036a001>
23. Anuradha V., Srinivas P. V., Aparna P., Rao J. M. p-Toluenesulfonic acid catalyzed regiospecific nitration of phenols with metal nitrates. *Tetrahedron Letters*. 2006. Vol. 47, № 28. P. 4933–4935. doi:[10.1016/j.tetlet.2006.05.017](https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2006.05.017)
24. Bose A., Sanjoto W. P., Villarreal S., Aguilar H., Banik B. K. Novel nitration of estrone by metal nitrates. *Tetrahedron Letters*. 2007. Vol. 48, № 23. P. 3945–3947. doi:[10.1016/j.tetlet.2007.04.050](https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2007.04.050)
25. Dickson, S. J. The mechanism of nitration of diphenylamine in the nitric acid-acetic anhydride system: PhD thesis. Christchurch, 1964. 88 p.
26. Paul, M. A. Kinetics of Aromatic Nitration in Acetic Anhydride¹. *Journal of the American Chemical Society*. 1958. Vol.80, № 20. P. 5329–5332. <https://doi.org/10.1021/ja01553a001>
27. Megges, R., Weiland, J., Undeutsch, B., Büchting, H., & Schön, R. The nitration of canrenone with acetic anhydride/nitric acid. *Steroids*. 1997. Vol. 62, № 12. P. 762–766. [https://doi.org/10.1016/S0039-128X\(97\)00073-1](https://doi.org/10.1016/S0039-128X(97)00073-1)
28. Wade, P. A., Pappas, N., Miller, C. J., & Costa, S. A. (2019). Nitration reactions of conjugated compounds employing lithium nitrate and trifluoroacetic

anhydride. *Canadian Journal of Chemistry*. 2019. Vol. 97, №8. P. 591–596. <https://doi.org/10.1139/cjc-2019-0024>

29. Smith K., Musson A., DeBoos G. A. Superior methodology for the nitration of simple aromatic compounds. *Chemical Communications*. 1996. № 4. P. 469–470.

30. Fujimoto M., Sato T., Hata K. Medium-sized cyclophanes. III. The nitration reaction of [2.2] metacyclophane with benzoyl nitrate. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1967. Vol. 40, № 3. P. 600–605. <https://doi.org/10.1246/bcsj.40.600>

31. Olah G. A., Narang S. C., Olah J. A., Lammertsma K. Recent aspects of nitration: New preparative methods and mechanistic studies (A Review). *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 1982. Vol. 79, № 14. P. 4487–4494. <https://doi.org/10.1073/pnas.79.14.4487>

32. Olah G. A., Rochin C. Desilylative Nitration of Alkyl- and Allylsilanes with Nitronium Salts. *Journal of Organic Chemistry*. 1987. Vol. 52, № 4. P. 701–702. <https://doi.org/10.1021/jo00380a046>

33. Kuchurov I. V., Zharkov M. N., Fershtat L. L., Makhova N. N., Zlotin S. G. Prospective Symbiosis of Green Chemistry and Energetic Materials. *ChemSusChem*. 2017. Vol. 10, № 20. P. 3914–3946. DOI: 10.1002/cssc.201701053

34. Belson, D. J., Strachan, A. N. Aromatic nitration in aqueous nitric acid. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*. 1989. Vol. 2, №1. P. 15–19. <https://doi.org/10.1039/P29890000015>

35. Caesar G. V. Starch Nitrate. *Advances in Carbohydrate Chemistry*. 1958. Vol. 13. P. 331–345. [https://doi.org/10.1016/S0096-5332\(08\)60360-4](https://doi.org/10.1016/S0096-5332(08)60360-4)

36. TM 9-1300-214. Military Explosives. Washington: Headquarters Department of the Army, 1984. 355 p.

37. Nasrollahzadeh, M., Sajjadi, M., Iravani, S., Varma, R. S. Starch, cellulose, pectin, gum, alginate, chitin and chitosan derived (nano) materials for sustainable water treatment: A review. *Carbohydrate polymers*. 2021. Vol. 251. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116986>

38. Thomas, S., Visakh, P., Mathew, A. P. Advances in natural polymers. Composites and nanocomposites. Springer, 2013. 423 p.

39. Бондаренко, Ю. В., Мельник, Л. І. Полімерні біорозкладні матеріали і виробу. *In The 13 th International scientific and practical conference "Modern directions of scientific research development" June 15-17, 2022 / BoScience Publisher, Chicago, USA. 2022. P. 265–267.*

40. Starch: chemistry and technology / ed. by R. L. Whistler, J. N. BeMiller, E. F. Paschall. Academic Press, 2012. 717 p.

41. Пічкур В. Я., Лазаренко М. М., Алексєєв О. М., Ковбаса В. М., Лазаренко М. В. Термогравіметричне дослідження екструдованих та нативних видів крохмалю. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2015. Т. 1, № 6. С. 52–56. DOI: [10.15587/1729-4061.2015.33116](https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.33116)

42. Антоненко, Л. П., Задніпрянець, Ю. М. Використання модифікованого крохмалю в целюлозно-паперовій промисловості. *Вісник Національного технічного університету України Київський політехнічний інститут. Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження*. 2012. № 1. С. 87–90.

43. Литвяк В., Алексеенко М., Альберт К. Формирование крахмальной гранулы и механизм химической модификации крахмала. *Наука и инновации*. 2016. Т. 3, № 157. С. 63–67.

44. Sadeghizadeh-Yazdi J., Habibi M., Kamali A. A., Banaei M. Application of edible and biodegradable starch-based films in food packaging: a systematic review and meta-analysis. *Investigación actual en nutrición y ciencia de los alimentos*. 2019. Vol. 7, № 3. P. 624–637. <http://dx.doi.org/10.12944/CRNFSJ.7.3.03>

45. Jiang T., Duan Q., Zhu J., Liu H., Yu L. Starch-based biodegradable materials: Challenges and opportunities. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. 2020. Vol. 3, № 1. P. 8–18. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2019.11.003>

46. Molavi H., Behfar S., Shariati M. A., Kaviani M., Atarod S. A review on biodegradable starch based film. *Journal of microbiology, biotechnology and food sciences*. 2015. Vol. 4, № 5. P. 456–461. doi: [10.15414/jmbfs.2015.4.5.456-461](https://doi.org/10.15414/jmbfs.2015.4.5.456-461)

47. Hanashiro I., Sakaguchi I., Yamashita H. Branched structures of rice amylose examined by differential fluorescence detection of side-chain distribution. *Journal of*

Applied Glycoscience. 2013. Vol. 60, № 1. P. 79–85. [doi:10.5458/jag.jag.JAG-2012_012](https://doi.org/10.5458/jag.jag.JAG-2012_012)

48. Sarian F. D. Unique features of several microbial α -amylases active on soluble and native starch: PhD thesis. Groningen, 2016. 227 p.

49. Van Bekkum, H., Rper, H., Voragen, F. (Eds.). Carbohydrates as Organic Raw Materials III. Wageningen: 1996. 315 p. [doi:10.1002/9783527614899](https://doi.org/10.1002/9783527614899)

50. Imberty A., Buléon A., Tran V., Péerez S. Recent advances in knowledge of starch structure. *Starch-Stärke*. 1991. Vol. 43, № 10. P. 375–384. <https://doi.org/10.1002/star.19910431002>

51. Yassaroh, Y., Woortman, A. J., Loos, K.. A new way to improve physicochemical properties of potato starch. *Carbohydrate polymers*. 2019. Vol. 204. P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.09.082>

52. Gallant D. J., Bouchet B., Baldwin P. M. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. *Carbohydrate Polymers*. 1997. Vol. 32, № 3–4. P. 177–191. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(97\)00008-8](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(97)00008-8)

53. French D. Fine structure of starch and its relationship to the organization of starch granules. *Journal of the Japanese Society of Starch Science*. 1972. Vol. 19, № 1. P. 8–25. <https://doi.org/10.5458/jag1972.19.8>

54. Bertoft E. On the building block and backbone concepts of amylopectin structure. *Cereal Chemistry*. 2013. Vol. 90, № 4. P. 294–311. <https://doi.org/10.1094/CCHEM-01-13-0004-FI>

55. Bertoft E., Koch K., Åman P. Building block organisation of clusters in amylopectin from different structural types. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2012. Vol. 50, № 5. P. 1212–1223. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.03.004>

56. Kasemsuwan T., Jane J. Location of amylose in normal starch granules. II. Locations of phosphodiester cross-linking revealed by phosphorus-31 nuclear magnetic resonance. *Cereal Chemistry*. 1994. Vol. 71, № 3. P. 282–286.

57. Pilling E., Smith A. M. Growth ring formation in the starch granules of potato tubers. *Plant Physiology*. 2003. Vol. 132, № 1. P. 365–371. <https://doi.org/10.1104/pp.102.018044>

58. Fulton D. C., Edwards A., Pilling E., Robinson H. L., Fahy B., Seale R., Kato L., Donald A. M., Geigenberger P., Martin C., Smith A. M. Role of granule-bound starch synthase in determination of amylopectin structure and starch granule morphology in potato. *Journal of Biological Chemistry*. 2002. Vol. 277, № 13. P. 10834–10841. <https://doi.org/10.1074/jbc.M111579200>

59. Lim M. H., Wu H., Reid D. S. The effect of starch gelatinization and solute concentrations on $T(g')$ of starch model system. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2000. Vol. 80, № 12. P. 1757–1762. [https://doi.org/10.1002/1097-0010\(20000915\)80:12<1757::AID-JSFA703>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/1097-0010(20000915)80:12<1757::AID-JSFA703>3.0.CO;2-Y)

60. Tester R. F., Debon S. J. J. Annealing of starch – a review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2000. Vol. 27, № 1. P. 1–12. [https://doi.org/10.1016/S0141-8130\(99\)00121-X](https://doi.org/10.1016/S0141-8130(99)00121-X)

61. Singh J., Colussi R., McCarthy O. J., Kaur L. Potato starch and its modification. *Advances in potato chemistry and technology (Second edition)*. Academic Press. 2016. P. 195–247. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800002-1.00008-X>

62. Koganti N., Mitchell J. R., Ibbett R. N., Foster T. J. Solvent effects on starch dissolution and gelatinization. *Biomacromolecules*. 2011. Vol. 12, № 8. P. 2888–2893. <https://doi.org/10.1021/bm200390a>

63. Ren F., Wang J., Xie F., Zan K., Wang S., Wang S. Applications of ionic liquids in starch chemistry: a review. *Green Chemistry*. 2020. Vol. 22, № 7. P. 2162–2183.

64. Kasemwong K., Piyachomkwan K., Wansuksri R., Sriroth K. Granule sizes of canna (*Canna edulis*) starches and their reactivity toward hydration, enzyme hydrolysis and chemical substitution. *Starch/Stärke*. 2008. Vol. 60, № 11. P. 624–633. <https://doi.org/10.1002/star.200800229>

65. Andreeva S., Kolesnikova M. Study of microstructure of physically modified starches to justify the use in sauce technology. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2014. Vol. 5, № 11. P. 4–8.
66. Заболотец А. А., Ермаков А. И., Литвяк В. В. Размеры и морфологические особенности зерен нативного крахмала разного ботанического происхождения. *Наукові праці НУХТ*. 2018. Т. 24, № 1. С. 245–255. DOI: [10.24263/2225-2924-2018-24-1-31](https://doi.org/10.24263/2225-2924-2018-24-1-31)
67. Nevell, T. P., Zeronian, S. H. Cellulose chemistry and its applications. Chichester: Ellis Horwood Ltd, 1985. 552 p.
68. Wilson, G. L., Miles, F. D. The nitration of cellulose. Part I. Nitration in the vapour of nitric acid. *Transactions of the Faraday Society*. 1944. Vol. 40. P. 150–163.
69. Israelashvili S. Mechanism of the nitration of starch. *Nature*. 1950. Vol. 165. P. 686–686.
70. Urbanski T., Laverton S., Ornaf W. Chemistry and technology of explosives. Volume 2. Warszawa: PWN-Polish scientific publishers, 1964. 517 p.
71. Spurlin, H. M. Mechanism of Cellulose Reactions. *Transactions of The Electrochemical Society*. 1938. Vol.73, № 1. P. 95-109. DOI [10.1149/1.3493991](https://doi.org/10.1149/1.3493991)
72. Nikolsky, S. N., Zlenko, D. V., Melnikov, V. P., Stovbun, S. V. The fibrils untwisting limits the rate of cellulose nitration process. *Carbohydrate polymers*. 2019. Vol. 204. P. 232-237. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.019>
73. Heinze, T. Cellulose: structure and properties. Cellulose chemistry and properties: fibers, nanocelluloses and advanced materials. Springer, 2016. 341 p.
74. Process for making starch nitrates: pat. 2,995,549 USA; filled 07.07.1958; assigned 08.08.1961.
75. Blaker, R. H., Badger, R. M., Noyes, R. M. Molecular Properties of Nitrocellulose. II. Studies of Molecular Heterogeneity. *The Journal of Physical Chemistry*. 1947. Vol. 51, № 2. P. 574–579. <https://doi.org/10.1021/j150452a026>
76. F.D.Miles. Cellulose Nitrate. London: Oliver and Boyd, London, 1955. 422 p.

77. Miles, F. D., Milbourn, M. The Structure of Nitrated Cellulose. I. *The Journal of Physical Chemistry*. 1930. Vol. 34, №11. P 2598–2606. <https://doi.org/10.1021/j150317a012>

78. Morris, E., Pulham, C. R., Morrison, C. A. Structure and properties of nitrocellulose: approaching 200 years of research. *RSC advances*. 2023. Vol 13, № 46. P 32321–32333. DOI: [10.1039/D3RA05457H](https://doi.org/10.1039/D3RA05457H)

79. Dechet M. A., Goblirsch A., Romeis S., Zhao M., Lanyi F. J., Kaschta J., Schubert D. W., Drummer D., Peukert W., Schmidt J. Production of polyamide 11 microparticles for Additive Manufacturing by liquid-liquid phase separation and precipitation. *Chemical Engineering Science*. 2019. Vol. 197. P. 11–25. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.11.051>

80. Waddon A. J., Karasz F. E. Crystalline and amorphous morphologies of an aromatic polyimide formed on precipitation from solution. *Polymer*. 1992. Vol. 33, № 18. P. 3783–3789. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(92\)90364-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(92)90364-3)

81. Wienk I. M., Boom R. M., Beerlage M. A. M., Bulte A. M. W., Smolders C. A., Strathmann H. Recent advances in the formation of phase inversion membranes made from amorphous or semi-crystalline polymers. *Journal of Membrane Science*. 1996. Vol. 113, № 2. P. 361–371. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00256-1](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00256-1)

82. Lin, D. J., Chang, C. L., Huang, F. M., & Cheng, L. P. Effect of salt additive on the formation of microporous poly (vinylidene fluoride) membranes by phase inversion from LiClO₄/water/DMF/PVDF system. *Polymer*. 2003. Vol. 44, № 2. P. 413–422. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00731-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00731-0)

83. Young, T. H., Cheng, L. P., Lin, D. J., Fane, L., Chuang, W. Y. Mechanisms of PVDF membrane formation by immersion-precipitation in soft (1-octanol) and harsh (water) nonsolvents. *Polymer*. Vol. 40, № 19. P. 5315–5323. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00747-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00747-2)

84. Bil'dyukevich, A. V., Ermolinskaya, T. M., Fen'ko, L. A. Structure and permeability of fluoroplastic membranes cast from polymer-solvent-precipitator ternary systems. *Polymer Science Series A*. 2007. Vol. 49. P. 1226–1232.

85. Chakrabarty B., Ghoshal A. K., Purkait M. K. Effect of molecular weight of PEG on membrane morphology and transport properties. *Journal of Membrane Science*. 2008. Vol. 309, № 1–2. P. 209–221. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.10.027>

86. Feng Y., Han G., Chung T. S., Weber M., Widjojo N., Maletzko C. Effects of polyethylene glycol on membrane formation and properties of hydrophilic sulfonated polyphenylenesulfone (sPPSU) membranes. *Journal of Membrane Science*. 2017. Vol. 531. P. 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.02.040>

87. Makarov, I. S., Golova, L. K., Vinogradov, M. I., Mironova, M. V., Levin, I. S., Bondarenko, G. N., Kulichikhin, V. G. The Role of Isobutanol as a Precipitant of Cellulose Films Formed from N-Methylmorpholine N-Oxide Solutions: Phase State and Structural and Morphological Features. *Polymer Science, Series A*. 2019. Vol. 61. P. 598–609.

88. Nowicka G., Nowicki W. Влияние низкомолекулярного электролита на осаждение полиакриламида из водных растворов при добавлении метанола. *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2002. Т. 44, № 11. С. 2030–2035.

89. Dixon D. J., Johnston K. P., Bodmeier R. A. Polymeric materials formed by precipitation with a compressed fluid antisolvent. *AIChE Journal*. 1993. Vol. 39, № 1. P. 127–139. <https://doi.org/10.1002/aic.690390113>

90. Wilker, S., Heeb, G., Vogelsanger, B., Petržilek, J., & Skladal, J. Triphenylamine—a ‘New’ stabilizer for nitrocellulose based propellants—Part I: chemical stability studies. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics: An International Journal Dealing with Scientific and Technological Aspects of Energetic Materials*. 2007. Vol. 32, № 2. P.135–148. <https://doi.org/10.1002/prop.200700014>

91. Chai, H., Duan, Q., Cao, H., Li, M., Qi, K., Sun, J., Yang, X.. Experimental study on the effect of storage conditions on thermal stability of nitrocellulose. *Applied Thermal Engineering*, 2020. Vol. 180. P. 115871. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.115871>

92. Kent, J. A. (Ed.). Handbook of industrial chemistry and biotechnology. Springer Science & Business Media, 2013.

93. Chelouche S., Trache D., Neves C. M. S. S., Pinho S. P., Khimeche K., Benziane M. Solid + liquid equilibria and molecular structure studies of binary mixtures for nitrate ester's stabilizers: Measurement and modeling. *Thermochimica Acta*. 2018. Vol. 666. P. 197–207. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.07.002>

94. Trache D., Tarchoun A. F. Stabilizers for nitrate ester-based energetic materials and their mechanism of action: a state of the art review. *Journal of Materials Science*. 2018. Vol. 53, № 1. P. 100–123. DOI: 10.1007/s10853-017-1474-y

95. Yoon, K. S., Ryu, S. K. Removal of NO using surface modified activated carbon fiber (ACF) by impregnation and heat-treatment of propellant waste. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2010. Vol. 27. P. 1882–1886.

96. Coen E. Investigation of alternative stabilisers for nitrocellulose gun propellants. The Defence Academy Year book, 2012. 277 p.

97. Harmon, D. J., Jacobs, H. L. Degradation of natural rubber during mill mastication. *Journal of Applied Polymer Science*. 1966. Vol.10, № (2). P. 253–257.

98. Доманцевич, Н. І., Яцишин, Б. П. Теоретичні аспекти процесів старіння полімерних матеріалів. *Вісник ЛТЕУ. Технічні науки*, 2022 № 30. С. 5–13. <https://doi.org/10.36477/2522-1221-2022-30-01>

99. Балабан, С. М., Якубишин, О.. Дослідження старіння теплоізоляційних будівельних матеріалів на полімерній основі. *Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції „Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій “до 100 річчя з дня заснування НАН України та на вшанування пам'яті Івана Пулюя (100 річчя з дня смерті), Тернопіль, 22-24 травня 2018 року / ТНТ Тернопіль, 2018. С. 26.*

100. Cieślak, K., Gańczyk-Specjalska, K., Drożdżewska-Szymańska, K., Uszyński, M. (2021). Effect of stabilizers and nitrogen content on thermal properties of nitrocellulose granules. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2021. Vol. 143, №5. P. 3459–3470. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09304-8>

101. Chang, J. I., Chen, C. H., & Liu, G. S. The experience of waste minimization at a nitrocellulose manufacturing plant. *Resources, conservation and*

recycling. 2000. Vol. 30, № 4. P. 333–351. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(00\)00070-7](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(00)00070-7)

102. Evaluation criteria guide for water pollution prevention, control, and abatement programs. Washington: Headquarters Department of the Army, 1987. 177 p.

103. Toudjine, S., Boulkadid, M. K., Trache, D., Louafi, E., Akbi, H., Belkhiri, S., Kadri, D. E. Synergetic effect of nano and micro titanium dioxide on the thermal decomposition behavior and chemical stability of nitrocellulose. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2023. Vol. 148, №14. P. 6909–6925.

104. Krumlinde, P., Ek, S., Tunestål, E., Hafstrand, A. Synthesis and characterization of novel stabilizers for nitrocellulose-based propellants. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2017. Vol. 42, № 1. P. 78–83. <https://doi.org/10.1002/prop.201600122>

105. 105. Thermally stable nitrostarch: pat. 3383378 USA: C06b 9/04. № 596,737; filled 23.11.1966; assigned 13.05.1975.

106. 106. Shalash Z. A.-R. Studies on nitration of starch; stabilization and explosive properties of starch nitrates: PhD thesis. Zurich, 1955. 162 p. <https://doi.org/10.3929/ethz-a-000088955>

107. 107. Verschragen, P. Comparative Investigation of some Methods for the Determination of the Nitrogen Content of Nitrocellulose. *Analytica Chimica Acta*. 1955. Vol. 12. P. 227–230. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)87832-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)87832-0)

108. 108. López-López, M., de la Ossa, M. Á. F., Galindo, J. S., Ferrando, J. L., Vega, A., Torre, M., & García-Ruiz, C. New protocol for the isolation of nitrocellulose from gunpowders: Utility in their identification. *Talanta*. 2010. Vol. 81, № 4-5. P. 1742–1749. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.03.033>

109. Liu, Y., Shao, Z., Wang, W., Li, W., Lv, Y., & Sun, J. System and method for simultaneous measurement of nitrogen content and uniformity of nitration of nitrocellulose. *Central European Journal of Energetic Materials*. 2018. Vol. 15, № 4. DOI: [10.22211/cejem/93601](https://doi.org/10.22211/cejem/93601)

110. Rakić, M., Krstović, M., Dimić, M., Fidanovski, B. Classical methods of Chemical stability: Comparison of analyses for gunpowders. *Scientific Technical Review*. 2021. Vol. 71, № 1. P. 25–29. [DOI: 10.5937/str2101025R](https://doi.org/10.5937/str2101025R)
111. Rogers R.N. Thermochemistry of explosives. *Termochimica Acta*. 1975. Vol. 11. P. 131-139.
112. Van Soest, J. J., Tournois H., de Wit D., Vliegthart J. F. Short-range structure in (partially) crystalline potato starch determined with attenuated total reflectance Fourier-transform IR spectroscopy. *Carbohydrate Research*. 1995. Vol. 279. P. 201–214. [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(95\)00270-7](https://doi.org/10.1016/0008-6215(95)00270-7)
113. Wang M., Wu Y., Liu Y., Ouyang J. Effect of ultrasonic and microwave dual-treatment on the physicochemical properties of chestnut starch. *Polymers*. 2020. Vol. 12, № 8. P. 1–12. <https://doi.org/10.3390/polym12081718>
114. Tiange S., Jing Z., Xue C., Shigang S., Haiyang D. Effect of the amylose/amylopectin ratio on the millet starch retrogradation by asymmetrical field-flow fractionation. *ournal of Hebei University (Natural Science Edition)*. 2021. Vol. 41, № 2. P. 147–154. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1000-1565.2021.02.006>
115. Shah A., Wu Z., Qiang D., Cao S., Wang Y. Impact of ultrasound-assisted treatment on the physicochemical and structural properties of parboiled rice resistant starch with different amylose content. 2022. P. 1–20. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-2302108/v1>
116. Castillo L. A., López O. V., García M. A., Barbosa S. E., Villar M. A. Crystalline morphology of thermoplastic starch/talc nanocomposites induced by thermal processing. *Heliyon*. 2019. Vol. 5, № 6. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01877>
117. Chung H. J., Liu Q., Hoover R. Impact of annealing and heat-moisture treatment on rapidly digestible, slowly digestible and resistant starch levels in native and gelatinized corn, pea and lentil starches. *Carbohydrate Polymers*. 2009. Vol. 75, № 3. P. 436–447. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.08.006>
118. Mina J., Valadez-González A., Herrera-Franco P., Zuluaga F., Delvasto S. Physicochemical characterization of natural and acetylated thermoplastic cassava

starch caracterización fisicoquímica de almidón termoplástico de yuca natural y acetilada. *Dyna*. 2011. Vol. 78, № 166. P. 166–173.

119. Tishchenko S. D., Parfenova D. A., Lukashov V. K. Methodology of nitration of starch with aqueous nitric acid solution. *Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи*: матеріали VI Всеукраїнської науково-методичної конференції, м. Шостка, 22 квітня 2021 року / СумДУ Суми, 2021. С. 33–34.

120. Лукашов В. К., Тищенко С. Д., Серeda В. І., Артюхов А. Є. Закономірності процесу нітрування крохмалю нітратною кислотою. *Питання хімії та хімічної технології*. 2023. № 1. С. 66–72. DOI: [10.32434/0321-4095-2023-146-1-66-72](https://doi.org/10.32434/0321-4095-2023-146-1-66-72)

121. Тищенко С. Д., Лукашов В. К. Зміни ІЧ спектру нітрату крохмалю при його нітруванні азотною кислотою. *Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво*: матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції, м. Шостка, 20-22 жовтня 2021 року / СумДУ Суми, 2021. С. 65–68.

122. Hughes, E. D., Ingold, C. K., Reed, R. I. Kinetics and mechanism of aromatic nitration. Part II. Nitration by the nitronium ion, NO_2^+ , derived from nitric acid. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. 1955. P. 2400–2440.

123. Dankar, I., Haddarah, A., Omar, F. E., Pujolà, M., Sepulcre, F. (2018). Characterization of food additive-potato starch complexes by FTIR and X-ray diffraction. *Food Chemistry*. 2018. Vol. 260. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.03.138>

124. de la Ossa, M. Á. F., López-López, M., Torre, M., García-Ruiz, C. Analytical techniques in the study of highly-nitrated nitrocellulose. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2011. Vol. 30, № 11. P. 1740-1755. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.06.014>

125. Moore, D. S., McGrane, S. D. Comparative infrared and Raman spectroscopy of energetic polymers. *Journal of molecular structure*. 2003. Vol. 661. P.561–566. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(03\)00522-2](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(03)00522-2)

126. Тищенко С. Д., Лукашов В. К. Розробка методики визначення вмісту азоту в нітраті крохмалю. *Освіта, наука та виробництво: розвиток та*

перспективи: матеріали IV Всеукр. наук.-метод. конф., м. Шостка, 19 квітня 2018 року / СумДУ Суми, 2018. С. 29-30.

127. Lukashov V. K., Tishchenko S. D., Shevtsova T. N., Sereda V. I. Kinetics of Starch Nitration Process With Nitric Acid. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2022. Vol. 30, № 3. P. 451–458. doi: 10.15421/jchemtech.v30i3.262889

128. Miller-Chou, B. A., Koenig, J. L. A review of polymer dissolution. *Progress in polymer science*. 2003. Vol. 28, № 8. P. 1223–1270. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(03\)00045-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(03)00045-5)

129. Тищенко С. Д., Серeda В. І., Лукашов В. К. Вплив складу нітрувальної суміші на вміст азоту в нітраті крохмалю. *Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво*: матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції, м. Шостка, 14-16 листопада 2018 року / СумДУ Суми, 2018. С. 74-75.

130. Тищенко С. Д., Лукашов В. К. Вплив режимних параметрів процесу нітрування на вміст азоту в нітраті крохмалю. *Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи*: матеріали V Всеукраїнської науково-методичної конференції, м. Шостка, 18 квітня 2019 року / СумДУ Суми, 2019. С. 32-33.

131. Lukashov V. K., Sereda V. I., Tishchenko S. D. Technological aspects of nitration of starch with nitrogen-sulfur acid mixture. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2019. Vol. 27, № 2. P. 169–178. doi:10.15421/081918

132. Pabis, S., Jayas, D. S., Cenkowski, S. *Grain drying: theory and practice*. John Wiley & Sons, 1998.

133. Findik, F. Improvements in spinodal alloys from past to present. *Materials & Design*. 2012. Vol. 42. P. 131–146. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.05.039>

134. Лукашов В. К., Тищенко С. Д. Хімічна стійкість і стабілізація нітрату крохмалю. *Chemistry, technology and application of substances*.

135. Тищенко С. Д., Серeda В. І., Парфенова Д. О., Лукашов В. К. Методика визначення кристалічності нітрату крохмалю. *Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи*: матеріали VII Всеукраїнської науково-методичної конференції, м. Шостка, 2 червня 2022 року / СумДУ Суми, 2022. С. 18-19.

136. Jiang, Q., Xu, X., Jin, Z., Tian, Y., Hu, X., & Bai, Y. Physico-chemical properties of rice starch gels: Effect of different heat treatments. *Journal of Food Engineering*. 2011. Vol. 107, № 3-4. P. 353–357. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.07.006>

137. Лукашов В. К., Тищенко С. Д. Осадження нітрату крохмалю з розчинів нітратної кислоти. *Питання хімії та хімічної технології*.

138. Тищенко С. Д., Лукашов В. К. Порівняння хімічної стійкості нітрату крохмалю одержаного нітруванням нітратною кислотою та нітратно-сульфатокислотної сумішшю. *Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво*: матеріали VI Міжнародної науково-практичної конференції, м. Шостка, 23-25 листопада 2022 року / СумДУ Суми, 2022. С. 52-55.

139. Тищенко С. Д., Лукашов В. К., Васильцов П. О., Олійник В. Г. Методика визначення температури початку активного розкладання нітрату крохмалю. *Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи*: матеріали VIII Всеукраїнської науково-методичної конференції, м. Шостка, 27 квітня 2023 року / СумДУ Суми, 2023. С. 8-9.

140. Тищенко С. Д., Лукашов В. К. Розробка принципів безстічної технології виробництва нітрату крохмалю. *Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво*: матеріали VII Міжнародної науково-практичної конференції, м. Шостка, 22-24 листопада 2023 року / СумДУ Суми, 2023. С. 47-49.

141. Тищенко С.Д. Лукашов В.К., Пляцук Л. Д. Екологічно безпечна технологія виробництва нітрату крохмалю. *Scientific and technical journal «Technogenic and Ecological Safety»*. 2024. № 15 (1/2024). С. 54-61. DOI: [10.52363/2522-1892.2024.1.5](https://doi.org/10.52363/2522-1892.2024.1.5)

142. Sloan J. G. The extractive distillation process for nitric acid concentration using magnesium nitrate. *Advances in Chemistry*. 1976. Vol. 15. P. 128–142. doi: [10.1021/ba-1976-0155.ch009](https://doi.org/10.1021/ba-1976-0155.ch009)

143. Lloyd, J. B. F. Detection and differentiation of nitrocellulose traces of forensic science interest with reductive mode electrochemical detection at a pendent

mercury drop electrode coupled with size-exclusion chromatography. *Analytical Chemistry*, 1984. Vol. 56, № 11. P. 1907–1912. <https://doi.org/10.1021/ac00275a033>

144. Sorgenti, H. A., Sachsel, G. F. (1960). Nitric acid manufacture—theory and practice. *Industrial & Engineering Chemistry*. 1960. Vol. 52, № 2. P. 101–104. <https://doi.org/10.1021/ie50602a019>

145. Winterbauer, H. Improved process for high concentration of nitric acid using magnesium nitrate. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*. 2005. Vol. 28, №6. P. 709–711. <https://doi.org/10.1002/ceat.200500026>

ДОДАТКИ

Додаток А

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації.

1. Lukashov V. K., Sereda V. I., Tishchenko S. D. Technological aspects of nitration of starch with nitrogen sulfur acid mixture. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2019. Вип. 27, № 2. С. 169–178. (Тищенко С.Д. Особистий внесок: проведено експериментальні дослідження на основі яких було встановлено закономірності процесу нітрування крохмалю нітратно-сульфатнокислотою сумішшю та зміну структури крохмальних зерен під час нітрування. Лукашов В.К. Особистий внесок: проведення огляду літературних джерел, постановка задач дослідження обробка експериментальних даних та участь у підготовці тексту статті до публікації. Серeda В.І. Особистий внесок: участь в обробці експериментальних даних та підготовці тексту статті до публікації.).

2. Lukashov V. K., Tishchenko S. D., Shevtsova T. N., Sereda V. I. Kinetics of Starch Nitration Process With Nitric Acid. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2022. Вип. 30, № 3. С. 451–458. (Тищенко С.Д. Особистий внесок: приймав участь у розробці математичного опису кінетики процесу нітрування крохмалю нітратною кислотою, провів експериментальні дослідження та розрахунки на основі яких встановлено кінетичні закономірності цього процесу, брав участь у підготовці тексту статті до публікації. Лукашов В.К. Особистий внесок: проведення огляду літературних джерел та постановка задач дослідження. Серeda В.І. Особистий внесок: участь у підготовці тексту статті до публікації. Шевцова Т.М. Особистий внесок: участь у підготовці тексту статті до публікації.).

3. Лукашов В. К., Тищенко С. Д., Серeda В. І., Артюхов А. Є. Закономірності процесу нітрування крохмалю нітратною кислотою. *Питання хімії та хімічної технології*. 2023. № 1. С. 66–72. (Тищенко С.Д. Особистий внесок: участь проведенні огляду літературних джерел та постановці задач дослідження, провів експериментальні дослідження та обробку

експериментальних даних, на основі яких встановлено закономірності процесу нітрування крохмалю нітратною кислотою, участь у підготовці тексту статті до публікації. Лукашов В.К. Особистий внесок: участь у проведенні огляду літературних джерел, постановці задач дослідження та обробці експериментальних даних. Середа В.І. Особистий внесок: участь у обробці експериментальних даних та підготовці тексту статті до публікації. Артюхов А.Є. Особистий внесок: участь у підготовці тексту статті до публікації.).

4. Тищенко С.Д. Лукашов В.К., Пляцук Л.Д. Екологічно безпечна технологія виробництва нітрату крохмалю. *Scientific and technical journal «Technogenic and Ecological Safety»*. 2024. № 15 (1/2024). С. 54-61. (Тищенко С.Д. Особистий внесок: участь проведенні огляду літературних джерел та постановці задач дослідження, провів експериментальні дослідження, обробку експериментальних даних та брав участь у розробці пропозицій щодо апаратурного оформлення розроблюваного процесу участь у підготовці тексту статті до публікації. Лукашов В.К. Особистий внесок: участь у проведенні огляду літературних джерел, постановці задач дослідження та розробці пропозицій щодо апаратурного оформлення розроблюваного процесу. Пляцук Л.Д. Особистий внесок: участь у підготовці тексту статті до публікації).

5. Лукашов В. К., Тищенко С. Д. Хімічна стійкість і стабілізація нітрату крохмалю. *Chemistry, technology and application of substances*. (Тищенко С.Д. Особистий внесок: участь у постановці задач дослідження, провів експериментальні дослідження та обробку експериментальних даних, участь у підготовці тексту статті до публікації. Лукашов В.К. Особистий внесок: провів огляд літературних джерел, участь у постановці задач та підготовці тексту статті до публікації.).

6. Лукашов В. К., Тищенко С. Д. Осадження нітрату крохмалю з розчинів нітратної кислоти. *Питання хімії та хімічної технології*. (Тищенко С.Д. Особистий внесок: участь у проведенні огляду літературних джерел та постановці задач дослідження, провів експериментальні дослідження, брав участь у обробці експериментальних даних та підготовці тексту статті до

публікації. Лукашов В.К. Особистий внесок: участь у проведенні огляду літературних джерел, постановці задач дослідження, обробці експериментальних даних та підготовці тексту статті до публікації.).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації.

6. Тищенко С. Д., Лукашов В. К. Розробка методики визначення вмісту азоту в нітраті крохмалю. *Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи*: матеріали IV Всеукр. наук.-метод. конф., м. Шостка, 19 квітня 2018 року / СумДУ Суми, 2018. С. 29-30. (Особистий внесок: участь у проведенні експериментальних досліджень та підготовці тез доповідей).

7. Тищенко С. Д., Серeda В. І., Лукашов В. К. Вплив складу нітрувальної суміші на вміст азоту в нітраті крохмалю. *Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво*: матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції, м. Шостка, 14-16 листопада 2018 року / СумДУ Суми, 2018. С. 74-75. (Особистий внесок: участь у проведенні експериментальних досліджень на підставі яких встановлено вплив складу нітрувальної суміші на вміст азоту в нітраті крохмалю).

8. Тищенко С. Д., Лукашов В. К. Вплив режимних параметрів процесу нітрування на вміст азоту в нітраті крохмалю. *Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи*: матеріали V Всеукраїнської науково-методичної конференції, м. Шостка, 18 квітня 2019 року / СумДУ Суми, 2019. С. 32-33. (Особистий внесок: проведено експериментальні дослідження на підставі яких встановлено вплив режимних параметрів процесу нітрування на вміст азоту в нітраті крохмалю).

9. Tishchenko S. D., Parfenova D. A., Lukashov V. K. Methodology of nitration of starch with aqueous nitric acid solution. *Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи*: матеріали VI Всеукраїнської науково-методичної конференції, м. Шостка, 22 квітня 2021 року / СумДУ Суми, 2021. С. 33-34.

(Особистий внесок: проведено експериментальні дослідження та підготував тези доповідей).

10. Тищенко С. Д., Лукашов В. К. Зміни ІЧ спектру нітрату крохмалю при його нітруванні азотною кислотою. *Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво*: матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції, м. Шостка, 20-22 жовтня 2021 року / СумДУ Суми, 2021. С. 65-68. (Особистий внесок: проведено експериментальні дослідження та підготував тези доповідей).

11. Тищенко С. Д., Серeda В. І., Парфенова Д. О., Лукашов В. К. Методика визначення кристалічності нітрату крохмалю. *Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи*: матеріали VII Всеукраїнської науково-методичної конференції, м. Шостка, 2 червня 2022 року / СумДУ Суми, 2022. С. 18-19. (Особистий внесок: участь у проведенні експериментальних досліджень підготував тези доповідей).

12. Тищенко С. Д., Лукашов В. К. Порівняння хімічної стійкості нітрату крохмалю одержаного нітруванням нітратною кислотою та нітратно-сульфатокислотної сумішшю. *Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво*: матеріали VI Міжнародної науково-практичної конференції, м. Шостка, 23-25 листопада 2022 року / СумДУ Суми, 2022. С. 52-55. (Особистий внесок: проведено експериментальні дослідження та підготував тези доповідей).

13. Тищенко С. Д., Лукашов В. К., Васильцов П. О., Олійник В. Г. Методика визначення температури початку активного розкладання нітрату крохмалю. *Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи*: матеріали VIII Всеукраїнської науково-методичної конференції, м. Шостка, 27 квітня 2023 року / СумДУ Суми, 2023. С. 8-9. (Особистий внесок: брав участь у розробці методики визначення температури початку активного розкладання нітрату крохмалю та підготував тези доповідей).

14. Тищенко С. Д., Лукашов В. К. Розробка принципів безстічної технології виробництва нітрату крохмалю. *Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво*: матеріали VII Міжнародної науково-практичної конференції, м.

Шостка, 22-24 листопада 2023 року / СумДУ Суми, 2023. С. 47-49. (Особистий внесок: проведено експериментальні дослідження та підготував тези доповідей).

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації.

15. Спосіб одержання нітрату крохмалю: заявка на винахід № а202304122

Акт впровадження у навчальний процес Шосткинського інституту Сумського державного університету

ЗАТВЕРДЖУЮ



Директорка Шосткинського інституту
Сумського державного університету

Наталія ТУГАЙ

«27 травня» 2024 р.

впровадження у навчальний процес результатів дисертаційної роботи
Тищенка Сергія Дмитровича
«Зменшення техногенного навантаження на довкілля у виробництві вибухових речовин»

Основні положення та результати дисертаційного дослідження Тищенка Сергія Дмитровича на здобуття наукового ступеня доктора філософії впроваджені у навчальний процес та застосовуються під час викладання дисциплін «Технологія виробництва спеціальних високомолекулярних сполук» та «Основи проектування хімічних виробництв» для студентів, які навчаються за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія». Зокрема у навчальному процесі впроваджено запропоновані Тищенко С.Д.:

– математичний опис кінетики процесу нітрування крохмалю нітратною кислотою (дисципліна «Основи проектування підприємств з виробництва високомолекулярних сполук», тема «Методи моделювання»).

– технологічна схема безперервного виробництва нітрату крохмалю за екологічно безпечною технологією та регенерація нітратної кислоти (дисципліна «Технологія виробництва спеціальних високомолекулярних сполук», тема «Технологія виробництва нітратів целюлози та можливих її замінників»).

Завідувачка кафедри
хімічної технології
високомолекулярних сполук
к.т.н.

 Віта СЕРЕДА

Старший викладач кафедри
хімічної технології
високомолекулярних сполук
к.т.н.

 Тетяна ШЕВЦОВА

Старший викладач кафедри
хімічної технології
високомолекулярних сполук
к.х.н.

 Сергій ТИМОФІЇВ

Приклади розрахунку кількості стоків

Теоретичний розрахунок кількості стоків, які потрапляють в оточуюче середовище у випадку нітрування 1 кг крохмалю нітратносульфатнокислотою сумішшю стабілізацією кислою та лужною варками

Склад нітрувальної суміші приймаємо $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3 = 3$, вміст $\text{H}_2\text{O} = 4,3\%$, модуль нітрування 35, вміст кислоти у варильному середовищі 2%. Вміст нітрогену в одержуваному нітраті крохмалю приймаємо 12,85%.

Ступінь заміщення нітрату крохмалю дорівнює:

$$n = \frac{162 \cdot N}{1400 - 45 \cdot N} = \frac{162 \cdot 12,85}{1400 - 45 \cdot 12,85} = 2,533.$$

Витрата моногідрату нітратної кислоти на нітрування крохмалю:

$$m_{\text{HNO}_3\text{рект}} = \frac{2,533 \cdot 63}{162} = 0,985 \text{ кг/кг крохмалю},$$

Маса моногідрату нітратної кислоти, яка після осадження нітрату крохмалю потрапляє в оточуюче середовище:

$$m_{\text{HNO}_3\text{кінц}} = 35 \cdot 1 \cdot (1-0,043)/4 - 0,985 = 8,37 \text{ кг/кг крохмалю}.$$

Маса сульфатної кислоти, яка після осадження нітрату крохмалю потрапляє в оточуюче середовище:

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4\text{поч}} = 35 \cdot 1 \cdot (1-0,043)/4 \cdot 3 = 25,12 \text{ кг/кг крохмалю}.$$

Маса кислоти, яка потрапляє в оточуюче середовище після стабілізації (кислої варки) нітрату крохмалю. Кисла варка проводиться в середовищі сульфатної кислоти, маса моногідрату якої становить:

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4\text{стаб}} = 200 \cdot 0,02 = 4 \text{ кг/кг крохмалю}.$$

Маса карбонату кальцію, яка потрапляє після стабілізації (лужної варки) нітрату крохмалю. Для стабілізації використовується 0,1% водний розчин карбонату кальцію, тоді його маса, яка потрапляє в оточуюче середовище після проведення лужної варки (в перерахунку на суху масу):

$$m_{\text{CaCO}_3} = 200 \cdot 0,001 = 0,2 \text{ кг/кг крохмалю}.$$

Загальна маса моногідрату нітратної кислоти, яка потрапляє в оточуюче середовище за нітрування 1 кг крохмалю:

$$\sum m_{\text{HNO}_3} = 8,37 \text{ кг/кг крохмалю.}$$

Загальна маса моногідрату нітратної кислоти, яка потрапляє в оточуюче середовище за нітрування 1 кг крохмалю:

$$\sum m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 25,12 + 4 = 29,12 \text{ кг/кг крохмалю.}$$

Під час стабілізації нітрату крохмалю одержаного нітратносульфатнокислотним способом використовується води:

- осадження 1000 кг/кг крохмалю;
- кисла варка 198 кг/кг крохмалю;
- міжстадійна промивка водою з температурою 90-95°C 1000 кг/кг крохмалю;
- лужна варка 200 кг/кг крохмалю;
- міжстадійна промивка водою з температурою 90-95°C 1000 кг/кг крохмалю;
- остаточна промивка водою з температурою 20-25°C 1000 кг/кг крохмалю.

Загальна витрата води становить 4398 кг/кг крохмалю, що нітрується.

Теоретичний розрахунок кількості стоків, які потрапляють в оточуюче середовище у випадку нітрування 1 кг крохмалю нітратною кислотою зі стабілізацією кислотою та лужною варками

Склад нітрувальної суміші приймаємо $\text{HNO}_3 = 98\%$, вміст $\text{H}_2\text{O} = 2\%$, модуль нітрування 30, вміст кислоти у варильному середовищі 2%. Вміст нітрогену в одержуваному нітраті крохмалю приймаємо 12,98%.

Ступінь заміщення нітрату крохмалю дорівнює:

$$n = \frac{162 \cdot N}{1400 - 45 \cdot N} = \frac{162 \cdot 12,98}{1400 - 45 \cdot 12,98} = 2,577.$$

Витрата моногідрату нітратної кислоти на нітрування крохмалю:

$$m_{\text{HNO}_3\text{рекц}} = \frac{2,533 \cdot 2,577}{162} = 1,002 \text{ кг/кг крохмалю,}$$

Маса моногідрату нітратної кислоти, яка після осадження нітрату крохмалю потрапляє в оточуюче середовище:

$$m_{\text{HNO}_3\text{кінц}} = 30 \cdot 1 \cdot 0,98 - 1,002 = 28,398 \text{ кг/кг крохмалю.}$$

Маса кислоти, яка потрапляє в оточуюче середовище після стабілізації (кислої варки) нітрату крохмалю. Для кислої варки в цьому випадку використовується водний розчин нітратної кислоти, маса моногідрату якої становить:

$$m_{\text{HNO}_3\text{стаб}} = 200 \cdot 0,02 / 1 = 4 \text{ кг/кг крохмалю.}$$

Маса карбонату кальцію, яка потрапляє після стабілізації (лужної варки) нітрату крохмалю. Для стабілізації використовується 0,1% водний розчин карбонату кальцію, тоді його маса, яка потрапляє в оточуюче середовище після проведення лужної варки (в перерахунку на суху масу):

$$200 \cdot 0,001 = 0,2 \text{ кг/кг крохмалю.}$$

Загальна маса моногідрату нітратної кислоти, яка потрапляє в оточуюче середовище за нітрування 1 кг крохмалю:

$$\sum m_{\text{HNO}_3} = 28,398 + 4 = 32,398 \text{ кг/кг крохмалю.}$$

Під час стабілізації нітрату крохмалю одержаного нітруванням однією нітратною кислотою використовується води:

- осадження 1000 кг/кг крохмалю;
- кисла варка 198 кг/кг крохмалю;
- міжстадійна промивка водою з температурою 90-95°C 1000 кг/кг крохмалю;
- лужна варка 200 кг/кг крохмалю;
- міжстадійна промивка водою з температурою 90-95°C 1000 кг/кг крохмалю;
- остаточна промивка водою з температурою 20-25°C 1000 кг/кг крохмалю.

Загальна витрата води становить 4398 кг/кг крохмалю, що нітрується.

Теоретичний розрахунок кількості стоків, які потрапляють в оточуюче середовище у випадку нітрування 1 кг крохмалю нітратною кислотою зі спрощеним варіантом стабілізації

Склад нітуральної суміші приймаємо $\text{HNO}_3 = 98\%$, вміст $\text{H}_2\text{O} = 2\%$, модуль нітрування 30, стабілізація промивкою водою в кількості 190 кг/кг крохмалю з температурою 95 °C. Вміст нітрогену в одержуваному нітраті крохмалю приймаємо 12,98%.

Ступінь заміщення нітрату крохмалю дорівнює:

$$n = \frac{162 \cdot N}{1400 - 45 \cdot N} = \frac{162 \cdot 12,98}{1400 - 45 \cdot 12,98} = 2,577.$$

Витрата моногідрату нітратної кислоти на нітрування крохмалю:

$$m_{\text{HNO}_3\text{реки}} = \frac{2,533 \cdot 2,577}{162} = 1,002 \text{ кг/кг крохмалю,}$$

Маса моногідрату нітратної кислоти, яка після осадження нітрату крохмалю потрапляє в оточуюче середовище:

$$m_{\text{HNO}_3\text{кінц}} = 30 \cdot 1 \cdot 0,98 - 1,002 = 28,398 \text{ кг/кг крохмалю.}$$

Стабілізація нітрату крохмалю в цьому випадку проводиться однією гарячою водою за температури 90-95°C без додавання кислоти, тому вважаємо, що ця операція не додає кислоти до загального кислого стоку (маса кислоти, яка утримується нітратом крохмалю після осадження врахована на попередньому етапі розрахунку).

Лужна варка за такого варіанту стабілізації не проводиться.

Тоді загальна маса моногідрату нітратної кислоти, яка в цьому випадку скидається в оточуюче середовище становить:

$$\sum m_{\text{HNO}_3} = 28,398 \text{ кг/кг крохмалю.}$$

Під час стабілізації нітрату крохмалю одержаного нітруванням однією нітратною кислотою зі спрощеним варіантом стабілізації використовується води:

- осадження 1000 кг/кг крохмалю;
- промивка водою з температурою 90-95°C 200 кг/кг крохмалю;
- остаточна промивка водою з температурою 20-25°C 1000 кг/кг крохмалю.

Загальна витрата води становить 2200 кг/кг крохмалю, що нітрується.

Теоретичний розрахунок кількості стоків, які надходять на регенерацію за нітрування 1 кг крохмалю нітратною кислотою зі спрощеним варіантом стабілізації

Склад нітрувальної суміші приймаємо $\text{HNO}_3 = 98\%$, вміст $\text{H}_2\text{O} = 2\%$, модуль нітрування 30, осадження в 42%-овий водний розчин нітратної кислоти

у кількості 350 кг/кг крохмалю, стабілізація промивкою водою в кількості 190 кг/кг крохмалю з температурою 95 °С. Вміст нітрогену в одержуваному нітраті крохмалю приймаємо 12,98%.

Ступінь заміщення нітрату крохмалю дорівнює:

$$n = \frac{162 \cdot N}{1400 - 45 \cdot N} = \frac{162 \cdot 12,98}{1400 - 45 \cdot 12,98} = 2,577.$$

Витрата моногідрату нітратної кислоти на нітрування крохмалю:

$$m_{\text{HNO}_3\text{рекц}} = \frac{2,533 \cdot 2,577}{162} = 1,002 \text{ кг/кг крохмалю,}$$

Маса моногідрату нітратної кислоти, яка після осадження нітрату крохмалю потрапляє в оточуюче середовище:

$$m_{\text{HNO}_3\text{кінц}} = 30 \cdot 1 \cdot 0,98 - 1,002 + 350 \cdot 0,42 = 175,398 \text{ кг/кг крохмалю.}$$

Стабілізація нітрату крохмалю в цьому випадку проводиться однією гарячою водою за температури 90-95°C без додавання кислоти, тому вважаємо, що ця операція не додає кислоти до загального кислого стоку (маса кислоти, яка утримується нітратом крохмалю після осадження врахована на попередньому етапі розрахунку).

Лужна варка за такого варіанту стабілізації не проводиться.

Тоді загальна маса моногідрату нітратної кислоти, яка скидається в оточуюче середовище становить:

$$\sum m_{\text{HNO}_3} = 175,398 \text{ кг/кг крохмалю.}$$

Під час стабілізації нітрату крохмалю одержаного нітруванням однією нітратною кислотою за розробленою технологією необхідно води води:

- осадження 200 кг/кг крохмалю;
- промивка водою з температурою 90-95°C 200 кг/кг крохмалю;

Загальна кількість води, яка поступає на регенерацію становить 400 кг/кг крохмалю, що нітрується.