

СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
імені Володимира Даля

Факультет Інженерії  
(повне найменування факультету)

Кафедра Хімічної інженерії та екології  
(повна назва кафедри)

## ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА

до дипломної роботи

освітнього ступеня магістр  
(бакалавр, спеціаліст, магістр)

спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія  
спеціалізація Хімічні технології неорганічних речовин  
(шифр і назва спеціальності)

на тему **Дослідження хемосорбційної ємності сильно запасивованого алюмонікелевого каталізатора по оксидам нітрогену (II, IV)**

Виконав: здобувач вищої освіти групи ТНР-16 дм

Булдакова Г.К. \_\_\_\_\_  
(прізвище, та ініціали) (підпис)

Керівник Суворін О.В. \_\_\_\_\_  
(прізвище та ініціали) (підпис)

Завідувач кафедрою Суворін О.В. \_\_\_\_\_  
(прізвище та ініціали) (підпис)

Рецензент Мілоцький В.В. \_\_\_\_\_  
(прізвище та ініціали) (підпис)

Сєверодонецьк - 2018 р.

## ВСТУП

Відхідні гази, що містять оксиди азоту, утворюються у ряді виробництв хімічної промисловості, при отриманні каталізаторів, у процесах нафтоперегонки, при зпалюванні палива. Однією з основних складнощів вловлювання оксидів азоту з відхідних газів зв'язано з порівняно малою їх концентрацією (зазвичай 100-1000 мг/м<sup>3</sup>) при великих об'ємах викидів. [1]

У зв'язку з підвищенням вимог до екологічної чистоти виробництв усе більше уваги приділяється розвитку хімічних методів очистки відхідних газових потоків. Ці методи самі по собі чи у сукупності з заснованими на інших принципах технології забезпечують ефективну очистку газоподібних продуктів, що викидаються до атмосфери.

Як абсорбційні так і адсорбційні методи поглинання слабо кислих нітрозних газів малоефективні в наслідок великої інертності NO<sub>x</sub>, які відносяться до несолетворюючих речовин. Хемосорбційна очистка може бути організована на основі використання різних твердих речовин здатних вступати у хімічну взаємодію з компонентами, що видаляються.

Відомо, що більшість відпрацьованих твердих каталізаторів мають велику залишкову поверхню: від 1 м<sup>3</sup>/г ( алюмонікелеві каталізатори конверсії метану) до 80 м<sup>3</sup>/г ( алюмонікелеві або мідьцинкалюмонікелеві каталізатори тонкої очистки синтез-газу від оксиду вуглецю).

Окрім того механічна міцність каталізаторів за час експлуатації не змінюється. Принципово, відпрацьовані каталізатори цього типу, можна розглядати як ефективні адсорбенти (хемосорбенти) для очищення газів від оксидів азоту. Повторне використання відпрацьованих каталізаторів для адсорбційної очистки дозволе істотно розширити область їх використання.

## 1. Аналітичний огляд

### 1.1 Джерела техногенного надходження оксидів нітрогену в атмосферу.

Є декілька джерел техногенного надходження оксидів нітрогену в атмосферу. Оксиди нітрогену утворюються в процесі горіння палива. Вони формуються з кисню та нітрогену повітря при нагріванні його до температури полум'я:



Превалюючим є утворення оксиду нітрогену, кількість якого залежить від температури. Процес утворення NO починається при 1000<sup>0</sup>C та досягає максимуму при температурі біля 2700<sup>0</sup>C. Розрахункова об'ємна концентрація NO при цій температурі складає 5,2 %. На практиці вона значно нижче. При охолодженні NO частково розкладається на вихідні компоненти.

Частина оксидів нітрогену у вихідних газах підприємств енергетики мала. Однак з урахуванням реакцій, які зазнає цей компонент в атмосфері, присутність цього в відведених газах навіть у малих кількостях небажана.

Спеціальної очистки газу від сполук нітрогену не проводять. Вважається, що оксиди азоту видаляються при очищенні разом з сполуками сірки. Обмеження викидів сполук нітрогену проводять регулюванням процесу горіння. Необхідно, щоб надлишок повітря був мінімальним, повинно бути відрегульовано співвідношення первинного та вторинного повітря.

У хімічній промисловості отримання нітратної кислоти супроводжується появою викиду оксидів нітрогену (0,15-0,30%) у відхідних газах. Питомий викид складає порядка 25 кг оксидів нітрогену на 1 т продукційної нітратної кислоти (у перерахунку на 100%-у кислоту). При об'ємних концентраціях оксидів нітрогену у повітрі більше 0,03 % з'являється чистий жовтий кольор і відхідні гази нітрогенокислого виробництва утворюють червонуваті димові хвости, які отримали назву «лисячий хвіст».

Проблема забруднення атмосфери токсичними оксидами нітрогену відноситься до найбільш актуальних, але і найбільш важко вирішуваних.

Забруднення атмосферного повітря газами, що відходять та містять, у тому числі оксиди нітрогену, завдає шкоди навколишньому природному середовищу. Основна кількість забруднюючих речовин надходить в атмосферу з газами, з найбільш енергоємних галузей промисловості [1].

У 2002 р. валові викиди в атмосферу від підприємств ВАТ «Газпром» склали 2243,4 тис. тонн, у тому числі: 18,2 тис.т. твердих речовин; 72,7 тис.т. сірчистого ангідриду ( $\text{SO}_2$ ); 564,7 тис.т. оксиду вуглецю ( $\text{CO}$ ); 1457,2 тис.т. метану ( $\text{CH}_4$ ); 146,5 тис.т. оксидів нітрогену ( $\text{NO}_x$ ) [2]. З перерахованих речовин найбільш негативний

на людину і навколишнє його середовище роблять оксиди нітрогену, що містяться у відхідних газах енерготехнологічного обладнання [3-5]. Критерій небезпеки сумарних річних викидів  $\text{NO}_x$  від підприємств газової промисловості, наприклад, Російської Федерації в 15 разів перевищує цей показник за викидами  $\text{CO}$ , в 12 разів в  $\text{SO}_2$  і в 60 разів в  $\text{CH}_4$ .

Виконане у ВАТ «Газпром» широкомасштабне впровадження режимних методів скорочення утворення  $\text{NO}_x$ , ефективність яких може досягати 70%, не забезпечило необхідного зниження екологічної напруги по цілому ряду об'єктів. В даний час викиди  $\text{NO}_x$  з газами, за енерготехнологічним обладнання створюють локальні зони підвищеного атмосферного забруднення в районах експлуатації компресорних станцій. У районах експлуатації деяких об'єктів газової промисловості розрахунковий рівень забруднення атмосфери оксидами нітрогену перевищує 10 МДК на відстані в середньому 0,5-1,5 км від джерела. Для виконання екологічних нормативних вимог до газових викидів ряду об'єктів ВАТ «Газпром» необхідно зниження вмісту в них  $\text{NO}_x$  більш ніж на 80%, що може бути забезпечено при використанні хімічних методів очищення газових викидів.

Складність практичного застосування відомих технологій для очищення від  $\text{NO}_x$  викидів ВАТ «Газпром» обумовлена широкою номенклатурою типів і

типорозмірів енерготехнологічних агрегатів, різноманітністю режимів їх експлуатації, значним діапазоном концентрацій  $O_2$  в відведених газах [6-8].

Тому актуальною є розробка універсального способу очищення, конструктивно застосовного на будь-якому агрегаті і ефективного в наступних діапазонах зміни параметрів газів, що очищаються: концентрацій  $NO$  - 70-2000 мг/м<sup>3</sup>,  $O_2$  - 1-18% об., температури - 320-1360К, об'ємної витрати - 0,1-300 м<sup>3</sup>/с.

Питання боротьби за зменшення і повне припинення викидів оксидів нітрогену в атмосферу на сьогодні вирішуються стосовно кожної конкретної технологічної установки. На сьогодні в хімічній промисловості, металургійній промисловості, енергетиці та інших галузях склалися чотири основні напрями в розробці і промислового застосуванні способів очищення нітрозних газів, що відходять [9, 10]:

1. Оптимізація існуючого технологічного режиму з метою скорочення викидів і підвищення ступеня використання сировини в основному виробництві.

2. Очищення абсорбцією нітрозних газів, що відходять, з використанням як абсорбентів води (з отриманням нітратної кислоти) або водних розчинів лугів (з отриманням водних розчинів нітратів лужних або лужноземельних металів).

3. Адсорбційне очищення з використанням як адсорбентів силікагелю, вугілля і інших сорбентів - пористих речовини, здатних поглинати  $NO$ ,  $N_2O$ ,  $NO_2$  і інші оксиди нітрогену.

4. Каталітичне відновлення оксидів нітрогену аміаком (низькотемпературне каталітичне очищення з використанням алюмованадієвих каталізаторів) або метаном (виськотемпературне каталітичне очищення з використанням каталізаторів, що містять паладій).

Крім того, розробляються нові перспективні методи, засновані на поєднанні процесів утилізації відпрацьованих металовмісних каталізаторів та нітрозних газів, що відходять, з отриманням традиційної каталізаторної сировини, - водних розчинів нітратів металів [11].

Проте, очищення абсорбцією пов'язане з витрачанням товарних реактивів (соди, лугів) та утворенням нітрат-нітрітних лугів, що вимагають, у свою чергу, утилізації. Ефективність очищення абсорбцією обмежується початковою концентрацією оксидів нітрогену в газі, що очищується, не менш 0,1% об. [12].

Каталітичне очищення дозволяє добитися залишкової концентрації оксидів нітрогену на рівні санітарних норм, але, як відомо, підвищує собівартість, наприклад нітратної кислоти, на 10-12%. Найбільш ефективна, і каталітичне, і очищення абсорбцією для великотоннажних виробництв, що безперервно діють, з постійними технологічними параметрами (температура, тиск, концентрація) газів, що очищаються [13].

Збільшення ступеня абсорбції оксидів нітрогену у виробництві нітратної кислоти від 97,5 до 99,5% вимагає майже двократного збільшення абсорбційного об'єму колон [10].

Адсорбційне очищення рекомендують для малотоннажних або періодично діючих виробництв, що характеризуються змінною концентрацією оксидів нітрогену. Адсорбційне очищення дозволяє добитися залишкової концентрації оксидів нітрогену в газі, що очищається, на рівні санітарних норм. Як адсорбенти використовують силікагель або активоване вугілля - матеріали з високорозвиненою поверхнею [11, 12]. В роботі [15] розглянуто можливість застосування методів зниження викидів  $\text{NO}_x$  в атмосферу для котлів: рециркуляція продуктів згорання в топку, двостадійне спалювання палива і уприскування води або пари в зону максимальних температур. Всі ці методи поряд зі зниженням викидів  $\text{NO}_x$  на 20-30% мають і недоліки:

1. Необхідність встановлення додаткового устаткування: димососа рециркуляції, спорудження додаткових газоходів, збільшення витрати електроенергії на тягу;

2. Зростання втрат теплоти від хімічної неповноти згорання палива.

Так, при 40%-й рециркуляції ККД котла знижується приблизно на 2%. У зв'язку з цим в експлуатаційних умовах ступінь рециркуляції продуктів

згорання рідко перевершує 15-20%. Рециркуляція є одним з найбільш доступних засобів скорочення утворення оксидів нітрогену в топці.

Двохстадійне спалювання - найбільш легко здійснений з застосовуваних методів запобігання утворення оксидів нітрогену. Ефективність його дуже висока і досягає 45-50% зниження. До недоліків цього методу можна віднести необхідність точного та оперативного регулювання пальників, у т.ч. по ярусах, можливе зростання викидів СО, сажі, бенз(а)пірену в атмосферу. Тому зазвичай обмежуються 20% зниженням викидів оксидів нітрогену. Ще складніше і дорожче метод вприскування вологи в реакційну зону. При тій же результативності він веде до пережогу палива. Як показано в роботах [14, 15], у газових котелень застосовуються контактні економайзери, що забезпечують глибоке охолодження продуктів згорання газу нижче точки роси і тим самим підвищують коефіцієнт використання палива на 10-15%. Установлені для утилізації теплоти відхідних газів контактні економайзери, як показали багаторічні спостереження, завдяки прямому контакту димових газів і зрошувальної води здатні одночасно виконувати завдання очищення газів від твердих включень і частини газів, розчинних у воді.

Методи очищення газів, що відходять від оксидів нітрогену абсорбцією у порожнистих розпилювальних апаратах відомі в хімічній технології і застосовуються при виробництві нітратної кислоти. Використання їх для очищення продуктів згорання палива спалюючих установок недоцільно з економічної точки зору. Наприклад, для очищення 24 тис.м<sup>3</sup>/год газів необхідна установка шести форсункових абсорберів діаметром 2,5 м із загальним об'ємом 420 м<sup>3</sup>. Однак при використанні контактних теплоутилізаторів, що мають розвинену поверхню внаслідок завантаження шару керамічними кільцями або іншими насадним елементами та забезпечують виконання двох корисних функцій, ці проблеми втрачають гостроту. В якості прикладу в роботі [15] наведені деякі результати натурних випробувань контактного економайзера, встановленого за котлом ДКВР-10. Економайзер працював з коефіцієнтом надлишку повітря 1,1 при витраті води 20 т/год. При номінальному

навантаженні котла через нього проходило близько 10 тис. м<sup>3</sup>/год продуктів згоряння, що дозволяло розчиняти у воді до 700 г/год монооксиду нітрогену. При вихідному (перед економайзером) вмісті двооксиду нітрогену 20-30 мг/м<sup>3</sup> і монооксиду нітрогену до 150 мг/м<sup>3</sup> на виході з економайзера двооксид нітрогену в димових газах практично був відсутній, а вміст монооксиду нітрогену становило 65-70 мг/м<sup>3</sup>.

Таким чином, для знешкодження локальних викидів оксидів нітрогену найбільш перспективним є адсорбційний метод.



### 1.3 Аналіз методів утилізації відпрацьованих каталізаторів

Найбільш поширені в світовій практиці методи переробки відпрацьованих каталізаторів [16, 17] з отриманням відповідної сировини і варіанти повернення цієї сировини в каталізаторні виробництва [18] приведені на рис. 1.1.

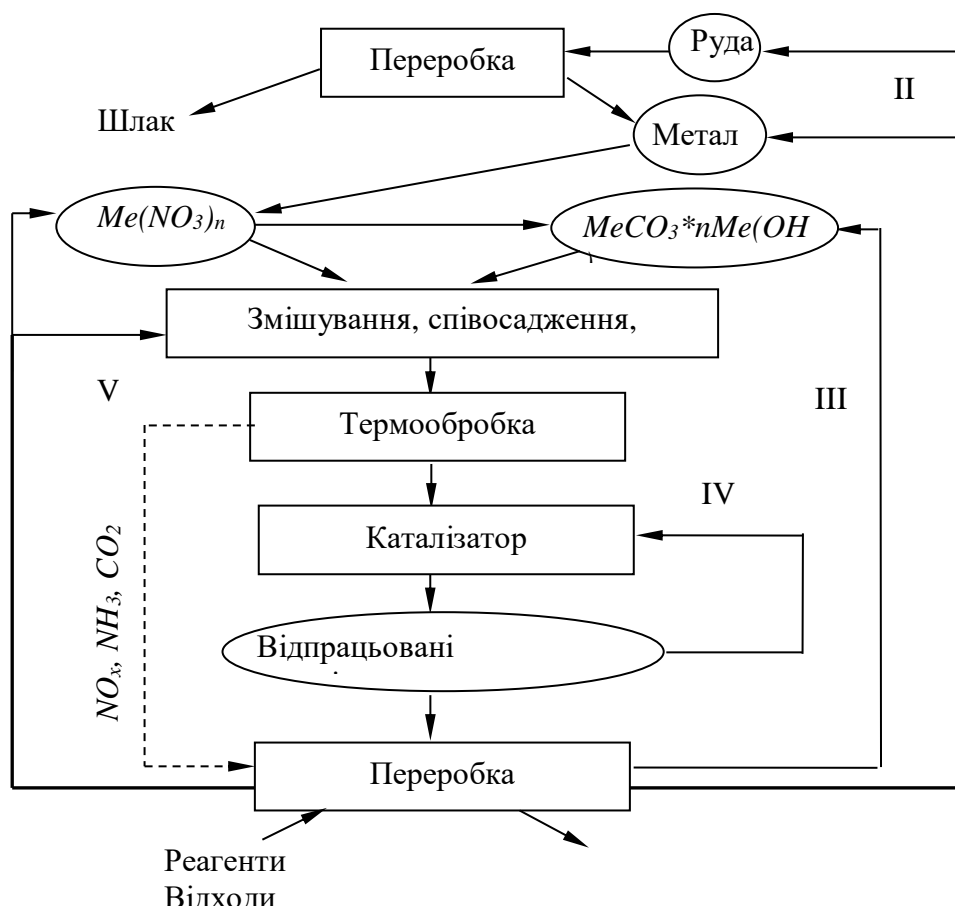


Рис. 1.1. Варіанти оборотного використання відпрацьованих каталізаторів.

По варіанту I відпрацьовані каталізатори використовують як добавку до руди в кольоровій металургії (приблизно 10% мас.) Застосування його до утилізації всіх каталізаторів без виключення не доцільно по наступних причинах:

- велика енергоємність (залежно від способу  $90 \div 180$  кВт\*год тільки на отримання 5 кг штейну, що містить 1 кг Ni);

- велика кількість відходів (на 1 кг Ni утворюється 61 кг шлаку і 110 м<sup>3</sup> газів, що відходять, містять 10 г/м<sup>3</sup> CO, 0,5 г/м<sup>3</sup> SO<sub>2</sub> і 40 г/м<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>);

- ступінь вилучення металу, наприклад нікелю, не перевищує 80% [18] і повна втрата носія, представленого Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, з шлаком;

- неефективність переробки каталізаторів із змістом активного металу менше 5% мас. Наприклад, з вітчизняних каталізаторів ГИАП-3-6Н або ГИАП-8, що містять всього 5,8% мас Ni практично немає виходу нікелю, оскільки він втрачається з шлаком.

Крім того, отримуваний метал необхідно переробляти в каталізаторну сировину, наприклад в нітрат або гідроксокарбонат металу. Це приводить до додаткових енерго- і матеріальних витрат і утворення, у свою чергу, великих кількостей відходів. Орієнтовний аналіз тільки енергетичних витрат варіантів промислового обороту каталізаторів на підставі відомих відомостей про технології зроблений в роботі [18]. Показано, наприклад, що на 1 кг Ni, що розчиняється, для отримання розчину Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> з концентрацією 450 г/л, в середньому, витрату нітратної кислоти складає 22,5 кг (у перерахунку на моногідрат); витрата електроенергії – 0,8÷1 кВт\*год [17]. При цьому утворюється близько 1,6 кг оксидів нітрогену в перерахунку на NO<sub>2</sub>. При отриманні з Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> гідроксокарбоната нікелю (у перерахунку на 1 кг Ni) додаткові енергетичні витрати складають приблизно 22 кВт\*год, витрати Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, або (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, складає близько 4,2 кг. При цьому утворюється близько 100 кг стічних вод, що містять близько 0,07 кг Ni і близько 2 кг Na<sup>+</sup> або NH<sub>4</sub><sup>+</sup> [18]. Сумарні енергетичні витрати такого варіанту отримання каталізаторної сировини, що містить 1 кг Ni орієнтовано оцінюються в 91÷181 кВт\*год при отриманні розчину нітрату нікелю і 113÷203 кВт\*год при отриманні гідроксокарбонату і без врахування витрат на знешкодження відходів.

По варіанту II (рис. 1.1), відпрацьовані каталізатори переробляють до металу без руди, наприклад, з використанням електрохімічного [19] або плазмохімічного методу з отриманням оксидів металів [19, 20]. Ці методи хоча і позбавлені недоліків металургійного способу, пов'язаних з отриманням

металів (енерговитрати знижуються до 1030 кВт\*год на отримання 1 кг металу), але залишаються всі інші недоліки, пов'язані з подальшим отриманням безпосередньо каталізаторної сировини. Крім того, по цих методах скрутна утилізація багатокomпонентних каталізаторів. Сумарні енерговитрати цього варіанту отримання каталізаторної сировини складають 11÷31 кВт\*год при отриманні нітрату і 33÷53 кВт\*год при отриманні гідроксокарбонату нікелю, що в 3÷6 разів менше, ніж в I варіанті.

Варіант III полягає в переробці відпрацьованих каталізаторів до каталізаторної сировини гідрометалургійним методом. Його переваги: відсутня стадія отримання металу, а отже відсутні всі витрати і відходи, пов'язані з цим. Проте, порівняно з отриманням каталізаторної сировини з металів, збільшуються:

- витрата товарних реагентів, наприклад, на 1 кг Ni, що розчиняється, витрачається 2,53 кг  $\text{HNO}_3$  в перерахунку на моногідрат [16];

- енергоємність до 9,1 кВт\*год на 1 кг Ni, що розчиняється, при отриманні нітрату і до 28÷30 кВт\*год при отриманні гідроксокарбонату;

- у 1,2÷1,3 рази кількості твердих, рідких і газоподібних відходів, що утворюються.

Цього недоліку позбавлений IV варіант – реактивація каталізаторів, яка полягає, наприклад, у видаленні відкладень коксу, сірки і інших домішок за рахунок високотемпературної обробки каталізатора в газоповітряному, пароповітряному середовищі або промиванні розчинниками. Залежно від технології реактивації і типу каталізатора, енерговитрати складають від 50 до 400 кВт\*год на 1 кг активного металу. Проте, реактивації можуть бути піддані ті каталізатори, які в ході експлуатації не зазнали істотних змін поверхні за рахунок спікання або перекристалізації, механічно не руйнувалися і не отруєні необоротно каталітичними отрутами. Частка таких каталізаторів в спільному числі утилізованих каталізаторів незначна. Крім того, число циклів експлуатація-реактивація одного і того ж каталізатора дуже обмежено і складає, як правило, від 1 до 3.

Відомо, що більшість відпрацьованих твердих катализаторів мають велику залишкову поверхню: від 1 м<sup>2</sup>/г (наприклад, алюмонікелеві катализатори конверсії метану у виробництві аміаку і метанолу) до 80 м<sup>2</sup>/г (алюмонікелеві або мідь-цинк-алюмінієві катализатори тонкого очищення синтез-газу від оксиду вуглецю та інші), крім того, механічна міцність катализаторів за годину експлуатації практично не зменшується та залишається на рівні технологічних вимог. Принципово подібного типу відпрацьовані катализатори, можна розглядати як ефективні адсорбенти (хемосорбенти) для очищення газів від оксидів нітрогену. Повторне використання відпрацьованих катализаторів для адсорбційного очищення дозволить продовжити «термін життя» катализаторів перед також їх подальшою утилізацією, що істотно розширить область їх використання [21].

#### **1.4 Аналіз причин дезактивації катализаторів.**

У роботах [16 - 18] наведені результати комплексного аналізу складу і фізико-хімічних властивостей проб відпрацьованих Ni-, Pd-, Co-та Ag-вмісних катализаторів основного органічного та неорганічного синтезу конверсії метану нанесеного і змішаного типів. Хімічними та фізико-хімічними методами аналізу встановлено, що катализатори мають близькі причини дезактивації. Основними домішками, що вносяться при експлуатації, є сполуки Na, K, Ca, Fe, S, Cl, P, Si і вуглець, кількість яких, порівняно зі свіжими катализаторами, зростає від 3 до 40 разів і досягає 2,7% мас. Співвідношення основних компонентів катализаторів у процесі їх експлуатації не змінюється. Сконцентровані домішки на зовнішній поверхні гранул катализаторів переважно навколо усть пір. Частина домішок знаходиться в хімічно зв'язаному стані з макрокомпонентами катализатора. Зіставленням даних про зміну фізико-хімічних і технічних характеристик катализаторів встановлено взаємний вплив кількостей отруйних (m<sub>я</sub>) і блокуючих (m<sub>б</sub>) домішок, а також рекристалізації каталітично активних компонентів (D) на залишкову активність відпрацьованих катализаторів.

Встановлено, що повна дезактивація алюмонікелевих, алюмопалладієвих та пемзосеребряних каталізаторів нанесеного типу настає при співвідношеннях щільності забруднення отруйними ( $m_a$ ) і блокуючими ( $m_b$ ) домішками, описуваних рівнянням:

$$m_a = 0,092(1230 - m_{bl}) \quad (1.2)$$

Для каталізаторів змішаного типу граничні рівні дезактивації за рахунок отруєння ( $m_a$ ), блокування ( $m_b$ ) і рекристалізації нікелевих фаз ( $D$ ) визначаються рівнянням:

$$1 = 0,2D + 0,878m_a + 0,272m_b \quad (1.3)$$

У відпрацьованих каталізаторах можна очікувати до  $0,25 \div 0,34\%$  мас отруйливих домішок, переважно сполук сірки та хлору, і до  $0,5 \div 3,7\%$  мас суми блокуючих домішок, переважно сполук заліза, лужних і лужноземельних металів.

Наведені властивості відпрацьованих каталізаторів, такі як: наявність високої механічної міцності у відпрацьованих каталізаторів нанесеного типу ГИАП-8, ГИАП-3-6Н, REFORMEKS-8, К-905, К-87, АПК-2, та інших подібного типу, наявність залишкової розвиненою пористої структури, характерної для носіїв, переважне металеве стан каталітично активних компонентів, відносно невелика кількість нанесених домішок, їх склад і переважне зосередження на зовнішній поверхні гранул каталізаторів, створюють передумови для розробки технологій не тільки отримання каталізаторної сировини (водних розчинів нітратів металів), але і використання відпрацьованих каталізаторів як адсорбентів (або хемосорбентів) для очищення газів від оксидів нітрогену.

## **2 Обґрунтування обраного напрямку досліджень**

На підставі проведеного огляду науково-технічної літератури з методів утилізації відхідних нітрозних газів показано, що для знешкодження локальних та періодично діючих викидів нітрозних газів є адсорбційний метод. Відпрацьовані металовмісні каталізатори потенційно можуть бути використані як ефективні хемосорбенти для уловлювання оксидів нітрогену.

Для оцінки можливості і ефективності використання відпрацьованих каталізаторів як хемосорбентів оксидів нітрогену необхідно визначити основні фізико-хімічні та технічні характеристики відпрацьованих каталізаторів та визначити їх хемосорбційну ємність по оксидам нітрогену та кінетичні параметри процесу.

## 2.1 Огляд патентної літератури

Країни, по яким проведено пошук	Індекси патент. класифікації	Вид використаних джерел інформації	Глибина пошуку	Виявлені аналоги. Найменування і коротка характеристика винаходу
1	2	3	4	5
Росія	2052542	FindPatent.ru [4]	2012-2015	<u>Акционерное общество закрытого типа "Деко" Друцкий А.В. Невзоров М.И. Панасенко А.Н.</u> Способ очистки газов от оксидов азота
СССР	1829173	База патентов СССР[5]	1997	Способ очистки газа от оксида азота, Боброва, Бризгалов, Жуков, Лахмостов, Левушкин Матрос
Россия	2064817	Патент Российской Федерации [6]	1992-1996	Способ очистки газов от оксидов азота. Носков А.С.; Боброва Л.Н.; Матрос Ю.Ш.
Россия	4848090	ТЕХНО СФЕРА [7]	2011	Каталитическая очистка газовых выбросов от оксидов азота (II) Федорова Анна Васильевна
Казахстан	14706	База патентов Казахстана [8]	2004	Способ очистки дымовых газов парогенератора от оксидов азота <u>Шупеева Шолпан Муратовна, Чернетченко Галина Борисовна</u>
1	2	3	4	5

Россия	2403955	Патент сервис [9]	2010	Способы очистки газообразных выбросов от оксида азота, Вартанян В.А. Гостеев С. Г. Маевский В.А.
Россия	2457027	FindPatent.ru [10]	-----	Абсорбент для поглощения оксидов азота Хабаров Юрий Германович (RU) Вешняков Вячеслав Александрович (RU) Бабкин Игорь Михайлович (RU)
Россия	<u>B01D53/34</u>	FREEPATENT [11]	2006-02-13	способ очистки газов от оксидов азота Крутова Валентина Петровна (RU), Голосман Евгений Зиновьевич (RU), Крутов Юрий Александрович (RU), Бесков Владимир Сергеевич (RU), Аксенова Ирина Александровна (RU)
Россия	<u>B01D53/50</u>	FREEPATENT	2008-08-22	Способ очистки отходящих газов ХУНЗИНГЕР Ханс (DE), КАРЛССОН Мартин (SE), АНДЕРССОН Свен (SE), ХОГГ Ульф (SE)
Россия	2161533	Банк патентов	2001	Катализатор для очистки нитрозных газов от кислорода и диоксида азота и способ его получения Автор:
1	2	3	4	5



				Качкина О.А., Борисова Т.В. Патентообладатель: Открытое акционерное общество "Катализатор"
Россия	<u>2495708.</u> <u>B01D53/56</u>	FREEPATENT [12]	2011	Способ очистки газовых выбросов от оксидов азота Авторы: Пыжов Александр Михайлович (RU), Рекшинский Владимир Андреевич (RU), Пыжова Татьяна Ивановна (RU), Расенко Александр Александрович (RU), Попов Ярослав Сергеевич (RU), Валугева Наталья Олеговна (RU), Толкова Анастасия Владимировна (RU) Патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Самарский государственный технический университет (RU)
Россия	2052542	Банк патентов [13]	1996	Способ очистки газов от оксидов азота Автор: Друцкий А.В., Невзоров М.И., Панасенко А.Н. Патентообладатель: Акционерное общество закрытого типа
1	2	3	4	5

Россия	2081685	Патент Российской Федерации [14]	1997	СПОСОБ ОЧИСТКИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ОТ ОКСИДОВ АЗОТА Авторы: Кулиш О.Н.; Заслонко И.С.; Караваев М.М.; Пихтовников Б.И.; Жданов И.Х. Патентообладатель: Государственная академия нефти и газа им.И.М.Губкина; Кулиш Ольга Николаевна
--------	---------	-------------------------------------	------	---

### 3. Теоретична частина

#### 3.1. Фізико-хімічні властивості речовин

Фізико-хімічні властивості речовин представлені у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Основні фізико-хімічні властивості речовин

Властивість	Речовина			
	NO	NO <sub>2</sub>	Ni	NiO
Температура плавлення, 0С	-90,7	-163,7	1455	1682
Температура кипіння, 0С	-88,7	-151,7	2900	
Розчинність	в 1/100г води при 20 <sup>0</sup> С 0,125	в 1/100г води при 20 <sup>0</sup> С 0,01	у ртуті при 18 <sup>0</sup> С 0,00059	
Питома теплоємність, Дж/(К·моль)	0,887 (25°С)		0,443	при 300°С 0,595
Щільність, г/см <sup>3</sup>	0,0019778 (20°С, г/см <sup>3</sup> )	0,0013402 (0°С, г/см <sup>3</sup> )	8,902	
Теплопровідність, Вт/(м·К)			90,9	при -160°С 54,01

Адсорбція\_зазвичай проводиться на твердих адсорбентах, на яких адсорбуються гази або розчинені речовини. У процесі адсорбції розчинених речовин і води спостерігається два види міжмолекулярної взаємодії:

1. взаємодія молекул розчиненої речовини з молекулами (атомами) поверхні адсорбента;
2. взаємодія молекул розчиненої речовини з молекулами води у розчині – процес гідратації.

#### 3.2 Теоретичні основи процесу

Для розрахунку хемосорбційної ємності використовували теоретичні рівняння Ленгмюра, Фрейдліха, та теорії Брега-Емета та Тейлора (БЕТ). Основне рівняння теорії Ленгмюра:

$$\frac{p}{A} = \frac{1}{A_{\infty}k} + \frac{1}{A_{\infty}} p$$

(3.1)

де  $p$  – парціальний тиск речовини, що хемосорбується (дозволяється заміна на концентрацію, що виражена в об'ємних долях);

$A$  – уявна хемосорбційна ємність поглинача, г/моль;

$A_{\infty}$  - максимальна хемосорбційна ємність, г/моль;

$K$  – константа хемосорбції.

Основне рівняння теорії Фрейдліха:

$$\lg A_{\infty} = \lg k + \frac{1}{n} \cdot \lg p \quad (3.2)$$

де  $p$  – парціальний тиск речовини, що хемосорбується (дозволяється заміна на концентрацію, що виражена в об'ємних долях);

$A_{\infty}$  - максимальна хемосорбційна ємність, г/моль;

$1/n = K$  – константа хемосорбції.

Основне рівняння теорії Брега-Емета та Тейлора (БЕТ) записується у виді:

$$\frac{\frac{p}{p_s}}{A \cdot \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)} = \frac{1}{A_{\infty} \cdot C} + \frac{(C-1)}{A_{\infty} \cdot C} \cdot \frac{p}{p_s} \quad (3.3)$$

де  $p$  – парціальний тиск речовини, що хемосорбується (дозволяється заміна на концентрацію, що виражена в об'ємних долях);

$p_s$  – тиск конденсації компонента газової фази;

$A$  – уявна хемосорбційна ємність поглинача, г/моль;

$A_{\infty}$  - максимальна хемосорбційна ємність, г/моль;

$C$  – константа хемосорбції.

Адсорбція газів аналогічна адсорбції із розчинів, за виключенням того, що відсутня конкуруюча дія води. В процесі адсорбції відбувається затримка

адсорбату на поверхні адсорбенту в перебігу певного часу. Після чого адсорбат знову може перейти у газову фазу. Процес адсорбції із водної (газообразної) фази іде до встановлення рівноваги. Кількість газу або розчинені речовини, яка адсорбується певною кількістю адсорбенту, залежить від виду газу або розчину та від умов:

- температура середи;
- тиск газу;
- концентрація розчинених речовин і т.д.

У перший момент сорбції швидкість максимальна. У процесі сорбції концентрація адсорбата на поверхні адсорбенту збільшується і при певних співвідношеннях може відбуватися зворотній процес, тобто перехід адсорбційної речовини з поверхні адсорбента у розчин або газ, тобто настає рівновага, при якій концентрація речовини, що витягується у розчині чи парціальний тиск газу стає постійним.

Ця концентрація розчину називається рівноважною концентрацією, а парціальний тиск - рівноважним.

Для оцінки процесу використовується величина, звана питомою адсорбцією ( $\alpha$ ) - це кількість речовини в молях, поглинена 1 см<sup>2</sup> поверхні адсорбенту при досягненні рівноваги в даних умовах. Визначається за формулою:

$$a = \frac{n}{S}, \quad (3.4)$$

де  $\alpha$  – питома адсорбція, моль/см<sup>2</sup>;

$n$  – число молей адсорбата;

$S$  – поверхня адсорбенту, см<sup>2</sup>.

Так як дуже складно визначити площу адсорбенту, то замість поверхні використовується його маса, тобто :

$$a = \frac{n}{m} = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}, \quad (3.5)$$

де  $m$  – маса адсорбата, г;

$C_0$  – початкова концентрація адсорбтива у розчині, моль/л;

$C_p$  – рівноважна концентрація адсорбтива у розчині після адсорбції;

$V$  – об'єм, м<sup>3</sup>/л.

У тих випадках коли адсорбат знаходиться в газоподібній формі, то його концентрацію можна обчислити:

$$C_i = \frac{P_i}{RT}, \quad (3.6)$$

де  $P_i$  – парціальний тиск компонента, що витягується.

Зі збільшенням температури газова адсорбція при постійному тиску зменшується, а при зменшенні температури газова адсорбція збільшується. У відмінності від газової адсорбції при адсорбції з розчину підвищення температури навпаки викликає посилення адсорбції розчиненої речовини.

Сам процес протікає за рахунок пониження поверхневого натягу на межі розділу фаз. Поверхневий натяг речовин залежить від природи розчинника та від температури протікання процесу. Розчинені речовини або знижують поверхневий натяг розчинника, і в такому разі їх називають поверхнево-активними речовинами (ПАР), або підвищують поверхневий натяг, і в такому разі їх називають поверхнево-інактивними речовинами, або не впливають на величину поверхневого натягу розчинника. У водних розчинах поверхнево-активні полярні органічні сполуки (спирти, кислоти, аміни, феноли). Поверхнево-інактивні більшість сильних електролітів. ПАР діляться на дві групи:

1) істинно розчинні у воді - являють собою дифільні молекули з короткими вуглеводневими радикалами;

2) міцелярні колоїди - являють собою дифільні молекули з довгим вуглеводневим радикалом, малорозчинні у воді.

Різницю концентрацій розчиненої речовини в поверхневому шарі всередині об'єму розчину називають поверхневим надлишком цієї речовини і позначають грецькою буквою  $\Gamma$  (« гамма »). ПАР позитивно адсорбуються в

поверхневому шарі  $i$ , отже, для них  $\Gamma > 0$ , так як призводить до зменшення поверхневого натягу. Навпаки, поверхнево-інертивні речовини адсорбуються негативно, тобто їх концентрація в поверхневому шарі менше, ніж в об'ємі розчину ( $\Gamma < 0$ ). При цьому поверхневий натяг трохи зростає в результаті того, що в розчинах сильних електролітів поверхневі молекули води втягуються всередину розчину з більшою силою, ніж в чистій воді. У насичених молекулярних поверхневих шарах молекули ПАВ правильно орієнтовані своєю полярною групою до полярної фази (наприклад, воді), а неполярних вуглеводневим радикалом - до неполярної фази (наприклад, повітря), утворюючи подібну частоклу. Адсорбційні процеси описуються рівняннями, які пов'язують ( $\alpha$ ), концентрацію речовини ( $C$ ) в рідкій або газоподібній фазі і тиск ( $P$ ) в газоподібній фазі.

На ізотермі можна виділити три ділянки в області малих концентрацій адсорбата на поверхні адсорбенту ( $I$ ) - кількість адсорбційної речовини зростає пропорційно його концентрації або тиску. У цій області питома адсорбція ( $\alpha$ ) описується рівнянням Генрі:

$$a = a_{\max} \cdot K_{\text{адс}} \cdot C_p \quad \text{або} \quad a = a_{\max} \cdot K_{\text{адс}} \cdot C_p, \quad (3.7)$$

де  $a_{\max}$  - гранична кількість адсорбата;  $K_{\text{адс}}$  - постійна адсорбції

Ступінь заповнення поверхні адсорбенту знаходиться за формулою:

$$\frac{a}{a_{\max}} = \Theta, \quad (4.5)$$

При подальшому збільшенні концентрації (тиску) кількість адсорбованої речовини збільшується, але в меншому ступені (ділянка II). При досить високих концентраціях (тиску) кількість адсорбованої речовини не змінюється з підвищенням концентрації, і крива стає паралельною осі абсцис (ділянка III), що відповідає насиченню поверхні адсорбенту молекулами адсорбованої речовини.

Ізотерма адсорбції газоподібних речовин при високих тисках представлена на рис. 3.1 .

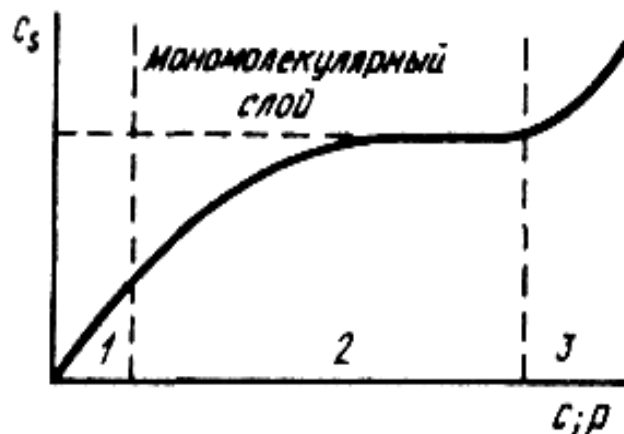


Рис. 3.1 - Ізотерма адсорбції при високих тисках.

Ізотерма адсорбції при наближенні до насиченого тиску згинається і круто піднімається вгору - це явище пов'язане з копілярною концентрацією. Характер адсорбційних ізотерм газоподібних речовин залежить від природи і характеру адсорбенту і газу.

Адсорбент - це тверде тіло, на поверхні і в порах якого відбувається адсорбція. Особливістю процесу адсорбції є вибірковість і селективність. Завдяки цій властивості можливе поглинання із стічних вод і забруднених газів певних забруднень, а потім у процесі сорбції можливе виділення їх у чистому вигляді, тому що адсорбція протікає на поверхні адсорбата, то чим більше поверхня, тим вище швидкість адсорбції, і тому адсорбенти повинні мати сильно розвинену поверхню з дуже високою пористістю і глибокої структурою. Адсорбенти характеризуються питомою площею поверхні віднесеної до одиниці об'єму або маси, щільністю, адсорбційною ємністю, хорошою здатністю до регенерації, мати не високу вартість і бути виготовленим з доступних матеріалів.

Адсорбційні процеси носять циклічний характер і припускають періодичну регенерацію адсорбентів насичених цільовими компонентами.



Адсорбційне очищення може бути регенованим , коли витягуванні речовини утилізуються . У зв'язку з цим для регенерації адсорбентів застосовують методи:

- Екстрагування органічними розчинами ;
- Зміна ступеня дисоціації слабких електролітів , за допомогою яких проводиться десорбція ;
- Відгонка десорбційної речовини з водяною парою ;
- Випаровування адсорбційної речовини струмом інертного газоподібного теплоносія;

Залежно від методу розрізняють :

- Десорбцію термічну ;
- Витіснювальну ;
- Десорбцію зі зниженням тиску.

Активне вугілля використовують як ефективний адсорбент для вилучення свинцю з атмосферного повітря; Са , Ва і Sr з концентрованих розчинів лугів , солей та інших сполук ; Cr , Mo і V з води і розсолів ртутного електролізу . Як правило, визначення елементів закінчується безпосередньо в концентраті : прямим спалюванням концентрату в каналі спектрального вугільного електрода або концентрат опромінюють потоком нейтронів або визначають елементи в концентраті Рентгенофлуоресцентні методом . Закінчення аналізу може бути іншим: після розкладання адсорбенту , що містить сорбовані компоненти , дією азотної кислотою в отриманому розчині компоненти визначають атомно-абсорбційним , спектрофотометрическим та іншими методами. Ефективність поділу й концентрування може бути поліпшена при додаванні в досліджуваний розчин комплексоутворюючих речовин. Так, мікрокількість Bi, Co, Cu, Fe, In, Pb при аналізі металевого срібла і нітрату талія можна витягти у вигляді стійких комплексів з ксіленоловим помаранчевим сорбцією активним вугіллям, поміщеним у вигляді шару на фільтр. Приклади Концентрування мікроелементів у вигляді комплексів на активному вугіллі наведені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 - Концентрування мікроелементів у вигляді комплексів на активному вугіллі

Елемент, що визначається	Об'єкт аналізу	Реагент	Особливості концентрування	Метод визначення
Ag, Cd, Co, Cu, In, Ni, Pb, Tl, Zn	Вольфрам	Диетилдитиокарбаminat натрия	Десорбція нітратної кислоти	Атомно-абсорбційний та рентгенофлуоресценційний
Ag, Bi, Cd, Co, Cu, In, Ni, Pb, Tl, Zn	Солі хрому(III)	Гексаметилендитиокарбаminat гексаметиленаммония	Сорбційний фільтр, десорбція HNO <sub>3</sub>	Атомно- абсорбційний
Cd, Co, Cu, Pb	Водні розчини солей (NaCl, MgCl <sub>2</sub> , CaCl <sub>2</sub> )	Дитизон, дифенілкарбазид, 8-оксихинолин, антраниловая кислота	Сорбційний фільтр, десорбція HNO <sub>3</sub>	Атомно-абсорбційний та атомно-емісійний
C<1, Co, Si, Cr, Fe, Hg, Ni, Mn, Ni, Pb, Y, Zn, Zn, Zn	Природні води	8-Оксихинолин	Коефіцієнт концентрування 1-Ю4	Фотометрія, атомно- абсорбційний та рентгенофлуоресцентний, нейтронно-активаційний та γ-активаційний анализ

## 4. Фізико-хімічні основи процесу

### 4.1 Термодинаміка процесу

Для попередньої оцінки можливостей хемосорбції оксидів нітрогену відпрацьованими металовмісними каталізаторами, проведений термодинамічний аналіз можливих реакцій. Відпрацьовані каталізатори містять, в основному, метали та оксиди металів. Можливі реакції взаємодії компонентів відпрацьованих каталізаторів та оксидів нітрогену (II, IV), а також чисельні значення ізобарно-ізотермічних потенціалів для них представлені в таблиці 4.1. Як довідкову літературу використовували [20].

Таблиця 4.1- Хімічні реакції в системі «компоненти відпрацьованих каталізаторів – оксиди нітрогену» ( $n$  – валентність металу Me)

Хімічна реакція	$-\Delta G^0_{298},,$ кДж/моль
$1/n\text{Me} + \text{NO} + \text{O}_2 = 1/n\text{Me}(\text{NO}_3)_n$ $1/n\text{Me} + \text{NO}_2 + 0,5\text{O}_2 = 1/n\text{Me}(\text{NO}_3)_2$	123,4 ÷ 221,9
$0,33/n\text{Me} + \text{NO} = 0,33\text{N}_2 + 0,33/n\text{Me}(\text{NO}_3)_n$ $0,66/n\text{Me} + \text{NO}_2 = 0,17\text{N}_2 + 0,66/n\text{Me}(\text{NO}_3)_n$	57,8 ÷ 141,7
$1/2n\text{Me}_2\text{O}_n + \text{NO} + 0,75\text{O}_2 = 1/n\text{Me}(\text{NO}_3)_2$ $1/2n\text{Me}_2\text{O}_n + \text{NO}_2 + 0,25\text{O}_2 = 1/n\text{Me}(\text{NO}_3)_2$	42,1 ÷ 116,1
$0,33/n\text{Me} + \text{NO} = 0,33\text{N}_2 + 0,33/n\text{MeO}_n$ $0,66/n\text{Me} + \text{NO}_2 = 0,17\text{N}_2 + 0,66/n\text{MeO}_n$	189,1 ÷ 249,3

Для розрахунків використовувались: Ni, Al та їх оксиди. Результати розрахунків показують, що в розглянутій системі за умов, близьких до нормальних ( $T=298\text{ K}$ ,  $P=1\text{ атм}$ ), відсутні термодинамічні обмеження, оскільки ізобарно-ізотермічні потенціали реакцій мають великі негативні значення. Причому термодинамічний потенціал реакцій взаємодій металів та оксидів нітрогену (II, IV) з утворенням оксидів металів має найменші значення, що свідчить про можливість їх переважного перебігу. Реакції взаємодії оксидів металів та оксидів нітрогену (II, IV), які приводять до утворення нітратів металів мають найбільші значення ізобарно-ізотермічного потенціалу.

## 4.2 Кінетика та динаміка процесу

В області низького тиску (до 100 атм залежність кількості адсорбованої речовини на твердому тілі від тиску описується рівнянням ізотерми адсорбції. Частка поверхні зайнятої адсорбтивом збільшується із зростанням тиску майже лінійно при невеликих значеннях величини зайнятої поверхні. Потім збільшення відбувається по криволінійній залежності і, нарешті, коли адсорбція досягає великих значень настає насичення, тобто адсорбція не збільшується із зростанням тиску. Такий процес адсорбції описується рівнянням Ленгмюра:

$$\theta = \frac{KP_{адс.}}{1 + KP_{адс.}} \quad (4.1)$$

де  $\theta$  - ступінь заповнення пір, а  $K = K_{адс}/K_{дес}$

В області високого тиску, наприклад, що мають місце при каталітичних газових реакціях, можливе зниження ступеня адсорбції (рівняння І.Р. Кричевського і Р.С. Ковальської). Показано, що збільшення адсорбції відбувається до тих пір, поки молярний об'єм адсорбованої речовини  $\bar{V}_s$  залишається менше молярного об'єму не адсорбованої речовини. При деякому тиску настає рівність цих об'ємів і, отже, максимум адсорбції. При вищому тиску відбувається зменшення молярного об'єму не адсорбованої речовини в порівнянні з адсорбованим і зменшення адсорбції:

$$\frac{\partial}{\partial p} \left[ \ln \left( \frac{1}{\theta} - 1 \right) \right] = \frac{\bar{V}_Г - \bar{V}_s}{RT}, \quad (4.2)$$

де  $\theta$  - ступінь заповнення поверхні адсорбованою речовиною;

$\bar{V}_s$  - молярний об'єм адсорбованої речовини;

$\bar{V}_Г$  - молярний об'єм газу при тиску  $P$

Якщо адсорбат рухається вздовж адсорбенту, то процес адсорбції характеризується залежністю часу адсорбції від довжини шару адсорбенту або, так званим, «часом захисної дії». Якщо швидкість адсорбції нескінченно велика у порівнянні зі швидкістю руху адсорбату вздовж адсорбенту, то тривалість поглинання лінійно залежить від довжини шару адсорбенту і визначається рівнянням:

$$\tau' = \frac{\Theta_p}{W \cdot C_0} \cdot L, \quad (4.3)$$

де  $\Theta$  - рівноважна статична ємкість адсорбенту, визначувана по сітці ізобар;

$C_0$  - початкова концентрація адсорбату;

$W$  - швидкість потоку, що містить адсорбат;

$L$  - довжина шару адсорбенту.

Якщо швидкість адсорбції швидкість руху адсорбату вздовж адсорбенту мають близькі величини, використовують рівняння Шилова, тому що зміна концентрації адсорбату в потоці газу має криволінійну залежність:

$$\tau = \tau'' L - \tau_{роб}; \quad \tau = \frac{Q_p}{W \cdot C_0} \cdot L - \tau_{рад}; \quad \tau = K L - \tau_{роб} \quad (4.4)$$

де  $K$  - коефіцієнт захисної дії шаруючи. Це час переміщення фронту сорбції на одиницю довжини шару адсорбенту;

$$\frac{1}{K} = U - \text{швидкість руху фронту}$$

$\tau$  - втрата часу захисної дії шару адсорбенту.

Після насичення перших шарів адсорбенту, коли концентрація газу залишається постійною впродовж цих шарів, і падає тільки в шарі  $L_{роб}$ , де насичення ще не сталося. Фронт ненасичених шарів  $f(L)$  з часом просувається вперед по ходу газу. Тому, лінійний характер залежність  $\tau = f(L)$  має тільки для

руху фронту ( $L = n * L_{роб}$ ). У шарі  $L_{роб}$  час захисної дії менший, ніж в шарі  $L_{не\ роб}$ .  
0.

## 5. ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 5.1 Мета експерименту

Метою експерименту є визначення хемосорбційної ємності оксиду алюмінію по оксидам азоту, визначення максимально поглинутого об'єму газу [16].

### 5.2 Опис експериментальної установки

Схема лабораторної установки, призначеної для визначення кінетики хемосорбції представлена на рисунку 5.1:

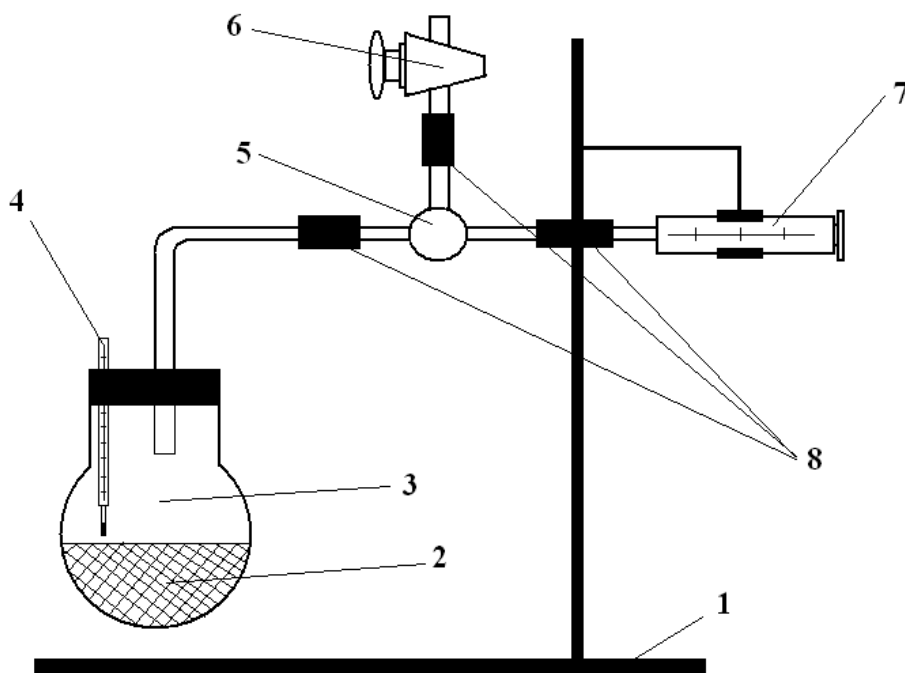


Рис. 5.1 Схема лабораторної установки

1 – штатив, 2- адсорбент, 3 – торирована колба, 4- термометр, 5 – 3-х ходовий кран, 6 – відсікаючий кран, 7 – плунжерний шприц, 8 – перехідники.

Установка складається з трьох вузлів:

1) вузол адсорбції (хемосорбції), який включає в себе колбу 3 відомого об'єму, з завантаженим до неї абсорбентом 2 і термометром 4. При дослідженні впливу температури на ефективність адсорбції, колба 3 має бути термостатована;

2) вузол розподілу газових потоків, складається з 3-х ходового крану 5 і відсікаючого крану 6;

3) вузол заміру поглиненого об'єму, представленого шприцем 7 об'ємом 10 мл з плунжерним штоком. Для полегшення переміщення, плунжер змазаний графітом.

Усі вузли установки зв'язані між собою перехідниками 8 з силіконових або поліхлорированих трубок. Уся установка змонтована на штативі 1.

Принцип дії установки заснований на тому, що при адсорбції адсорбтив переходить з об'єму газової фази в пори твердого адсорбенту. При цьому об'єм газової фази зменшується. Зменшення об'єму газової фази компенсується зміною об'єму газу, що знаходиться у шприці 7, яке прямо пропорційне переміщенню плунжеру шприця [16].

### 5.3 Методика експерименту

Реактиви

Пероксид водню, нейтральний розчин масовою часткою 3 %.

Гідроксид натрію, розчин з молярною концентрацією  $C(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ н.}$

Метилловий червоний, спиртовий розчин масовою часткою 0,1 %.

Відбір проб. Перед відбором проби точку відбору продувають сильним струменем газу. До точки відбору приєднують бризгопоглинач - колбу, наповнену скловатою, з двома трубками: однією довгою, такою, що вводить газ в колбу, іншою - короткою, такою, що виводить газ. Необхідно стежити за тим, щоб у бризгопоглиначі не накопичувалося багато рідини, оскільки газ, барботуючи крізь неї, втрачатиме частину оксидів азоту, що містяться в ньому.



Чисту суху круглдонну колбу місткістю 1 - 1,3 дм<sup>3</sup> продувають 4 - 5 хвилин вихлопним газом, що пройшов при необхідності крізь бризгопоглинач. Швидкість газу, що продуває колбу, повинна бути така, щоб під час продування газ в колбі змінився 10 разів. Для продування відкривають обидва крани трубок колби і довгу трубку приєднують до бризгопоглинача або безпосередньо до точки відбору. Газ по довгій трубці входить в колбу і виходить з колби по короткій трубці, нижній кінець якої повинен бути врівні з пробкою.

Після закінчення відбору проби закривають спочатку кран короткої трубки, а потім - кран довгої трубки, внаслідок чого буде забезпечен тиск в колбі, більший атмосферного.

Виконання визначення. У лабораторії дають колбі постояти, щоб газ в ній прийняв температуру навколишнього повітря. Після цього тиск в колбі приводять до атмосферного швидким поворотом одного з кранів. До крана довгої трубки за допомогою каучукової трубки приєднують наповнену розчином пероксида водню масовою часткою 3 % трубку промивалки, відкривають кран і в колбу вдувають 25 - 30 см<sup>3</sup> розчину пероксида водню. Кран закривають і колбу енергійно струшують. Через цю ж трубку вводять 25 см<sup>3</sup> дистильованої води, знов струшують колбу і залишають стояти 15 - 20 хвилини, періодично струшуючи для повноти окислення NO в NO<sub>2</sub> і повноти адсорбції.

Після цього кран відкривають, виймають пробку і обмивають її водою над колбою, не забуваючи обмити трубку всередині. До вмісту колби підливають 3 - 4 краплі метилового червоного і титрують безпосередньо в колбі розчином луж молярною концентрацією  $C(\text{NaOH}) = 0,02$  моль/дм<sup>3</sup> до появи слабо-жовтого забарвлення.

Виконання визначення. У круглдонну товстостінну колбу поміщають 50 см<sup>3</sup> 3 % - го розчину пероксида водню, нейтралізованого розчином гідроксиду натрію по метиловому червоному. Колбу поміщають в захисний кожух і евакуюють її до залишкового тиску 200 - 300 мм рт. ст. Перевіряють колбу на

герметичність, потім сполучають її із заздалегідь промитим досліджуваним газом газоходом і відбирають газ 5 - 10 с. Вміст колби перемішують до встановлення постійного тиску. Вимірюють тиск в колбі, потім переносять розчин водою в конічну колбу, додають 2 краплі метилового червоного і титрують розчином гідроксиду натрію до появи жовтого забарвлення

У кругло донну колбу поміщають поглинач. Зібрану установку підключають до вакуум-насоса при відкритому крані у положенні вакуумування. При цьому передній край плунжеру повинен знаходитись на рівні максимального значення шприця 7. З колби відкачують повітря до залишкового тиску – 1 атм. Після досягнення заданого вакууму кран 6 закривають не змінюючи положення крану 5. Після цього вакуумовану установку підключають до джерела, що містить задану кількість адсорбтива, та заповнюють ним колбу. Після цього переключають кран 5 у позицію виміру поглинутого об'єму. З цього моменту починається відлік часу за секундоміром, відміряючи поглинутий об'єм за минулий проміжок часу. Данні записуються до таблиці [16].

#### 5.4 Методика аналізу

Метод заснований на окисненні і поглинанні оксидів азоту пероксидом водню з утворенням азотної кислоти, кількість якої потім визначають титруванням розчину лугом.

Чисту суху круглдонну колбу місткістю 1 - 1,3 дм<sup>3</sup> продувають 4 - 5 хвилин вихлопним газом, що пройшов при необхідності крізь бризгопоглинач. Після закінчення відбору проби закривають спочатку кран короткої трубки, а потім - кран довгої трубки, внаслідок чого буде забезпечен тиск в колбі, більший атмосферного. До колби додають 50 мл перекису водню і інтенсивно перемішують, для повного поглинання оксидів азоту. Після цього до колби додають 2-3 краплі метилового оранжевого та титрують 0,1 н розчином NaOH до появи слабо жовтого забарвлення.

Об'єм газу в мл знаходять за формулою:

$$V_{II} = \frac{V - 273(P_1 - P_2)}{(273 + t) * 1 * 10^5} \quad (5.4.1)$$

де  $V$  – об'єм зайнятий рідиною в колбі;

$V$  – місткість колби, мл;

$P_1$  – розрідження в колбі до бідбору проби газу. Па;

$P_2$  – розрідження в колбі після поглинання оксидів азоту, Па;

$t$  – температура, °С.

Вміст оксидів азоту в газі в об'ємних % в перерахунку на NO:

$$\varphi = \frac{2,24 * v * k * 100}{V_0 + 2,24 * V * K} \quad (5.4.2)$$

де  $V$  – об'єм 0,1 N NaOH, витрачений на титрування, мл;

$K$  – поправочний коефіцієнт для приведення концентрації розчину NaOH до точно 0,1 N;  $K = 1$ ;

2,24 - об'єм NO, відповідний 1 мл 0,1 N розчину NaOH, мл;

$V_0$  – об'єм аналізованого газу після поглинання оксидів нітрогену, приведений до нормальних умов [16].

Результати експериментів з визначення хемосорбційної ємності повністю запасиваного каталізатора K-905 D2 при  $T = 280 \div 285$  К і початковій концентрації оксидів нітрогену 0,37÷4,8% об у перерахунку на NO<sub>2</sub> (ступень окиснення 75%) представлені на рис. 5.2.

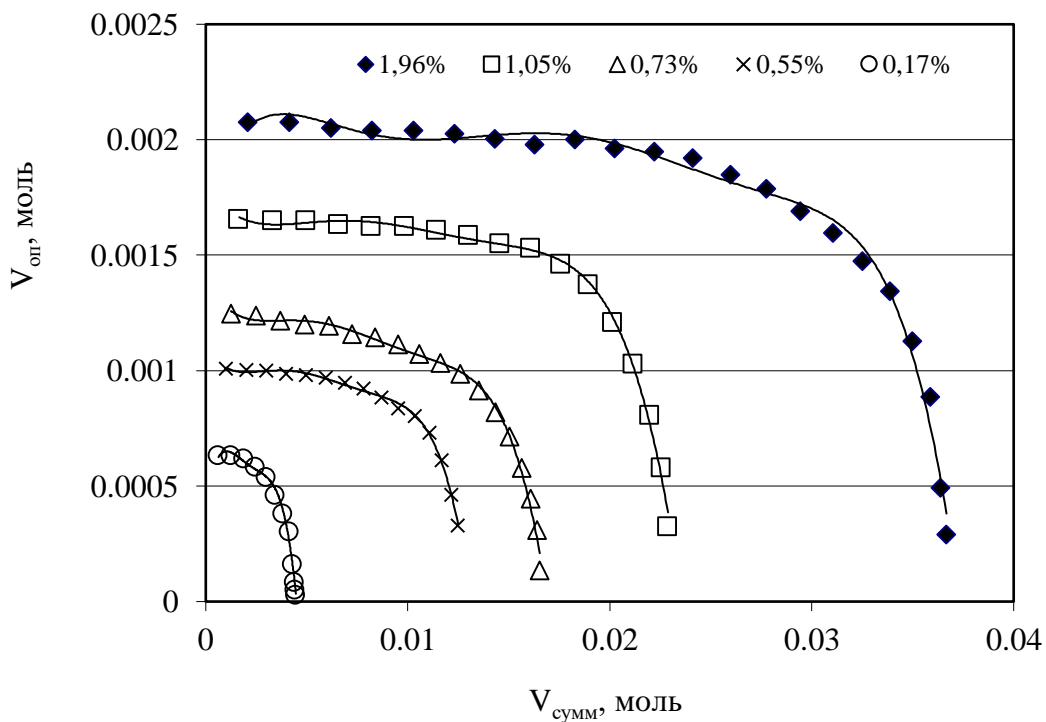


Рис. 5.2. Залежність поглиненого об'єму оксидів нітрогену від сумарного поглиненого об'єму глибоко запасивованим каталізатором К-905D2.

Апроксимацією на вісь «X», тобто при умові коли  $V_{\text{огр}}=0$  при всіх значеннях початкової концентрації оксидів нітрогену, визначали максимально можливий поглинений об'єм оксидів нітрогену гранулами глибоко запасивованого каталізатора К-905D2.

Чисельні значення визначеної хемосорбційної ємності представлені в таблиці 5.1 (колонка 5).

Зміна мас хемосорбентів до та після хемосорбції оксидів нітрогену представлена також в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1. Зміна мас хемосорбентів та хемосорбційної ємності глибоко запасивованого каталізатора К-905D2

$C_{NOx}$ , %об	$m_{поч}$ , Г	$m_{кін}$ , Г	$\Delta m$ , г	Хемосорбційна ємність $A_{max}$ , моль/Г
1	2	3	4	5
0,17	15,53	15,56	0,03	$2,15 \cdot 10^{-4}$
0,55	15,8	16,32	0,52	$6,37 \cdot 10^{-4}$
0,73	16,1	16,68	0,58	$7,86 \cdot 10^{-4}$
1,05	15,19	15,27	0,08	$1,12 \cdot 10^{-3}$
1,96	14,95	16,08	1,13	$1,99 \cdot 10^{-3}$

Результати розрахунків хемосорбційної ємності зразків хемосорбентів та відповідності рівняння хемосорбції за теоріями Ленгмюра, Фрейдліха та теорії БЕТ наведені на рис. 5.3 – 5.5.

Вихідні дані для розрахунків хемосорбційної ємності та побудови графічної залежності за теорією Ленгмюра наведені в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2. Дані для розрахунків за теорією Ленгмюра

№ п/ч	$C_{NOx}$ , %об	A, моль/Г	C/A
1	0,17	$2,15 \cdot 10^{-4}$	7,911311
2	0,55	$6,37 \cdot 10^{-4}$	8,633106
3	0,73	$7,86 \cdot 10^{-4}$	9,290102
4	1,05	$1,12 \cdot 10^{-3}$	9,393043
5	1,96	$1,99 \cdot 10^{-3}$	9,827873

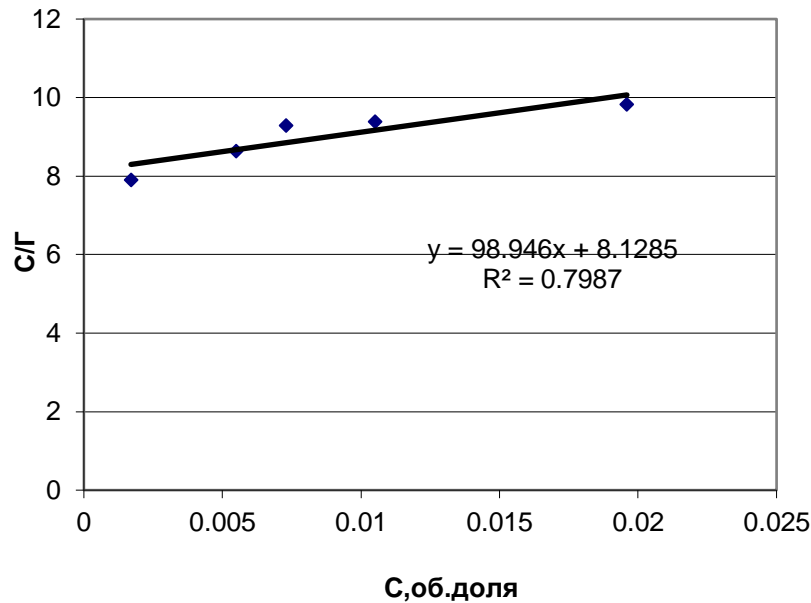


Рис. 5.3. Обробка експериментальних даних за теорією Ленгмюра для окисненого каталізатора К-905Д2

Апроксимуюча пряма описується рівнянням :

$$\frac{C_{NO_x}}{A} = 8,13 + 98,95 \cdot C_{NO_x} \quad (5.4.3)$$

Достовірність апроксимації складає  $R^2 = 0.798$ .

Виходячи з основного рівняння теорії Ленгмюра :

$$\frac{p}{A} = \frac{1}{A_\infty k} + \frac{1}{A_\infty} p \quad , (5.4.4)$$

кут нахилу апроксимаційної прямої до вісі «Х» чисельно дорівнює  $\frac{1}{A_\infty}$ , яка становить 98,95 г/моль. Звідси значення  $A_\infty = 0,01$  моль/г. Тоді чисельне значення константи  $k$  в рівнянні становить 0,082.

Вихідні дані для розрахунку процесу хемосорбції за рівнянням Фрейдліха та побудови графічної залежності наведені в таблиці 5.3.

Таблиця 5.3. Вихідні дані для розрахунків за рівнянням Фрейдліха

№ п/ч	$C_{NO_x}$ , об.д.	A, моль/г	$-\lg C_{NO_x}$	$-\lg A$
1	0,0017	$2,15 \cdot 10^{-4}$	2,76955	3,7167
2	0,0055	$6,37 \cdot 10^{-4}$	2,25964	3,33536
3	0,0073	$7,86 \cdot 10^{-4}$	2,13668	3,29328
4	0,0105	$1,12 \cdot 10^{-3}$	1,97881	3,21753
5	0,0196	$1,99 \cdot 10^{-3}$	1,70774	3,0846

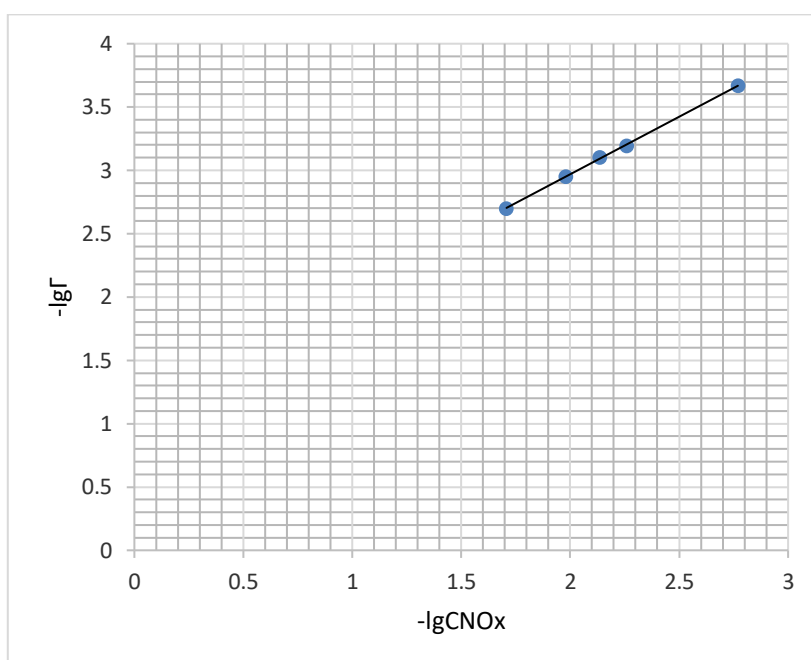


Рис. 5.4. Обробка експериментальних даних за теорією Фрейдліха для окисненого каталізатора К-905Д2

Апроксимуюча пряма описується рівнянням :

$$\lg A = 0,596 \cdot \lg C_{NO_x} + 2,093 \quad (5.4.5)$$

Достовірність апроксимації складає  $R^2 = 0.87$ .

Відповідно до теорії Фрейдліха:

$$\lg A_{\infty} = \lg k + \frac{1}{n} \cdot \lg p \quad (5.4.4)$$

кут нахилу апроксимаційної прямої, яка наведена на рис. 5.4, до вісі «X» дає чисельне значення  $\frac{1}{n}$ , яке дорівнює 0,91, тоді  $n=1,1$ . Тоді  $k= 0,16$ , а  $A_{\infty}$  дорівнює 0,07 моль/г.

Вихідні дані для розрахунку процесу хемосорбції за рівнянням теорії BET та побудови графічної залежності наведені в таблиці 5.4.

Таблиця 5.4. Вихідні дані для розрахунків за рівнянням BET

№ п/ч	$C_{NOx}$ , об.д.	$p/p_s$	$(P/P_s)/(1-P/P_s)A$
1	0,0017	0,001045176	8,718913794
2	0,0055	0,003381452	11,75039018
3	0,0073	0,004488109	14,17160913
4	0,0105	0,0064555	17,15496714
5	0,0196	0,012050266	23,71275023

Апроксимуюча пряма описується рівнянням :

$$\frac{P}{P_s} = 7,58 + 1371 \cdot \frac{P}{P_s} \quad (5.4.6)$$

Достовірність апроксимації складає  $R^2 = 0.99$ .



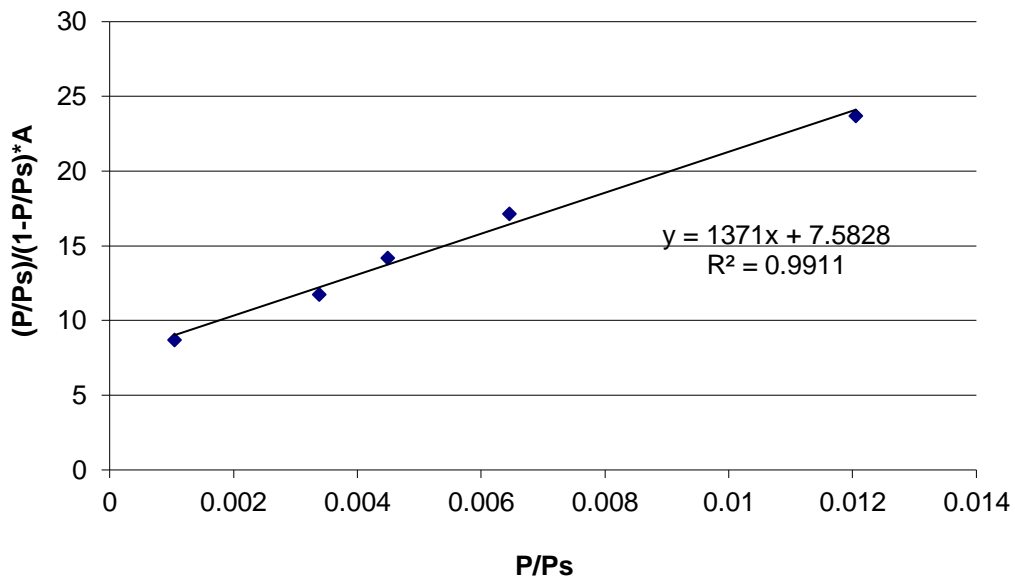


Рис. 5.5. Обробка експериментальних даних за теорією BET для окисненого каталізатора К-905Д2.

Відповідно до того, що найбільша достовірність апроксимації експериментальних даних ( $R = 0,99$ ) до теоретичної прямої, для пари хемосорбентів носій та окиснений каталізатор, відмічається для теорії BET, тому подальші розрахунки хемосорбційної ємності здійснювались за цією теорією.

Відповідно до рівняння теорії BET:

$$\frac{\frac{p}{p_s}}{A \cdot \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)} = \frac{1}{A_\infty \cdot C} + \frac{(C-1)}{A_\infty \cdot C} \cdot \frac{p}{p_s} \quad (5.4.5)$$

Хемосорбційна ємність ( $A_\infty$ ) по оксидам нітрогену (II, IV) становить для сильно запасивованого каталізатора К-905D2 – 0,005671 моль/г.

## 6. ПРИКЛАДНА ЧАСТИНА

### 6.1 Рекомендації з промислової реалізації результатів експерименту

Відпрацьовані каталізатори можна використовувати як адсорбенти для очищення газу від оксидів азоту. Наприклад у виробництві алюмо-нікелевого каталізатора

### 6.2. Опис рекомендованої технологічної схеми процесу

Технологічна схема виробництва зображена на схемі 2. Оксиди алюмінію пневмотранспортом через циклон 1 подають на шаровий млин 2, де він розминається протягом 24 – 36 годин до розмірів 20 - 30 мкм і далі поступає в бункер 3. Нітратну кислоту (45-47%) подають у реактор 4, де її розбавляють дистильованою водою до вмісту 19-20%. Розмолотий  $Al_2O_3$  загрузають у бігуни 5 для перемішування з кислотою до утворення густої однорідної еластичної маси. Масу формують у формовочній машині 6 методом екструзії у кільця або циліндри, гранули розміщують на противні і на вагонетках пров'ялюють у тунельній сушильні 7 протягом 10-12 годин в потоці підігрітого повітря. Далі носій сушать гарячими (130-150 °С) топочними газами. Для збільшення механічної міцності і термостійкості каталізатора гранули  $Al_2O_3$  прокалюють при 1000-1400 °С в шахтній пічі 8 у потоці топочних газів, отриманих при спалюванні природного газу. Температуру в пічі підіймають поступово зі швидкістю 30 °С у годину. При досяженні 1400 °С  $Al_2O_3$  починають охолоджувати з тією ж швидкістю повітрям, нагнітальним вентилятором. Прокалений та відсіяний від пилу на ситах 9 носій поступає в просочувальний реактор 10, забезпечений перфорованою трубкою для подачі гарячого повітря.

Просочення виробляють водними розчинами солей  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  і  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  узятих у співвідношенні, що дозволяє отримати необхідний склад каталізатора. Проникнення розчину у середину гранул носія визначається умовами просочення.

Вміст  $\text{SiO}_2$  в носії повинно бути не більше 0,5%, так як при температурі вище  $900\text{ }^\circ\text{C}$  нікель утворює з  $\text{SiO}_2$  неактивний силікат нікелю. У ісходному носії небажана присутність  $\text{CuSO}_4$ , оскільки при відновленні каталізатору він віділяє сірководень, який являється ядом.

Носій просочують протягом 30-40 хвилин, просочувальний розчин готують розчином сухих солей в реакторі 11 з мішалкою. По закінченню просочувального циклу розчин видаляють, а тверду фазу сушать повітрям, поступаючим в перфоровану трубку з температурою  $300 - 350\text{ }^\circ\text{C}$ ; далі носій охолоджують до  $30-40\text{ }^\circ\text{C}$ , знову просочують та сушать. Кількість просочувань визначається вмістом  $\text{NiO}$  у каталізаторі. Просочений носій прокалюють у тому ж реакторі при  $450-500\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 5 годин. При переході від сушки до прокалювання поступово збільшують температуру повітря, яке подається у трубу, від  $350$  до  $500\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 3-4 години при швидкості підйому температури  $50\text{ }^\circ\text{C}$  на годину. Каталізатор охолоджують протягом 4 годин приблизно до  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , вигружають та просіюють від пилу. Заключним етапом є відновлення нікеля воднем при  $400\text{ }^\circ\text{C}$  або пара-метанової сумішю при  $600-800\text{ }^\circ\text{C}$ . В процесі відновлення утворюється металевий нікель, який і є каталізатором. Присутність кисню або великої кількості водяного пара призводить к утворенню алюміната нікеля неактивного при конверсії метану.

Нітрозні гази, що отримують при прокалюванні просоченого носія направляються на хемосорбцію в хемосорбер 12. Залишкова концентрація оксидів азоту не повинна перевищувати  $0,085$  ( $0,6$ )  $\text{мг/м}^3$ .

У стандартній конфігурації МСКУ-М задіяні наступні блоки:

РГ1 і РГ2 - блоки вхідних і вихідних гальванічних розв'язок. Основне призначення цих блоків полягає в захисті мікропроцесорного контролера від коротких замикань у схемах харчування датчиків і виконавчих механізмів.

АЦП і ЦАП - блоки аналого-цифрового й цифро-аналогового перетворення сигналів.

ЦИП - блок цифро-імпульсного перетворення сигналів.

ЦДП і ДЦП - блоки цифро-дискретного й дискретно-цифрового перетворення сигналів.

АЛГО - блок алгоритмічного перетворення сигналів.

МСКУ-М працює з уніфікованими струмовими сигналами.

Прилади й засоби автоматизації наведені в таблиці 6.1

Таблиця 6. 1 Відомість приладів

№ позиції	Технологічний параметр	Найменування й тип приладу	Технічна характеристика
1а, 2а, 4а, 10а, 18а,19а,20а,21а,22а	На вході до реактора, на вході до тунельної сушарки, у просочувальному реакторі,на виході з хемосорбера, на вході до апарату з мішалкою	Газоаналізатор автоматичний ТГК 4М 0-60% КТ-2,5	Клас точності 3, діапазон вимірювання 0 – 60%
1б,2б,4б,10б,18б		нормуючий перетворювач Ш-78	Кл.точн.0,5. Вих.4-20 мА
1в,2в,4в,10в,18в		Вторинний прилад А-542	Кл.точн.0,5. Шкала 0-20%

Температура:			
5а, 7а,8а, 12а, 14а	На вході до тунельної сушильні, на виході з тунельної сушильні, на виході з шахної печі, на вході до просочувального реактора на вході до хемосорбера	Термоелектричний перетворювач ТХК-0515	Клас точності 3, діапазон вимірювання 0-1400 °С, інерційність не більше 45 с
5б, 7б,8б, 12б, 14б		нормуючий перетворювач Ш-78	Клас точності 0.5, вихідний сигнал 4 - 20мА
5в, 7в,8в, 12в, 14в		Вторинний прилад А-542 із пристроєм сигналізації	Клас точності 0.5, шкала 0-1400 °С
5г, 7г,8г, 12г, 14г		Електропневматичний перетворювач ЕПП-86	Клас точності 1.0, вих. сигнал 0.02-0.1 МПа
5д, 7д,8д, 12, 14д		Мембранний виконавчий механізм МИМ	Тип НО
Тиск:			
15а, 17а	На вході та виході з хемосорберу	Вимірювальний перетворювач тиску "Сапфір 22ДИ"	Клас точності 0.5, діапазон вимірювання 0 - 0.5 МПа
		Вторинний прилад А-542 із пристроєм сигналізації	Клас точності 0.5 шкала 0 - 2.5 МПа
Рівень 3а,9а	У реакторах, з мішалкою		

### 6.3 Матеріальний і тепловий розрахунок

Розрахунок ведеться на об'єм 1,3 м<sup>3</sup> та 1000 кг каталізатору.

1) Газова фаза. Об'єм складає 1,3 м<sup>3</sup>. На хемосорбцію поступають оксиди нітрогену концентрацією 0,265% ,об . Із 0,265% вміст NO складає 20% і вміст NO<sub>2</sub> – 80%, отже:

$$W(\text{NO}) = 0,2 * 0,265 = 0,053 \% \text{ ,об} \quad (6.1)$$

$$W(\text{NO}_2) = 0,8 * 0,265 = 0,212 \% \text{ ,об} \quad (6.2)$$

тоді :

$$V(\text{NO}) = 0,053 * 1,3 / 100 = 0,69 * 10^{-3}, \text{ м}^3; \quad (6.3)$$

$$V(\text{NO}_2) = 0,212 * 1,3 / 100 = 2,76 * 10^{-3}, \text{ м}^3. \quad (6.4)$$

Перерахуємо на кілограми:

$$m(\text{NO}) = 0,69 * 10^{-3} / 22,4 * 30 = 1,027 * 10^{-3}, \text{ кг} ; \quad (6.5)$$

$$m(\text{NO}_2) = 2,76 * 10^{-3} / 22,4 * 46 = 2,679 * 10^{-3}, \text{ кг} \quad (6.6)$$

Якщо оксиди нітрогену займають тільки 0,265% об'єму, то останній об'єм 99,735% за займає повітря. Із 99,735% вміст N<sub>2</sub> складає 79%,об ,а вміст O<sub>2</sub> – 21%,об отже:

$$W(\text{N}_2) = 99,735 * 0,79 = 78,79\% \quad (6.7)$$

$$W(\text{O}_2) = 99,735 * 0,21 = 20,945\% \quad (6.8)$$

тоді:

$$V(\text{N}_2) = 78,79 * 1,3 / 100 = 1,02427, \text{ м}^3 ; \quad (6.9)$$

$$V(\text{O}_2) = 20,945 * 1,3 / 100 = 0,272285, \text{ м}^3 \quad (6.10)$$

Перерахуємо на кілограми:

$$m(\text{N}_2) = 1,02427 / 22,4 * 28 = 0,00163, \text{ кг} \quad (6.11)$$

$$m(\text{O}_2) = 0,272285 / 22,4 * 32 = 0,000347, \text{ кг} \quad (6.12)$$

Кількість послідовних експериментів складає 5, тому масу газу у приході помножимо на 5.

Сумарні маси компонентів газу:

$$m(\text{NO}) = 5,135 * 10^{-3} \text{ кг}$$

$$m(\text{NO}_2) = 13,395 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$$

$$m(\text{N}_2) = 0,00815 \text{ кг}$$

$$m(\text{O}_2) = 0,001735 \text{ кг}$$

Усього у газовій фазі у приході :

$$m_{\text{газу}} = (1,027 \cdot 10^{-3} + 2,679 \cdot 10^{-3} + 0,00163 + 0,000347) \cdot 5 = 0,02847 \text{ кг} \quad (6.13)$$

2) Тверда фаза. Маса каталізатора складає 1000 кг, що дорівнює 0. Вміст NiO у каталізаторі складає 12%. Із яких вміст Ni складає 80%, а вміст NiO – 20%, отже:

$$W(\text{Ni}) = 12 \cdot 80 / 100 = 9,6\% \quad (6.14)$$

$$W(\text{NiO}) = 12 \cdot 20 / 100 = 2,4\% \quad (6.15)$$

$$m(\text{Ni}) = 9,6 \cdot 1000 / 100 = 96, \text{ кг} \quad (6.16)$$

$$m(\text{NiO}) = 2,4 \cdot 1000 / 100 = 24, \text{ кг} \quad (6.17)$$

Якщо вміст NiO у каталізаторі складає 12%, то останній об'єм займає  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :

$$W(\text{Al}_2\text{O}_3) = 100 - 12 = 88\% \quad (6.18)$$

тоді його маса:

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 88 \cdot 1000 / 100 = 880 \text{ кг} \quad (6.19)$$

Усього тверда фаза має масу:

$$m_{\text{ТВ}} = 96 + 24 + 880 = 1000 \text{ кг} \quad (6.20)$$

Усього у приході:

$$m_{\text{прих}} = m_{\text{ТВ}} + m_{\text{газу}} = 0,02847 + 1000 = 1000,02847 \text{ кг} \quad (6.21)$$

Витрата. У ході процесу вміст  $\text{O}_2$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не змінюється, їх вага остається такою, як була. Із розрахунків експериментальної частини видно, що на 1г Ni поглинається  $8,93 \cdot 10^{-6} \text{ NO}_2$ , тоді на 96кг:

$$m(\text{NO}_{2\text{погл}}) = 96 \cdot 0,8 = 76,8 \text{ кг} \quad (6.22)$$

Із цієї маси вміст NO складає 20%, а вміст  $\text{NO}_2$  – 80%, отже:

$$m(\text{NO}) = 15,36 (8,93 \cdot 10^{-6} \cdot 20 / 100) = 2,743 \cdot 10^{-5}, \text{ кг} \quad (6.23)$$

$$m(\text{NO}_2) = 61,44 (8,93 \cdot 10^{-6} \cdot 80 / 100) = 4,389 \cdot 10^{-3}, \text{ кг} \quad (6.24)$$

$$m(\text{NiO}) = 24 + 12,217 = 36,217 \text{ кг} \quad (6.25)$$

$$m(\text{Ni}) = 96 - 76,8 = 19,2, \text{ кг} \quad (6.26)$$

Масу  $\text{N}_2$  визначаємо з рівнянь реакції:



$m(\text{N}_2)$  з рівняння (6.4.1):

$$m(\text{N}_2) = \frac{13.395 * 10^{-3} * 28}{40} = 9.37 * 10^{-3} \text{ кг}$$

$m(\text{N}_2)$  з рівняння (6.4.2):

$$m(\text{N}_2) = \frac{5.135 * 10^{-3} * 28}{30} = 4.79 * 10^{-3} \text{ кг}$$

Усього утворилося  $\text{N}_2$ :

$$m(\text{N}_2) = 9,37 * 10^{-3} + 4,79 * 10^{-3} = 14,16 * 10^{-3} \text{ кг}$$

Усього  $\text{N}_2$  у витраті:

$$m(\text{N}_2) = 0,00815 + 14,16 * 10^{-3} = 0,02231 \text{ кг}$$

Усього у витраті:

$$m_{\text{витр}} = 2,743 * 10^{-5} + 4,389 * 10^{-3} + 36,217 + 880 + 19,2 + 0,02231 = 935,4 \text{ кг} \quad (6.4.27)$$

Матеріальний баланс процесу хемосорбції оксидів нітрогену на катализаторі нанесеного типу представлений у таблиці 6.2.

Таблиця 6.2 – Матеріальний баланс процесу хемосорбції оксидів нітрогену.

Прихід	кг	%	Витрата	кг	%
1. Тверда фаза у тому числі:			1. Тверда фаза у тому числі:		
NiO	24	2,4	NiO	36,217	13,98
Ni	96	9,6	Ni	19,2	1,84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8800	88	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8800	84,18
Усього у твердій фазі	10000	100	Усього у твердій фазі	935,417	100
2. Газова фаза у тому числі:			2. Газова фаза у тому числі:		
NO	5,135 * 10 <sup>-3</sup> кг	0,092	NO	2,743 * 10 <sup>-5</sup>	2
NO <sub>2</sub>	13,395 * 10 <sup>-3</sup>	0,368	NO <sub>2</sub>	4,389 * 10 <sup>-3</sup>	4,01



N2	0,00815	78,64	N2	0,02231	69,6
O2	0,001735	20,93	O2	0,001735	30,39
Усього у газовій фазі	0,100265	100	Усього у газовій фазі	0,2292514	100
Усього	1000,100265		Усього	935,64625	

#### 6.4 Опис, розрахунок та вибір обладнання

Як основний апарат для проведення процесу очистки газів від оксидів нітрогену є хемосорбер. Він є апаратом з еліптичною кришкою і плоским днищем, яке є в той же час і основою апарату. Апарат має пористу перегородку, яка може служити опорою для шару каталізатора. Такий апарат є в наявності в цеху МР і Ф ПрАТ «Сєверодонецьке обєднання Азот» і не задіяний у виробництві. Перевіримо по формулах можливість його використання до наших умов. Технічна характеристика апарату:

$$V = 19 \text{ м}^3$$

$$D_{\text{вн}} = 1000 \text{ мм}$$

$$D_{\text{нар}} = 1020 \text{ мм}$$

$$P_{\text{вн}} = 0,813 \text{ МПа}$$

$$P_{\text{нар}} = P_{\text{атм}} = 1 \text{ атм} = 0,1 \text{ МПа}$$

Висота вільного об'єму від опорної решітки до люку-лазу для завантаження становить 2930 мм.

Середовище: газ, що містить  $\text{NO}_2$ , пари нітратної кислоти.

$$t_{\text{в}} \text{ в апараті} = 25 \div 35^{\circ}\text{C}$$

Метал - сталь, X18H10T

$$\text{Знайдемо тиск по формулі: } P_{\text{заг}} = P_{\text{ст}} + P_{\text{атм}}$$

$$P_{\text{ст}} = \rho g h$$

де  $\rho$  - густина речовини (насишна вага каталізатора)  $\text{г/см}^3$   $g - 9,81 \text{ м/с}^2$

$h$  - висота стовпа каталізатора в апараті, м

Істину щільність алюмо-нікелевого каталізатора приймаємо на рівні  $1300 \text{ кг/м}^3$  [36].

З наявних розрахунків матеріального балансу знаємо, що кількість разового завантаження каталізатора повинна становити 13,5 т для забезпечення тривалості роботи 150 годин.

При внутрішньому діаметрі апарату 1 м та висоти вільної зони 2,93 м, вільний об'єм складе:

$$\frac{3,14 \cdot 1^2}{4} \cdot 2,93 = 2,3 \text{ м}^3$$

При щільності каталізатора 1300 кг/м<sup>3</sup>, маса одноразово завантаженого каталізатора становить:

$$2,3 \cdot 1300 = 2990 \text{ кг}$$

Загальний тиск на опорну решітку складе:

$$P_{\text{ст}} = 1,3 \cdot 9,81 \cdot 2,93 = 37,3 \text{ кг} \cdot \text{с} / \text{см}^2 \approx 3,7 \text{ МПа}$$

Загальний тиск складе:

$$P_{\text{заг}} = 3,7 + 0,1 = 3,8 \text{ МПа}$$

Розрахунок товщини стінки апарату.

Розрахунок товщини стінки апарату проводиться по формулі [36]:

$$S_{\text{к}} = V_{\text{II}} = \frac{P_{\text{k}} \cdot D}{2 \cdot [\sigma] \cdot \varphi_p - P_{\text{R}}} = \frac{3,8 \cdot 1000}{2 \cdot 145 \cdot 0,9 - 0,931} = 1,46 \text{ мм}$$

де:  $\varphi_p = (0,9)$  - коефіцієнт міцності зварного шову;

$P_{\text{R}}$  - розрахунковий внутрішній тиск, МПа

$[\sigma]$  - напруження, що допускається, МПа

$D$  - внутрішній діаметр апарату, мм

а) Визначимо виконавчу товщину стінки:

$$S \geq S_{\text{R}} + C$$

$C$  - комплексна надбавка, мм, визначається за формулою:

$$C = C_1 + C_2 + C_3$$

де:  $C_1$  - надбавка на корозію, мм

Сталь Х18Н10Т відноситься до металів з середньою швидкістю корозії 0,05 мм/рік. Прийmemo умовно, що наш апарат розрахований на 20 років експлуатації, звідси:

$$C_1 = \Pi \cdot a,$$

Де:  $\Pi$  - корозійна проникність, мм/рік;

$a$  - нормативний термін роботи апарату, років,

$$\text{Тоді: } C_1 = 20 \cdot 0,05 = 1 \text{ мм}$$

$C_2$  - надбавка на ерозію, приймаємо  $C_2 = 0,1$  мм;

$C_3$  - надбавка на стомлення, приймаємо  $C_3 = 0,3$  мм

$$C = 1,0 + 0,1 + 0,3 = 1,4 \text{ мм,}$$

$$S_{\text{ст}} = 1,46 + 1,4 = 2,86 \text{ мм}$$

Прийmemo  $S_{\text{ст}}$  стандартну, з якої виконаний апарат – 5 мм [36].

б) перевіримо вживання формул

$$\frac{S-C}{D} \leq 0,1$$

$$\frac{20-16}{1000} = \frac{4}{1000} = 0,004 < 0,1 \text{ - умова виконана}$$

в) Здійснимо перевірочний розрахунок на внутрішній надмірний тиск, що допускається:  $P \leq [P]$ ,  $[P]$  - допустимий тиск в МПа

$$[P] = \frac{2 \cdot [\sigma] \cdot \varphi_p \cdot (S-C)}{D+(S-C)} = \frac{2 \cdot 0,9 \cdot 145 \cdot (20-16)}{2,3+(20-16)} = 242,8 \text{ МПа}$$

$$242,8 > 0,913 \text{ МПа - умова виконана.}$$

Розрахунок днища апарату і його кришки на внутрішній тиск

Розрахунок днища

1. Визначимо розрахункову товщину плоского днища по формулі [17]:

$$S = \frac{K \cdot D}{\varphi_0} \sqrt{\frac{\rho}{\sigma_{н.д.}}} + C_k + C_{\text{опр}}$$

$\sigma_{н.д.}$  - напруга, що допускається, на вигін для матеріалу днища МН/м<sup>2</sup>,

Прийmemo рівною  $\sigma_{н.д.} = 138 \text{ МН/м}^2$  [17];

$K$  - коефіцієнт конструкції днища (для не отбортованого днища  $K=0,6$ );

$\varphi_0$  - коефіцієнт, що враховує ослаблення днища отвором:

$$\varphi_0 = 1 - 0,43 \frac{d}{D}, \text{ при } \frac{d}{D} < 0,35$$

$$0,35 \leq \frac{d}{D} \leq 0,7:$$

$$\varphi_0 = 0,85$$

$$d = 1000 - 2 \cdot 20 = 960 \text{ мм}$$

$$\frac{d}{D} = \frac{960}{1000} = 0,96$$

$$C_k = 1,3 \text{ мм}$$

$$S_d = \frac{0,6 \cdot 1000}{0,85} \cdot \sqrt{\frac{0,913}{138}} + 1,3 + 0,4 = 1,59 \text{ мм}$$

Приймаємо товщину днища 5 мм.

Розрахунок кришки, навантаженої внутрішнім тиском.

а) розрахункова товщина кришки:

$$S_{rR} = \frac{P_r \cdot D}{2[\sigma] \cdot \varphi - 0,5 \cdot P_r} = \frac{0,913 \cdot 1000}{290,0 \cdot 0,9 - 0,5 \cdot 0,913} = 3,5 \text{ мм}$$

б) визначимо виконавчу товщину кришки

$S_r \geq S_{rR} + C$ , де  $C$  - комплексна добавка, оскільки кришка навантажена тільки внутрішнім тиском, і рівна 1,3 мм

$S_r = 3,5 + 1,3 = 4,8$  мм, округлятимемо до стандартного значення 5 мм

в) проведемо перевірочний розрахунок на допустимий внутрішній тиск

$$P > [P], \text{ где } [P] = \frac{2(S_r - C) \cdot \varphi \cdot [\sigma]}{D + 0,5 \cdot (5 - 1,3)} = \frac{2 \cdot (5 - 1,3) \cdot 0,9 \cdot 145}{1000 + 0,5 \cdot (5 - 1,3)} = 0,96 \text{ МПа}$$

$$0,96 > 0,913 - \text{ умова виконана}$$

г) перевіримо умову використання формули

$$0,002 \leq \frac{S_r - C}{D} \leq 0,1 \quad \frac{5 - 1,3}{1000} = \frac{5 - 1,3}{1000} = 0,0037$$

$$0,002 \leq 0,0037 \leq 0,1 - \text{ умова виконана}$$

д) прийmemo отбортовку кришки  $h_y > 50$  мм. Умова виконання:

$$h_d > 0,8 \sqrt{D \cdot (S_r - C)}$$

$$h_y > 0,8 \cdot \sqrt{1000 \cdot 3,7} = 48,7$$

$$S_0 > 48,7$$

Оскільки  $h_y > 48,7$ , то кришку, навантажену внутрішнім тиском, прийємо завтовшки 5 мм. За всіма параметрами, що перевірені розрахунковим шляхом, наявний хемосорбер підходить для ведення в ньому процесу хемосорбції оксидів нітрогену шаром відпрацьованого алюмо-нікелевого каталізатора.

## 6.5 Стандартизація

### Каталізатор гідроочистки АКМ (ТУ 38.101194-96)

Алюмокобальт молібденовий каталізатор АКМ призначен для використання у процесах глибокої гідро очистки дизельних фракцій тафтяного походження

Каталізатор АКМ представляє собою оксиди молібдену і кобальту рівномірно нанесеного на носій – активний оксид алюмінію.

Зовнішній вид – циліндричні гранули білого кольору.

Показники якості занесені до таблиці 6.3.

Таблиця 6.3 - Показники якості

Найменування показника	Значення
Насипна щільність, г/см <sup>3</sup>	0,64-0,74
Форма гранул	циліндр
Розмір гранул, мм, - діаметр	4,05-5,5
Індекс міцності на розкалювання кг/мм, не менше	1,2
Масова доля вологи %, не більше	2,5
Масова доля крихти і пилу розміром менше 1 мм, % не більше	1,5
Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г, не менше	200
Каталітичні властивості:	
Масова доля сірки у гідрогені заторі, %, не більше	0,15
Ступень знесірчення при $V=4ч^{-1}$ , %, не менше	90

Каталізатор ГИАП -8С нікелевий для конверсії газоподібних вуглеводородів

ТУ У 6-04687873.044-98

ГІАП -8С нікелевий, для конверсії газоподібних вуглеводородів, призначений для парової, паровуглекислотної, пароповітряної і повітряної конверсії газоподібних вуглеводородів при тиску до 4,0 МПа з метою отримання технічного водню і різних технологічних газів. Показники якості занесено до таблиці 6.4.

Таблиця 6.4 - Показники якості

Найменування показника	Норма для марки	
	К - 15	Ц – 15
Зовнішній вигляд:	Кільця сірого або світло сірого кольору	Циліндри сірого або світло сірого кольору
Насипна щільність кг/дм <sup>3</sup>	1,0 – 1,3	1,1 – 1,4
Масова доля деформованих гранул, %, не более	9	6
Масо доля бою та пилу, %, не более	3,0	2,0
Розмір гранул, мм: діаметр зовнішній діаметр внутрішній, не менше висота	15,0 ± 1,0 3,0 15,0 ± 1,0	15,0 ± 1,0 - 15,0±1,0
Механічна міцність – руйнівне зусилля при розламуванні гранул: а) на торець, МПа, не менше б) за утворюючою, МПа, не менше	16 не нормується	18 не нормується
Термостійкість – число теплзмін від 12000С до кімнатної температури на повітрі, без руйнування гранул, не менше	не нормується	20
Масова доля нікелю у перерахунку на NiO, %, ,	6,0 – 10,0	6,0 – 10,0
Масова доля сірки в перерахунку на SO <sub>3</sub> , %, не більше	0,005	0,005
Активність : залишковий вміст метану при конвертації з водяною парою природного газу, при співвідношенні ПАР : ГАЗ = 2 : 1 і об'ємній швидкості 6000ч <sup>-1</sup> , %, не більше при температурах: 500 <sup>0</sup> С 800 <sup>0</sup> С	35,0 1,0	35,0 1,0

Каталізатор ГІАП-3-6Н нікелевий для конверсії газоподібних вуглеводородів (ТУ У 6-04687873,035-97)

Технічні умови ТУ У6-04687873.035-97 поширюються на каталізатор ГИАП 3-6Н нікелевий для конверсії газоподібних вуглеводнів, призначений для отримання синтез-газів.

Каталізатор ГИАП 3-6Н застосовується у виробництві аміаку і метанолу в процесі паро - повітряної конверсії метану у вторинних шахтних конверторах під тиском до 4,0 МПа, температурі газу на вході в шар каталізатора 12500С, температурі на виході з шару каталізатора 10000С, співвідношення пар: вуглець = 0,9- 1,2, об'ємної швидкості за сухим газом 4000ч-1 і залишкової об'ємної частки метану 0,35%.

Каталізатор ГИАП 3-6Н являє собою гранули сірого або світло-сірого кольору як зовні, так і в зламі, які на 99,5% складаються з оксидів нікелю та алюмінію. Показники якості занесено до таблиці 6.5.

Таблиця 6.5 - Показники якості

Найменування показника	Норма для марки	
	К - 15	Ц – 15
1	2	3
Зовнішній вигляд:	Кільця сірого або світло сірого кольору	Циліндри сірого або світло сірого кольору
Насипна щільність кг/дм <sup>3</sup>	1,4 ± 0,1	1,6 ± 0,1
Масова доля деформованих гранул, %, не более	4	4
Масо доля бою та пилу, %, не более	7	7
Розмір гранул, мм: діаметр зовнішній діаметр внутрішній, не менше висота	15,0 ± 1,0 4,0 ± 1,0 15,0 ± 1,0	15,0 ± 1,0 - 15,0±1,0
Механічна міцність – руйнівне зусилля при розламуванні гранул: а) на торець, МПа, середня мінімальна б) за утворюючою, МПа, середня мінімальна	50 25 3,5 1,5	70 35 4,0 2,0

Термостійкість – число теплзмін від 12000С до кімнатної температури на повітрі, без руйнування гранул, не менше	4	15
Масова доля нікелю у перерахунку на NiO, % ,	7,5 ± 1,5	7,5 ± 1,5
Масова доля сірки в перерахунку наSO <sub>3</sub> , %, не більше	0,005	0,005
Активність : залишковий вміст метану при конвертації з водяною парою природного газу, при співвідношенні ПАР : ГАЗ =2 : 1 і об'ємній швидкості 6000ч <sup>-1</sup> , %, не більше при температурах: 500 <sup>0</sup> С 800 <sup>0</sup> С	38,5 1,5	38,5 1,5



## **7. ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ, ПРОТИПОЖЕЖНА ТЕХНІКА, ОХОРОНА ПРАЦІ**

### **7.1 Охорона безпеки**

Хімічні лабораторії являють собою робочі приміщення, забезпечені газовими та водними комунікаціями, оснащені електронагрівальними приладами, електроприладами, витяжними шафами. У лабораторіях кафедри використовується великий перелік хімічних реактивів: кислоти, луги, солі, легкозаймисті рідини (ЛЗР). Всі лабораторні установки, в основному, зібрані зі скляної хімічного посуду і приладів.

#### **7.1.1 Загальні положення**

1. До роботи в хімічній лабораторії допускаються особи, що пройшли медичний огляд і визнані придатними до даної роботи, що пройшли інструктажі, навчання та перевірку знань з питань знань охорони праці.

2. Студенти допускаються до виконання робіт в лабораторних приміщеннях тільки під керівництвом викладача після отримання ними інструктажу з реєстрацією в журналі встановленого зразка.

3. Студентам забороняється приступати до виконання робіт в стані алкогольного, наркотичного, токсичного сп'яніння.

4. Студенти кафедри мають бути в спецодязі та інших засобах індивідуального захисту згідно з нормами:

- халат бавовняний;
- фартух прогумований з нагрудником - черговий;
- рукавички гумові - чергові;
- протигаз - черговий;
- окуляри захисні - до зносу.

При роботі з кислотами: нарукавники прогумовані - чергові.

Студенти повинні дотримуватися правил особистої гігієни. Користуватися тільки особистою спецодягом. Зберігати спецодяг у встановленому місці, окремо від чистого одягу.

Забороняється використовувати технічний посуд в побутових цілях.

Забороняється приймати їжу в лабораторії.

Забороняється зберігати харчові продукти спільно з хімічними реактивами.

Забороняється пробувати на смак хімічні реактиви.

Забороняється засмоктувати хімічні реактиви в піпетки ротом, використовувати для цієї мети гумову грушу.

5. У лабораторіях кафедри ТНРЕ є наступні небезпечні та шкідливі виробничі фактори:

- міцні кислоти і луги;
- вибухонебезпечні речовини;
- аміак і природний газ;
- отруйні, шкідливі і токсичні речовини;
- скляний посуд;
- ураження електричним струмом.

6. Студенти зобов'язані знати місцезнаходження медичної аптечки, заходи надання першої допомоги потерпілому при нещасному випадку і при необхідності вміти надати її.

7. Лабораторії повинні бути укомплектовані первинними засобами пожежогасіння: піском, вогнегасником, азбестовим полотном. Студенти повинні знати місце розташування первинних засобів пожежо-гасіння та вміти ними користуватися при необхідності.

8. У хімічних лабораторіях кафедри забороняється:

- куріння;
- самостійно займатися ремонтом приладів та устаткування;
- виробляти в лабораторії будь-які роботи, не пов'язані безпосередньо з виконанням доручених завдань.

9. При слідуванні з безпосереднього робочого місця до будь-якого об'єкта за розпорядженням керівника робіт необхідно пересуватися по пішохідних доріжках, переходити дорогу згідно з Правилами дорожнього руху по пішохідних переходах на зелене світло світлофора.

### **7.1.2. Вимоги безпеки перед початком роботи**

1. Одягнути спецодяг.

2. Перевірити наявність реактивів і посуду, необхідних для проведення даної роботи.

3. У разі виявлення несправностей обладнання необхідно уве-доміть безпосереднього керівника про порушення.

Забороняється самостійно приступати до усунення порушень. До виконання робіт дозволяється приступати тільки після усунення будь-яких несправностей і порушень.

4. Перед виконанням незнайомих операцій, а також перед роботою з новими речовинами, необхідно отримати у керівника докладний інструктаж.

5. Включити витяжну вентиляцію.

6. Одягти засоби індивідуального захисту, необхідні для виконання даного виду робіт.

### **7.1.3. Вимоги безпеки під час виконання роботи.**

1. Операції, пов'язані з підвищеною небезпекою, необхідно проводити тільки під безпосереднім наглядом керівника робіт або досвідченого працівника.

2. Всі роботи в хімічних лабораторіях необхідно виробляти не менш як двома працівниками, щоб у разі необхідності надати допомогу або викликати допомогу з боку технічних служб.

3. Всі роботи повинні проводитися при достатньому освітленні. Штучне освітлення повинно відповідати нормам, місцеве освітлення необхідно використовувати в комбінації із загальним.

Застосовувати тільки місцеве освітлення забороняється.

4. Всі роботи із шкідливими, токсичними і отруйними речовинами слід проводити у витяжній шафі при спущених рамах.

5. Газопроводи в лабораторіях на вводі, в доступному місці, повинні бути обладнані відключати пристрої.

6. Газопроводи, підведені до робочих столів і витяжних шаф, повинні мати крани, дозволяють відключати окремі пальника.

7. Забороняється залишати без нагляду палаючі пальника.

8. При наявності запаху газу, застосовуваного для пальників, в приміщенні не запалювати вогню і не включати електроприладів до повного провітрювання приміщення і усунення місць пропускання газів.

9. У разі несподіваного відключення вентиляції роботу у витяжній шафі необхідно припинити, приміщення провітрити, повідомити про це безпосереднього керівника робіт і не приступати до роботи до пуску вентиляції.

10. Під час нагріву твердих або рідких речовин в колбах і пробірках забороняється направляти відкрите гирлі на себе чи сусіда, заглядати в отвір, щоб уникнути викиду гарячої або агресивного середовища.

11. Входи і виходи лабораторії необхідно утримувати в справному стані, не захаращувати, зберігати тимчасово предмети або обладнання в коридорах забороняється.

#### **7.1.4. Вимоги безпеки при роботі у витяжній шафі:**

1. Щоб уникнути виникнення електричної іскри в шафі необхідно, щоб внутрішнє освітлення було виконано в герметичних плафонах, а розетки і вимикачі були винесені на зовнішні стінки шафи, сушильні печі заземлені, шнури до електроприладів і обладнання повинні мати ізоляцію або бути в гумових шлангах.

2. Для запобігання падінню дверцят шафи на пальці рук, дверцята повинні мати зовні ручки і надійне стопорне пристосування для кріплення на потрібній висоті.

3. При роботах у витяжній шафі, з метою більш ефективної дії тяги, треба закріплювати необхідну дверцята підведеною на 1/3 або 1/4 її підйому, а решта тримати закритими.

4.4. Працюючи під тягою, голову треба тримати поза шафи, щоб уникнути вдихання шкідливих випарів, що виділяються при реакціях.

4.5. Прилади в шафі повинні бути розташовані так, щоб можна було виконати правило - "Тримай голову поза шафи".

4.6. Не використовувати витяжні шафи в якості вентиляції приміщення, після закінчення роботи в шафі всі дверцята необхідно щільно закрити і вимкнути тягу (мотор).

#### **7.1.5. Вимоги безпеки при роботі з легкозаймистими, займистими та вибухонебезпечними речовинами.**

1. У лабораторіях використовуються горючий газ - метан.

2. Перед початком роботи з легкозаймистими рідинами (ЛЗР) необхідно перевірити наявність на робочому місці первинних засобів пожежогасіння: піску, вогнегасника, азбестового полотна.

3. ЛЗР і горючі рідини (ГР) зберігаються у складському приміщенні в товстостінних банках, у віддаленому від нагрівальних приладів місці, із зручним підходом до них.

4. Ємність скляного посуду для ЛЗР і ГР не повинна бути більше 1 л, посуд більшою ємністю повинна бути забезпечена герметичним футляром.

5. Забороняється зберігання ЛЗР та ГР в поліетиленовій та тонкостінній скляному посуді.

6. Забороняється нагрів або перегонка ЛЗР і ГР в скляному посуді об'ємом більше 0,5л.

7. Не допускається зберігання ЛЗР та ГР в посуді, заповненої більш ніж на 90% об'єму.

8. Необхідно виключити можливість займання при випадковому освіті пожежевибухонебезпечної концентрації парів (виключати виникнення джерел запалювання).

9. Забороняється проводити будь-які роботи з ЛЗР, займистими речовинами поза витяжної шафи.

10. Нагрівання ЛЗР можна робити тільки в приладах і установках, які забезпечують повну конденсацію утворюються пари.

11. Забороняється виливати відходи ЛЗР в каналізацію, їх слід виливати в спеціальну тару.

12. При протоці значної кількості ЛЗР (більше 1л) слід усунути можливість займання парів (знеструмити електрообладнання в лабораторії загальним рубильником, погасити газові та спиртові пальники), надіти протигаз і за допомогою водоструминного насоса прибрати пролиту рідину. Залишки засипати піском, потім зібрати його пластмасовим совком і спалити в безпечному місці.

13. Забороняється змішування ЛЗР з кислотами, лугами та іншими окислювачами.

#### **7.1.6. Вимоги безпеки при роботі з міцними кислотами і лугами**

1. У лабораторіях кафедри застосовуються їдкі агресивні речовини: кислоти (соляна, сірчана, азотна, фтористоводнева), а також концентровані розчини лугів (їдкий натр, їдкий калій, розчини аміаку). Щоб уникнути опіків будь-які роботи з цими речовинами необхідно проводити в захисних окулярах, гумових рукавичках, прогумованому фартусі.

2. Робота з димлять кислотами (міцна соляна кислота, азотна кислота) повинна проводитися у витяжній шафі, а в окремих випадках і в протигазі.

3. При розведенні концентрованих кислот водою, особливо сірчаної кислоти, виділяється велика кількість тепла. Тому необхідно наливати кислоту у воду або міцну в слабку, а не навпаки. Розбавлення повинне проводитися тільки у скляній або фарфоровому посуді і витримувати, і вестися обережно, уникаючи сильного нагріву.

4. Розчиняти тверді луги слід у спеціально відведеному місці, в термостійкої посуді, повільно додавати шматочки в воду, постійно помішуючи. Шматочки лугу брати тільки щипцями.

5. Забороняється застосовувати сірчану кислоту в вакуум-ексикаторах в якості водовбирним кошти.

6. Забороняється зберігати розчини кислот і лугів в тонкостінній посуді. Заповнення тари не повинно бути більше 80%.

7. Розлиті кислоти або лугу необхідно негайно засипати піском, пісок прибрати, місце нейтралізувати розчином соди, потім змити водою. Осколки розбитого скла збираються за допомогою щітки і совка. У разі виділення отруйних газів або парів необхідно надіти протигаз.

8. Забороняється зливати відпрацьовані концентровані кислоти в раковини. Останні зливаються в спеціально приготовлену керамічний посуд з кришкою, що знаходиться під тягою, і нейтралізуються.

9. Слід знати, що дерево, папір і вата самовоспламеняються при попаданні на них міцної азотної кислоти.

10. Хромова суміш викликає сильні опіки, а також може заподіювати важке хронічне захворювання з омертвлінням тканин майже до кісток.

11. При мийці хромової сумішшю необхідно остерігатися попадання суміші на шкіру, одяг і взуття.

12. Забороняється працювати з хромовою сумішшю без гумових рукавичок і захисних окулярів або маски, а також прогумованого або поліетиленового фартуха.

### **7.1.7. Правила безпечної роботи з метанолом**

1. Метанол - сильна отрута, що вражає нервову систему і кровоносні судини. В організмі людини він може надходити: через органи дихання і шкіру. Особливо небезпечний прийом метанолу у всередину: 10г метанолу викликає отруєння людини і втрату свідомості, 30г - смертельна доза.

2. Роботи з метанолом виробляють у витяжних шафах.

3. Пролитий метанол негайно слід змивати великою кількістю води.

4. Тару з-під метанолу після закінчення робіт слід двічі промити водою.

5. Забороняється спільне зберігання метанолу та етилового спирту.

6. Метанол слід зберігати на складі або у вогнетривкій шафі під замком.

7. Видача метанолу виробляється в необхідних кількостях для роботи під розпис викладача або лаборанта, зайнятих при проведенні лабораторних робіт, пов'язаних з метанолом.

#### **7.1.8. Вимоги безпеки при роботі з скляним посудом і приладами.**

1. При виконанні робіт зі скляним посудом і приладами потрібно бути уважним і обережним, так як через крихкість скла існує велика ймовірність травмування (порізи, термічні та хімічні опіки).

Для безпечного використання скляного посуду необхідно дотримуватися таких правил:

- допускається рівномірний, без різких температурних перепадів, нагрів термостійкого посуду до 1000С. Не можна нагрівати посуд з нетермостійкого скла на відкритому вогні або на електроплитці, а також різко охолоджувати нагріті судини;

- при роботі з термостійкою посудом слід пам'ятати, що різке нагрівання або охолодження з перепадом температур більш 150-2000С може викликати її розтріскування. Прожарювання речовин при температурах вище 3000С слід проводити у фарфоровому або кварцовою посуді;

- товстостінний посуд менш термостійкий, ніж тонкостінний, тому його не можна мити дуже гарячою водою, сушити в розігрітому сушильній шафі, а також наливати в нього гарячі рідини;

не можна використовувати для робіт, пов'язаних з нагріванням, скляні вироби, що мають дефекти (чужорідні включення, подряпини). Нагріваючи рідину в пробірках необхідно тримати їх так, щоб отвір було направлено в сторонку від себе і сусіда по роботі.

2. Щоб уникнути травмування при різанні скляних трубок, збирання та розбирання вузлів, що виготовляються зі скла, необхідно дотримуватися таких заходів безпеки:

- скляні трубки невеликого діаметру ламати після надрізання їх напильником, попередньо захистивши руки рушником;



- просвердлена пробка, в яку вставляють скляні трубки, не повинна упиратися в долоню, її слід тримати за бічну поверхню;

- трубку не можна сильно стискати, її необхідно тримати можливо ближче до вставляється в пробку кінця, обернувши руки рушником;

- колбу або інший скляну посудину, в який вставляють пробку, слід тримати за горлечко, по можливості ближче до встановлюваної пробці, обернувши при цьому руки рушником.

3. Не можна допускати нагрівання рідин в закритих посудинах, що не-мають сполучення з атмосферою.

4. Забороняється використовувати посуд, що має тріщини або відбиті краї.

5. Осколки розбитого посуду прибирають тільки за допомогою щітки і совка.

6. Великі бутлі (більше 5 л) з рідинами переносять удвох у спеціальних кошиках або ящиках з ручками, піднімати їх за горло забороняється.

7. Знешкодження та видалення залишків речовин з хімічного посуду необхідно, по можливості, робити відразу ж після звільнення посуду. При митті і знешкодженні посуду необхідно надягати гумові рукавички, фартух, захисні окуляри.

8. Якщо мийка не обладнана витяжкою, первинне ополіскування посуду, забрудненої шкідливими або дурнопахнущі речовинами, слід проводити в витяжній шафі.

9. Починати очистку посуду треба з миття гарячої або мильною водою, використовуючи для цього 5-10% -ий розчин  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (сода), розчин господарського мила і йорж або щітку з м'якою щетиною, можливо багаторазове використання миючого розчину. Вдаватися до більш агресивним і небезпечним миючим засобам (органічні розчинники, Хромова суміш) слід тільки в тих випадках, коли забруднення не відмиваються водою.

10. Роботи з очищення забрудненої скляного посуду хромовою сумішшю виробляти обов'язково у витяжній шафі і далеко від нагрівальних приладів.

11. Хромову суміш необхідно наливати в промиваємо посуд приблизно на 1/4 її обсягу. Використаний розчин виливаємо в спеціальну ємність.

## **7.2 Заходи щодо запобігання прояву шкідливих виробничих факторів**

### **7.2.1. Вентиляція і опалювання.**

Вентиляція. Для запобігання накопиченню в приміщеннях газів у вибухонебезпечних концентраціях або в концентраціях, що перевищують санітарні норми, в нормальних умовах експлуатації передбачена безперервнодіюча примусова і витяжна вентиляція.

Для сповіщення про порушення в роботі приточних вентиляційних агрегатів передбачена світлова і звукова сигналізація з винесенням на щит в ЦПУ.

Вентиляційні камери, майданчики і інші місця і установки вентообладнання повинні бути забезпечені електричним освітленням. Майданчики для обслуговування вентсистем, стаціонарні сходи і отвори в перекриттях повинні бути обмежені поручнями заввишки не менше 1 метра. Венткамери повинні бути обладнані засобами пожежогасіння.

Проведемо розрахунок вентиляції для лабораторії №421, габаритні розміри якої складають: довжина – 12 м, ширина – 6 м, висота – 3 м.

В хімічних лабораторіях передбачається приточно-витяжна вентиляція з механічною спонукою.

Кратність повітрообміну в лабораторних приміщеннях повинна бути не менше 5 год<sup>-1</sup>.

Кількість повітря, яке необхідно подати в лабораторне приміщення, визначається за формулою:

$$W = K \cdot V, \text{ м}^3/\text{год} \quad (7.1)$$

де  $K$  – кратність повітрообміну, год<sup>-1</sup>

$V$  – об'єм приміщення, м<sup>3</sup>

$$V = a \cdot b \cdot h \quad (7.2)$$

де  $a$ ,  $b$ ,  $h$  – відповідно довжина, ширина, висота ЦПУ

$$V = 12 \cdot 6 \cdot 3 = 216 \text{ м}^3$$

$$W = 5 \cdot 216 = 1080 \text{ м}^3/\text{годин}$$

Вибираємо вентилятор В - Ц4 – 70 [19]:

продуктивність вентилятора 1350 м<sup>3</sup>/год;

номер вентилятора 2,5;

напір 67 мм. вод. ст.;

частота обертання 2500 об/хвилину;

Електродвигун типу 4АА63В2, потужністю 0,55 кВт

Звичайно хімічну лабораторію обладнано витяжними шафами. Кількість шаф складає – 3.

Кількість повітря (м<sup>3</sup>), яке видаляється від кожної витяжної шафи, визначається по формулі:

$$W = F \cdot V_{\text{ш}} \cdot 3600, \quad (7.3)$$

де F – площа робочого отвору; для витяжної шафи довжиною 1 м дорівнює 0,4 м<sup>2</sup>.

$V_{\text{ш}}$  – швидкість руху повітря, що подається в отвір шафи, м/с. Для хромового ангідриду з ГДК < 0,1 мг/ м<sup>3</sup>  $V_{\text{ш}} = 0,7 - 1,5$  м/с. Приймаємо  $V_{\text{ш}} = 1$  м/с.

$$W = 0,4 \cdot 1 \cdot 3600 = 1440 \text{ м}^3/\text{год.}$$

Продуктивність вентилятора для витяжної шафи визначається за формулою:

$$L = W \cdot K, \quad (7.4)$$

де K – коефіцієнт підсосу повітря через нещільності; приймається рівним 1,15.

$$L = 1440 \cdot 1,15 = 1656 \text{ м}^3/\text{год.}$$

Вибираємо вентилятор відцентровий типу В-Ц4-70 (1-го виконання) для продуктивності 2000 м<sup>3</sup>/год [31].

Номер вентилятора – 3,15.

Напір, мм.вод. ст. – 116.

Частота обертання, об/хв – 3000.

Електродвигун ТИП – 4 А 80 А2.

Потужність, кВт – 1,5.

Розрахункова витрата теплоти на опалення хімічних лабораторій може бути визначена за формулою:

$$Q_0 = q \cdot F \cdot (1 + K); \text{ (Вт)} \quad (7.5)$$

де  $q$  – укрупнений показник максимальної витрати теплоти на опалення  $1 \text{ м}^2$  площі приміщення; для Сіверсько-Донецького басейну за розрахункової зовнішньої температури в зимовий період мінус  $20^\circ\text{C}$ .  $q=152 \text{ Вт/м}^2$ ;

$$F\text{- площа приміщення, м}^2; F = a \cdot b = 12 \cdot 6 = 72 \text{ м}^2;$$

$K$ - коефіцієнт, що враховує витрату теплоти на опалення, приймається рівним  $0,34$ .

$$Q_0 = 152 \cdot 72 \cdot 0,34 = 3720,96 \text{ Вт}$$

Площа поверхні нагріву опалювальних приладів:

$$H = \frac{Q_0}{506} = \frac{3720,96}{506} = 7,35 \text{ екм} \cdot 0,82 = 6,03 \text{ м}^2 \text{ екм.} \quad (7.6)$$

По одержанному значенню вибираю радіатор типу М-140 АО з площею поверхні нагріву одної секції  $0,299 \text{ м}^2$  в кількості 20 штук.

#### Аварійна вентиляція

В процесі прожарення каталізатора виділяються оксиди азоту, які прямують на установку каталітичного очищення. У разі перевищення концентрації оксидів азоту вище встановлених норм автоматично включається аварійна вентиляція.

Проектом передбачена витяжна аварійна вентиляція, щоб створити в приміщенні негативний повітряний басейн. Аварійна вентиляція включається по сигналізації датчика газоаналізатора типу ГОА 5501, ГОА - 21.7.3.3 Заходи щодо боротьби з пилом

У якості заходу щодо боротьби з пилом проектом передбачається приточно-витяжна вентиляція і індивідуальні засоби захисту.

Забезпечення робочих індивідуальними засобами захисту проводиться відповідно до «Типових галузевих норм безкоштовної видачі спецодягу, спецвзутті і інших засобів індивідуального захисту».

При роботі застосовуються костюм х/б, черевики шкіряні, рукавиці х/б, протигаз мазкі «М», респіратор «Лепесток», У-2К, захисні окуляри марки «Г», гумові рукавички, прогумований фартух.

## 7.2.2 Освітлення приміщень

### - Природне освітлення

Приблизно природне освітлення здійснюється через світлові отвори в стінах будівель (бічне світло) або в світлових ліхтарях (верхнє світло), розраховують виходячи з відношення площі світлових отворів до площі підлоги (світловий коефіцієнт). Для будівель хімічних виробництв світловий коефіцієнт приймається в межах 1:6 – 1:5

$$S_{OK} = (1:6 - 1:5) \cdot S_n, \text{ м}^2, \quad (7.7)$$

де  $S_n$  – площа підлоги,  $\text{м}^2$ .

$$S_n = a \cdot y = 12 \cdot 6 = 72 \text{ м}^2.$$

$$S_{OK} = \frac{1}{5} \cdot 72 = 14,4 \text{ м}^2. \quad (7.8)$$

Після розрахунку загальної площі освітлення вибираю розмір одного вікна:

висота – 2 м

ширина - 2 м

Кількість віконних отворів складає:

$$n = S_{OK} / S_{OK1} = 14,4 / 7 = 2 \text{ шт.}$$

Приймаю 2 вікна.

### - Штучне освітлення

Кількість світильників, потрібне для освітлення приміщення визначається за методом світлового потоку за формулою:

$$n = \frac{E \cdot S \cdot K}{F \cdot U \cdot Z}, \quad (7.9)$$

де  $E$  – мінімальна допустима освітленість робочих поверхонь, визначається нормами [19].

Для розряду роботи III, при використанні люмінесцентної лампи  $E = 400$  лк;

$S$  – освітлювана площа,  $\text{м}^2$ ;

$$S = a \cdot y = 12 \cdot 6 = 72 \text{ м}^2;$$

$F$  – світловий потік однієї лампи, знаємо [31] для ламп потужністю 40 Вт, і напрузі в мережі 220 В,  $F = 1720$  лм;

$K$  – коефіцієнт запасу, що приймається по нормах, вказаних в [19],  $K = 1,5$

$Z$  – поправочний коефіцієнт, залежний від конструкції світильника, для люмінесцентної лампи  $Z = 1$ .

$U$  - коефіцієнт використання освітлювальної установки, залежний від конструкції (типу) світильника, коефіцієнта віддзеркалення стель і стін, показника [19]. Для люмінесцентної ламп  $U=1$

$$n = \frac{400 \cdot 72 \cdot 1.5}{1720 \cdot 1 \cdot 1} = 26 \text{ (шт)}$$

Для освітлення виробничих приміщень відповідно до СН 245 – 71 проектом передбачено природне освітлення бічним освітленням у вікна в зовнішніх стінах. Штучне освітлення створюється люмінесцентними лампами.

Потужність електроосвітлювальної установки з урахуванням місцевого освітлення визначається по формулі:

$$N = \frac{n \cdot W + (0.1 \div 0.2) \cdot n \cdot W}{1000} \quad (7.10)$$

де  $n$  – розрахункова кількість ламп для освітлення даного приміщення.

$W$  – потужність однієї лампи, Вт.

$$N = \frac{26 \cdot 40 + 0.15 \cdot 26 \cdot 40}{1000} = 1,196 \text{ (кВт)}.$$

На рисунку 7.1 показана схема розташування розрахункової кількості ламп. Приймаємо розміщення ламп у два ряди по десять ламп і третій ряд в середині шість ламп.

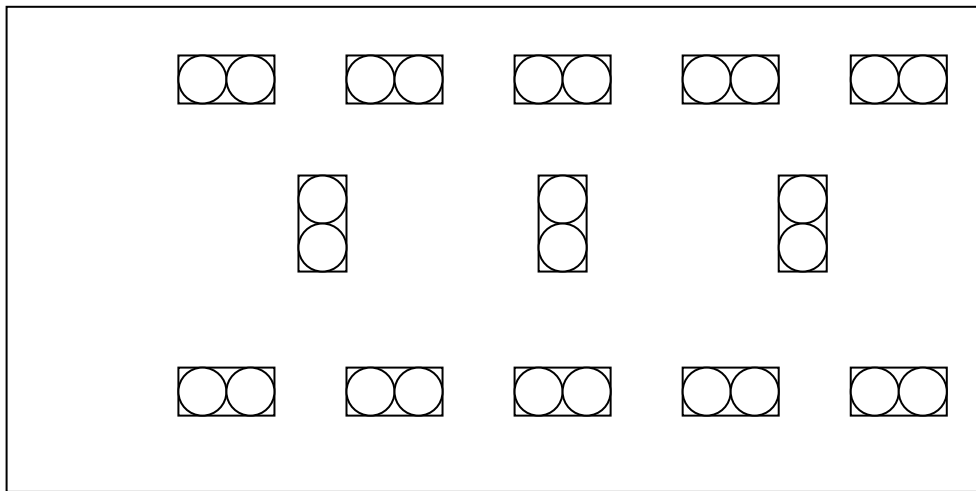


Рисунок 7.1 – Схема розташування розрахункової кількості ламп

### 7.2.3 Заходи щодо боротьби з шумом і вібрацією

Основними джерелами шуму є транспортери, насоси і відцентрові вентилятори

Згідно ГОСТ 12.1.003—76 основні заходи по зниженню шуму можуть бути класифіковані таким чином; технічні засоби боротьби з шумом, будівельно - акустичні заходи, застосування засобів індивідуального захисту, організаційні заходи.

Для захисту від шуму і вібрації застосовують технічні заходи, що дозволяють усунути або понизити шум і вібрацію в джерелі їх виникнення:

заміна поворотно-поступальної ходи частин механізму обертальною, застосуванням клиноремених передач, ретельним статичним і динамічним балансуванням і центровкою частин машин, що обертаються і рухаються, зменшенням люфтів в зчленуваннях.

Як міру захисту застосовують звукопоглинання і звукоізоляцію. При падінні звукової хвилі на звукопоглинальну поверхню значна частина звукової енергії поглинається в порах матеріалу. Для звукоізоляції (відображення) слід застосовувати гладкі і непористі матеріали, що добре відображають звукові коливання.

Тому для зниження шуму захищають шумні механізми звукоізолюючими кожухами, екранами і перегородками з гладкого звуковідбивного матеріалу, облицьовують стелю і стіни приміщень звукопоглинальними матеріалами, використання індивідуальних засобів захисту від шуму – протишумних навушників.

Для зменшення вібрації машин і устаткування рекомендується:

- встановити буферні і акустичні місткості (ресівери) на трубопроводах синтез – газу з метою зниження шуму, потоку, що викликається пульсацією;
- зменшити число комунікаційних поворотів на газоходах, самі повороти виконуються з максимально можливими радіусами;
- використовувати як фундаментні опори масивні металеві плити з метою збільшення загальної маси фундаменту;
- ізоляція фундаменту устаткування від ґрунту за допомогою повітряних розривів (акустичних швів);
- жорстке кріплення вібруючих деталей і вузлів, усунення зайвих зазорів машин і механізмів;
- застосування звукоізоляційних кожухів на насосах;
- для захисту від вібрації передбачається віброізолююче взуття.

Пожежна безпека

### **7.3 Загальні положення**

1. Справжні правила встановлюють обов'язкові для всіх працівників і студентів, вимоги пожежної безпеки в інституті незалежно від місця знаходження структурних, які орендують, науково-дослідних, навчальних, навчально-виробничих, прикомандированих та інших підрозділів незалежно від форм власності, що перебуває в їхньому віданні.

2. Відповідальність за забезпечення пожежної безпеки у вищевказаних підрозділів несуть керівники цих підрозділів згідно з чинним законодавством.

3. Керівники вищевказаних підрозділів зобов'язані:



а) організувати вивчення та виконання цих правил усіма працівниками, незалежно від займаної посади;

б) щорічно формувати своїм розпорядженням (зазначенням, наказом) склад добровільної пожежної дружини (за потребою);

г) встановлювати суворий протипожежний режим (відповідальні за пожежну безпеку, порядок виконання вогневих робіт, порядок і норми зберігання майна, сировини, готової продукції, ЛЗР, ПММ, ГР та інших горючих матеріалів, норми первинних засобів пожежогасіння, місця куріння, порядок дії в разі загоряння і пожежі, порядок евакуації людей при пожежі, порядок оглядів і закриття приміщень після закінчення роботи) і постійно контролювати його дотримання всіма працівниками і студентами;

д) періодично перевіряти стан пожежної безпеки в підрозділі: стан засобів пожежогасіння, і місця їх доступного розташування; вміння усіма працівниками користуватися засобами пожежогасіння, знання порядку виклику пожежної охорони та пожежної дружини, порядок евакуації людей та майна на випадок пожежі;

е) нести відповідальність за пожежну безпеку підрозділу (під час відсутності керівника цю відповідальність несуть особи, які виконують його обов'язки).

4. Начальники відділів, служб, навчальних і науково-дослідних лабораторій, секторів, лаборанти, інженери, керівники практики та інші посадові особи, відповідальні за пожежну безпеку, зобов'язані:

а) забезпечити дотримання на ввірених їм ділянках роботи встановленого протипожежного режиму;

б) стежити за справністю приладів опалення, вентиляції, електрообладнання, технічного обладнання та вживати заходів щодо усунення виявлених недоліків, які можуть призвести до пожежі;

в) стежити за тим, щоб після роботи проводилися прибирання робочих місць і приміщень, відключалася електромережу, зачинялися двері на замок, а ключі від замків здавалися на вахту;

г) забезпечити справний стан засобів пожежогасіння, зв'язку та сигналізації.

5. Члени добровільної пожежної дружини повинні знати, дотримуватися самі і вимагати від інших виконання правил пожежної безпеки, стежити за готовністю до дій стаціонарних установок та первинних засобів пожежогасіння, а в разі виникнення пожежі виконувати обов'язки по його гасінню.

6. Кожен працівник і студент, незалежно від займаної посади та курсу навчання зобов'язаний чітко знати і суворо виконувати встановлені правила пожежної безпеки, не допускати дій, які можуть призвести до пожежі.

7. Особи, винні в порушенні правил пожежної безпеки в залежності від характеру та їх наслідків, несуть відповідальність в адміністративному, дисциплінарному, матеріальному або кримінальному порядку.

8. Вступний протипожежний інструктаж повинні проходити у відділі охорони праці всі особи, які надходять на роботу в інститут. Особи, які не пройшли протипожежний інструктаж, до роботи не допускаються. Первинний протипожежний інструктаж дозволяється проводити одночасно з вступним інструктажем з охорони праці. Проведений інструктаж оформляється у відповідному журналі проходження інструктажу з охорони праці та пожежної безпеки за встановленою формою. Відповідальними за виконанням даного пункту є працівники відділу кадрів інженер відділу охорони праці та інженер з пожежної безпеки інституту.

9. Повторний (періодичний) інструктаж співробітників проводиться на робочому місці їх безпосереднім начальником (зав.лабораторій, зав. Кафедрою, начальником НДЛ, дільниці, відділу, служби та ін. Керівники структурних підрозділів) 1 раз на три місяці і при переведенні працівника в інші підрозділи з письмовим оформленням інструктажу за встановленою формою. Студенти та інші учні проходять інструктаж з пожежної безпеки при виконанні лабораторних робіт і проходженні практики, при цьому інструктаж проводить викладач або керівник практики.

## 8. ЕКОНОМІЧНА ЧАСТИНА

Економічний ефект буде досягнуто завдяки використанню відпрацьованого каталізатора.

Параметри процесу занесені до таблиці 8.1.

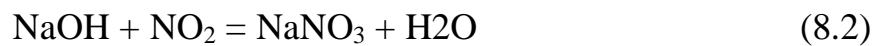
Таблиця 8.1 – Параметри проведення процесу хемосорбції

Насипна щільність	1200 кг/м <sup>3</sup>
Середня концентрація оксидів нітрогену	0,282 моль/м <sup>3</sup>
Об'єм каталізатора	4 м <sup>3</sup>
Об'ємна швидкість	0,24 м <sup>3</sup> /год
Остаточна концентрація NaOH	4,34*10 <sup>-5</sup> моль/м <sup>3</sup>
Хемосорбційна ємність каталізатору	1,163 моль/кг

Розрахуємо скільки років може працювати обладнання з такими параметрами:

$$T = (1200 * 1,163) / (0,282 - 4,347*10^{-5}) = 4949,67 \text{ год} = 206,24 \text{ діб} = 0,5666 \text{ роки} \quad (8.1)$$

З формули:



Визначимо необхідну масу каталізатору та NaOH.

$$n(\text{NO}_2) = C * V = 0,282 * 4 = 1,128 \quad (8.3)$$

$$m(\text{NO}_2) = M * n = 1,128 * 46 = 51,888 \text{ кг} \quad (8.4)$$

$$m(\text{NaOH})_{\text{розчин } 10\%} = (51,888 * 40) / 46 = 28,57 * 1,2 = 45,12 \quad (8.5)$$

$$m(\text{NaOH}) = (51,888 * 10) / 100 = 5,188 \text{ кг} \quad (8.6)$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 51,888 - 5,2 = 46,688 \text{ кг} \quad (8.7)$$

Ціни на NaOH, свіжий та відпрацьований каталізатор занесено у таблицю 8.2.

Таблиця 8.2 – Ціни на основні реагенти

NaOH	42 грн/кг
Свіжий каталізатор	40800 грн/т
Відпрацьований каталізатор	4080 грн/т
Вода	6,28 грн/кг

Розрахуємо вартість необхідних реагентів для очищення відпрацьованого каталізатора. Вартість NaOH:

$$X(\text{NaOH}) = 3,42 \text{ кг} * 42 \text{ грн/кг} = 143,64 \text{ грн} \quad (8.8)$$

$$X(\text{H}_2\text{O}) = 46,688 \text{ кг} * 6,28 \text{ грн/кг} = 293,2 \text{ грн} \quad (8.9)$$

Враховуючи витрати на закупівлю відпрацьованого каталізатора, сумарна кількість витрат складає :

$$X_{\text{сум}} = 143,64 + 293,2 + 4080 = 4516,84 \text{ грн} \quad (8.10)$$

Враховуючи, що очищений каталізатор буде продано за ціною свіжого ми маємо прибуток на одиницю товару:

$$\text{Под} = X_{\text{кат}} - X_{\text{сум}} = 40800 - 4516,84 = 36289,16 \text{ грн/т} \quad (8.11)$$

Тоді річний прибуток від виробництва продукції (П):

$$P_{\text{проект}} = \text{Под} * Q = 36289,16 \text{ грн/т} * 500 \text{ т/рік} = 18141580 \text{ грн/рік} \quad (8.10)$$

де Q – річний обсяг виробництва продукції підприємства (підрозділу) у натуральному виразі, фіз. од.

Враховуючи, що собівартість діючого виробництва складає 10650 грн/т, маємо прибуток на одиницю товару:

$$\text{Под} = X_{\text{кат}} - C = 40800 - 10650 = 30150 \text{ грн/т} \quad (8.11)$$

Тоді річний прибуток від виробництва продукції (П):

$$P_{\text{дій}} = \text{Под} * Q = 30150 \text{ грн/т} * 500 \text{ т/рік} = 15075000 \text{ грн/рік} \quad (8.12)$$

Річний економічний ефект складає:

$$E = P_{\text{проект}} - P_{\text{дій}} = 18141580 - 15075000 = 3066580 \text{ грн/рік} \quad (8.13)$$

Результати розрахунків основних ТЕП виробництва продукції підприємства в діючому та проектованому періодах наводяться в таблиці 8.3

Таблиця 8.3 – Результати основних ТЕП.

Показник	Одиниці вимірювання	Діюче виробництво	Проектоване виробництво	Зміна показників, %
1. Річний обсяг виробництва продукції	Тис.т	500	500	0
2. Чисельність працівників	осіб	45	45	0
3. Продуктивність праці	т/осіб	11111,1	11111,1	0
4. Вартість основних фондів	Тис.грн	8715,6	8715,6	0
5. Собівартість одиниці продукції	Грн./кг	10600	4516,84	+235
6. Прибуток на одиницю продукції	Грн/т	30150	36289,16	+121
9. Економічний ефект	грн		49521,6	

## ВИСНОВКИ

Виконано дипломний проект магістра з теми дослідження адсорбційної ємності сильно запасиваного алюмонікелевого каталізаторів K-905D2 по оксидам нітрогену (II, IV).

Були виконані дослідження на п'яти концентраціях оксидів азоту (0,531, 0,35, 0,265, 0,173, 0,089% об) та розрахунки за рівняннями Фрейндліха та Ленгмюра та за теорією BET. Розрахована адсорбційна ємність гранульованого оксиду алюмінію, прийнята з розрахунку за теорією BET 0,001163 моль/г

В якості нового технічного рішення пропонується використання відпрацьованого каталізатора у виробництві алюмо-нікелевого каталізатора K-905D2 для очищення димових газів від  $\text{NO}_x$ , що утворюються при прожарюванні та сушці.

Були проведені розрахунки матеріального балансу та основних економічних показників.

## АНОТАЦІЯ

Відомо, що більшість відпрацьованих твердих каталізаторів мають велику залишкову поверхню: від 1 м<sup>3</sup>/г (алюмонікелеві каталізатори конверсії метану) до 80 м<sup>3</sup>/г ( алюмонікелеві або мідьцинкалюмонікелеві каталізатори тонкої очистки синтез-газу від оксиду вуглецю).

Однак адсорбційна ємність відпрацьованих каталізаторів невідома. У дипломному проекті були виконані дослідження на п'яти концентраціях NO<sub>x</sub>, та розрахунки за рівняннями Фрейндліха та Ленгмюра та за теорією БЕТ. Розрахована адсорбційна ємність сильнозапасивованого алюмо-нікелевого каталізатора К-905Д2.

В якості нового технічного рішення пропонується використання відпрацьованого каталізатора у виробництві алюмо-нікелевого каталізатора К-905Д2 для очищення димових газів від NO<sub>x</sub>, що утворюються при прокалюванні та сушці.

## АННОТАЦИЯ

Известно, что большинство отработанных твердых катализаторов имеют большую остаточную поверхность от 1 м<sup>3</sup> / г (алюмоникелеви катализаторы конверсии метана) до 80 м<sup>3</sup> / г (алюмоникелеви или мидьцинкалюмоникелеви катализаторы тонкой очистки синтез-газа от оксида углерода).

Однако адсорбционная емкость отработанных катализаторов неизвестна. В дипломном проекте были выполнены исследования на пяти концентрациях NO<sub>x</sub>, и расчеты по уравнениям Фрейндлиха и Ленгмюра и по теории БЭТ. Рассчитана адсорбционная емкость сильнозапасивованого алюмо-никелевого катализатора К-905Д2.

В качестве нового технического решения предлагается использование отработанного катализатора в производстве алюмо-никелевого катализатора ГИАП-3-6Н для очистки дымовых газов от NO<sub>x</sub>, образующихся при прокаливании и сушке.

## ANNOTATION

We know that the majority of waste solid catalyts have a high residual surface from 1 m<sup>3</sup> / h (Al-Ni catalyts for methane conversion) to 80 m<sup>3</sup> / h (Al-Ni or copper-zinc-alu-nickel catalyts for fine cleaning of synthesis gas from carbon monoxide) .

However, the adsorption capacity of spent catalyts unknown. In the thesis project studies were performed at five concentrations of NO<sub>x</sub>, and settlement of Freundlich and Langmuir equations and the theory of BET. The calculated adsorption capacity alu-nickel catalyst K-905Д2.

As a new technical solution proposed use of spent catalyst in the production of Al-Ni catalyst K-905Д2 for cleaning flue gas NO<sub>x</sub>, generated during and drying.



## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Промисловий портал / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: [http://studopedia.su/10\\_34517\\_ochistka-promishlennih-gazov-ot-oksidov-azota.html](http://studopedia.su/10_34517_ochistka-promishlennih-gazov-ot-oksidov-azota.html)
2. Промисловий портал / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://cyberleninka.ru/article/n/sposoby-utilizatsii-othodyaschih-nitroznyh-gazov>
3. Промисловий портал / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: [http://5ka.su/ref/chemistry/1\\_object42449.html](http://5ka.su/ref/chemistry/1_object42449.html)
4. Промисловий портал / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.findpatent.ru/patent/205/2052542.html>
5. Промисловий портал / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://patentdb.su/4-1829173-sposob-ochistki-gazov-ot-oksidov-azota.html>
6. Промисловий портал / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://ru-patent.info/20/60-64/2064817.html>
7. Промисловий портал / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://tekhnosfera.com/kataliticheskaya-ochistka-gazovyh-vybrosov-ot-okside-azota-ii>
8. Промисловий портал / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://kzpatents.com/0-pp14706-sposob-ochistki-dymovyh-gazov-parogeneratora-ot-oksidov-azota.html>
9. Промисловий портал / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://allpatents.ru/patent/2403955.html>
10. Промисловий портал / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.findpatent.ru/patent/245/2457027.html>
11. Промисловий портал / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.freepatent.ru/patents/2495708>
12. Промисловий портал / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.freepatent.ru/patents/2495708>
13. Промисловий портал / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://bankpatentov.ru/node/197378>

14. Промисловий портал / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://ru-patent.info/20/80-84/2081685.html>

15. Основы адсорбционной техники. / кельцев Н.В. - Москва: издательство Химия. 1976. – 511 с.

16. Методические указания к проведению лабораторной работы «Изучение кинетики адсорбции газов в статических условиях объемным методом». / Кафедра ТНВЭ, ТУ ім. В. Даля. – 2000 г.

17. Промисловий портал / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.info-library.com.ua/books-text-8370.html>

18. Промисловий портал / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://ym-1.narod.ru/book/app42.html>

19. Методичні вказівки до виконання розділу з охорони праці в дипломних проектах (роботах)/ скл. В.Т.Мякухіна, Г.В.Попенко, В.П.Єрешко, Є.П.Шарун,-Сєверодонецьк: СТІ, 2002.-41 с.

20. Вредные вещества в промышленности. Справочник./Под ред..Лазарева Н.В. и Левиной Э.Н.. – Л.: Химия, 1976.1-2 т.

21. Методические указания к выполнению раздела «Промышленная экология» дипломной работы студентами специальности 7.090220 дневной и заочной форм обучения/ Сост. Тюльпинов А.Д., Суворин А.В. – Северодонецк: СТИ СНУ им.В.Даля. 2004 г. – 29 с.