

УДК 661.53:66.061.12

*Н.М. Витрикуш, канд. тех. наук, Х.Я. Гіщак, канд. хім. наук, Р.Г. Макітра д-р хім. наук
(Національний університет «Львівська політехніка»)*

ВИБІР ТА ОБҐРУНТУВАННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ РОЗЧИННИКА З МЕТОЮ ПІДВИЩЕННЯ БЕЗПЕКИ ПРОЦЕСІВ З ВИКОРИСТАННЯМ АМІАКУ

Розглянуто основні джерела і шляхи забруднення повітря аміаком та пов'язані з цим небезпеки для людей і довкілля. Наведено критичні концентрації аміаку, що можуть призвести до аварії на виробництві. Проаналізовано основні методи очистки викидів підприємств від аміаку. З метою пошуку нових поглиначів для абсорбційних методів очистки запропоновано аналіз ефективності різних розчинників на основі рівняння Коппеля-Пальма. Основним сольватаційним чинником, що буде впливати на розчинність аміаку, є електрофільність розчинника.

Ключові слова: аміак, органічні розчинники, рівняння Коппеля-Пальма.

Вступ та постановка проблеми. Аміак, через своє використання у хімічній промисловості та сільському господарстві, де служить вихідною сировиною при виробництві аміачних добрив, азотної кислоти, вибухових речовин і полімерів є одним з найпоширеніших забруднювачів атмосфери. Викиди, що супроводжують металургійне, видобувне, нафто-переробне виробництво також призводять до значного забруднення атмосфери аміаком [1, 2]. Значні викиди аміаку продукують: содова промисловість (аміачний спосіб отримання соди); нагрівальні печі, які працюють на рідкому та газоподібному паливі (пара, аміак, ціаністий водень, пил) машинобудівні підприємства; аварії на аміачних холодильних установках.

Масштабність можливого забруднення навколишнього середовища можна оцінювати виходячи із об'ємів щомісячного виробництва аміачної селітри (78-80 тис. т), сульфату амонію (38-39 тис. т), амофосу (8-9 тис. т), карбамідо-аміачної суміші (19-20 тис. т) [3]. Основні виробники добрив зосереджені на сході держави: ВАТ «Дніпроазот», ВАТ «Одеський припортовий завод», ВАТ «Концерн «Стирол», ЗАТ «Севєродонецький Азот», ЗАТ «Титан».

Ще одним потенційним забруднювачем довкілля аміаком є продуктопровід «Тольятті-Южний», що проходить через значну територію України та сусідньою Російською Федерацією і є потенційно небезпечним об'єктом. Можливість підключення до аміакопроводу мають ЗАТ «Північнодонецьке об'єднання Азот» і ВАТ «Дніпроазот», ВАТ «Концерн Стирол».

Крім того аміак є одним із найефективніших холодоагентів (R717), який вже більше 130 років використовують у промислових холодильних установках. Загалом такі установки експлуатуються на підприємствах переробної промисловості і сільського господарства, холодокомбінатах. Основна небезпека експлуатації таких підприємств полягає у їх близькості до житлових кварталів.

Аміак – безбарвний газ із специфічним, різким задушливим запахом, що відноситься до 4-го класу небезпеки (ГОСТ 12.1.005-88). Через високотоксичність і пожежонебезпечність були намагання замінити аміак в холодильній галузі на інші холодоагенти – хладони (синтетичні галогенвмісні вуглеводні). Проте, на відміну від хладонів, аміак не руйнує озоновий шар і не є парниковим газом. Тому, беручи до уваги вимоги міжнародних угод з захисту озонового шару Землі, багато країн сьогодні поступово відмовляються від хладонів і повертаються до аміаку (майже 75% промислового холодильного обладнання Європи).

На території міста Львова також розміщені підприємства, що використовують аміак у різних кількостях - від 30 кг до 16 т; більшість – це холодильні установки тривалого періоду експлуатації. Останнім часом змонтовані нові установки на ЗАТ «Світоч», ПАТ «Львівський холодокомбінат» і ПАТ «Львівська пивоварня». Крім того, найбільшим підприємством Львівщини з використанням аміачних холодильних установок є ВАТ Нафтопереробний комплекс «Галичина» (30 т аміаку).

Основна небезпека підприємств з працюючими аміачними холодильними установками полягає в можливості витоку газоподібного аміаку або його повітряної суміші через можливі аварійні ситуації та неналежну вентиляцію приміщень. Найбільш небезпечними елементами аміачних холодильних установок є трубопроводи і ємності через їх можливу розгерметизацію та несправність компресорів.

Небезпечними вважаються:

1. Концентрація аміаку в повітрі вище 11% через можливість його загорання.
2. Від 16 до 26,8% – вважається діапазоном вибухонебезпечних концентрацій за нормальних умов.
3. Максимальна сила вибуху можлива за концентрації аміаку в повітрі 22%.
4. Небезпечні неконденсовані гази, залишки змащувальних оливо і продукти їх розкладу створюють додаткову загрозу вибуху з різною ударною хвилею.

Найбільший тиск вибуху аміачно-повітряної суміші становить близько 0,55 МПа. В той же час аміак вже при концентрації 1200 мг/м³ в повітрі призводить до задухи, кашлю, подразнення очей і при довшому контакті – інтоксикації організму [4].

З метою підвищення безпеки роботи холодильних установок і систем з аміаком у світі практикують дозоване заправлення холодоагентом і розділення на блоки великих централізованих систем холодопостачання; обов'язковим є застосування захисної автоматики і систем контролю концентрації аміаку в приміщеннях. Але через застарілі технології, моральне і фізичне зношення обладнання проблема безпеки технологічних процесів залишається актуальною.

Мета роботи. Токсичність дії аміаку на людину та його вибухонебезпечність потребують високої надійності роботи технологічних процесів з аміаком і ефективних способів очистки викидів таких виробництв в навколишнє середовище. Основні способи очищення зазвичай ґрунтуються на фізико-хімічних властивостях аміаку. Найчастіше використовують такі методи очистки від аміаку: абсорбційні (поглинання водою; реакція із слабкими розчинами багатоосновних кислот); каталітичного окислення; термічного розкладу.

Оскільки аміак добре розчиняється у воді, найчастіше на виробництві використовують метод його поглинання водою, що не потребує складного обладнання та великих затрат, але як недолік цього методу слід відмітити великі об'єми розчинів і відповідно багатотоннажні посудини для аміачної води, неможливість її тривалого зберігання – необхідно заздалегідь передбачити її транспортування та подальшу реалізацію [2, 5]. Одночасно варто зазначити про неекономічність регенерації газового аміаку з його водних розчинів. Метод очистки повітря від аміаку шляхом його реакції із слабкими розчинами багатоосновних кислот дає змогу вловлювати невелику кількість газу і тому є малоефективним для великих виробництв. Крім того, як і у поглинанні аміаку водою, цей метод потребує великих ємностей, оскільки концентрація утворених солей буде малою. Отже, важливим на сьогодні є пошук нових поглиначів і їх сумішей для абсорбції аміаку.

Також, хоча аміак у великих об'ємах розчиняється у воді, проте не розчиняє змащувальні оливи. Це призводить до того, що в певних частинах холодильних установок створюються закупорення, що може спричинити аварійну ситуацію. На даний час розроблені [6] повністю синтетичні холодильні оливи – полігліколі (ISO VG 68, ISO VG 100), розчинні або частково розчинні в аміаку. Полігліколі відзначаються хорошою розчинністю і змішуваністю з аміачним холодоагентом, що дає змогу створювати нові низькотемпературні системи з сухим випарюванням. Актуальним є пошук кращих розчинників для аміаку і створення нових більш ефективних систем охолодження.

Ефективність методів очистки повітря від аміаку може суттєво залежати від природи розчинника. Проте єдиної думки про характер впливу середовища на ступінь поглинання досі немає. Ми узагальнили ряд експериментальних результатів щодо розчинності аміаку в різних розчинниках [7] за допомогою рівняння Коппеля-Пальма, яке дає можливість визначати вагомість внеску різних сольватаційних чинників:

$$\lg k = a_0 + a_1 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + a_2 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + a_3 B + a_4 E_T + a_5 \delta^2 + a_6 V_M \quad (1)$$

Тут n і ε – показник заломлення і діелектрична постійна розчинників, що характеризують їх поляризацію і полярність та визначають неспецифічну сольватацію; B – основність за Пальмом [8] і E_T – електрофільність за Райхардтом [9] характеризують здатність розчинників до кислотно-основної взаємодії, тобто можливої специфічної сольватації; δ – параметр розчинності Гільдебрандта, квадрат якого пропорційний енергії когезії середовища, яка, в принципі, протидіє проникненню сторонніх молекул в рідку фазу, а V_M – мольний об'єм розчинників, що враховує можливий вплив структурних факторів. Характеристики розчинників були взяті з роботи [8] і оглядів [10, 11], методика розрахунків – згідно з рекомендаціями Групи з кореляційного аналізу в хімії при ІЮПАК [12].

Значення величин розчинності аміаку для 13 розчинників при атмосферному тиску і температурі 273 К були взяті з роботи [7] і наведені в таблиці.

Таблиця 1

Експериментальні значення розчинності n аміаку при атмосферному тиску і температурі 273 К та експериментальні та розраховані за рівнянням (2) значення $\lg n$ їх

Розчинник	n , моль/моль	$\lg n_{\text{експ.}}$	$\lg n_{\text{розн.}}$	$\Delta \lg n$
Толуол	0,0780	- 1,1079	- 1,1078	0,0001
Метанол	0,4490	- 0,3478	- 0,3832	- 0,0355
Етанол	0,3080	- 0,5114	- 0,4320	0,0794
н-Пропанол	0,3880	- 0,4112	- 0,4296	- 0,0184
ізо-Пропанол	0,3490	- 0,4572	- 0,4778	- 0,0206
н-Бутанол	0,3680	- 0,4342	- 0,4284	0,0058
2-Бутанол	0,3110	- 0,5072	- 0,4811	0,0262
ізо-Бутанол	0,3750	- 0,4260	- 0,4511	- 0,0252
трет-Бутанол	0,2640	- 0,5784	- 0,5885	- 0,0101
н-Октанол	0,3680	- 0,4342	- 0,4323	0,0018
Етиленгліколь	0,5872	- 0,2312	- 0,2547	- 0,0234
2-Хлоретанол	0,5070	- 0,2950	- 0,2798	0,0152
Вода	0,9530	- 0,0209	- 0,0162	0,0047

В результаті узагальнення даних за допомогою комп'ютерних розрахунків було одержано рівняння (2) із задовільним значенням множинного коефіцієнта кореляції R 0,9927.

$$\lg(n) = -2,87 + (1,63 \pm 0,75)f(n^2) + (2,90 \pm 1,01)f(\varepsilon) - (0,5 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}B + (1,24 \pm 0,56) \cdot 10^{-2}E_T + (0,02 \pm 0) \cdot 10^{-2}\delta^2 + (0,14 \pm 0,06) \cdot 10^{-2}V_M \quad (2)$$

Згідно з оцінкою впливу окремих членів рівняння на величину $\lg n$ за одержаними коефіцієнтами парної кореляції r , найвпливовішим чинником розчинності аміаку є здатність розчинників до електрофільної сольватації E_T . Також, варто зазначити, що основність розчинника B не буде сприяти розчиненню аміаку. Визначення вкладу інших поодиноких членів рівняння у величину $\lg n$ здійснювали згідно з рекомендаціями Групи з кореляційного аналізу [12], у спосіб почергового виключення окремих параметрів і розрахунком значень R для кожного з наступних рівнянь з меншим числом членів. Подальші розрахунки показали незначимість таких параметрів, як $f(n^2)$, δ^2 , B і V_M . Залежність розчинності аміаку від природи розчинника задовільно описується двопараметровим рівнянням (3):

$$\lg n = -2,21 + (1,23 \pm 0,44)f(\varepsilon) + (2,42 \pm 0,40) \cdot 10^{-2}E_T \quad (3)$$

Значення множинного коефіцієнта кореляції цього рівняння R також 0,9743, а середньоквадратичної похибки $s \pm 0,06$. Визначальними параметрами розчинності $\lg n$ є електрофільність E_T і енергія когезії середовища, та найбільший вплив має електрофільна сольватація

газу, проте множинний коефіцієнт однопараметрового рівняння R вже буде дорівнювати 0,9573, а середньоквадратичної похибки $\pm 0,07$.

Висновок. Таким чином, аналіз літературних даних щодо розчинності аміаку дає змогу зробити висновок про чинники, які визначають процес; такими в першу чергу є електрофільна сольватація газу; вплив інших фізико-хімічних характеристик розчинників, хоча і значимий, але суттєво менший. Крім того, одержане рівняння дає змогу оцінити розчинність аміаку в інших, недосліджених розчинниках.

Література:

1. **Технология связанного азота** / [ред. В. И. Агрошенко]. – К.: Вища школа, 1985.–327с.
2. **Техника защиты** окружающей среды / Н.С.Торочешников, А.И.Радионов, Н.В.Кельцев, В.Н.Клушин – М.: Химия, 1981. – 386 с.
3. **Маслак О.** Мінеральні добрива – запорука високих урожаїв / Маслак О. // Агробізнес сьогодні. – 2012, №6 (229).
4. **Яструб Т. О.** Токсиколого-гігієнічне обґрунтування безпечності застосування аміаку безводного зрідженого в сільському господарстві з використанням автоматизованого комплексу BLU-JET LAND RUNNER II / Т.О.Яструб, В.В.Кірсенко, В.Ф.Коваленко // Український журнал з проблем медицини праці. – 2012, № 3. – С.59-65.
5. **Семенова Т.А.** Очистка технологических газов / Т.А.Семенова, И.Л.Лейтес – М.: Химия, 1977. – 488с.
6. **Theo Mang. Lubricants and Lubrication** / T. Mang, W. Dresel.- Chichester: John Wiley & Sons, 2007. - 890 с.
7. **Solubility data series** / editor-in-chief A.S. Kertes. - Oxford: Pergamon press, 1985.
8. **Koppel I.A., Palm V.A.** Advances in Linear Free Energy Relationships. Ed. Chapman N.B., Shorter J. London; New York: Plenum Press. 1972. P. 203 – 280.
9. **Reichardt Ch.** Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. / Reichardt Ch. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2003. – P. 178, 284, 294.
10. **Макитра Р.Г.** Деп. ВИНТИ. / Р.Г.Макитра, Я.Н.Пириг, Р.Б.Кивелюк – М., 1986. №628 – В86.
11. **Abboud J.L.M.** Critical compilation of scales of solvent parameters. Part I. Pure, non-hydrogen bond donor solvents / Abboud J.L.M., Notario R. // Pure Appl. Chem. – 1999, Vol. 71, N 4. – P. 645 –718.
12. **Recommendations for Reporting the Results of Correlation Analysis in Chemistry using Regression Analysis** // Quant. Struct. Act. Relat. – 1985., Vol. 4, N 1. – P. 29.

Н.М. Витрикуш, Х.Я. Гищак, Р.Г. Макитра

ВЫБОР И ОБОСНОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАСТВОРИТЕЛЯ С ЦЕЛЮ ПОВЫШЕНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОЦЕССОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АММИАКА

Рассмотрены основные источники и пути загрязнения воздуха аммиаком и связанные с этим опасности для людей и окружающей среды. Приведены критические концентрации аммиака, которые могут привести к аварии на производстве. Проанализированы основные методы очистки выбросов предприятий от аммиака. С целью поиска новых поглотителей для абсорбционных методов очистки предложено анализ эффективности различных растворителей по уравнению Коппеля-Пальма. Основным сольватационным фактором, который будет влиять на растворимость аммиака является электрофильность растворителя.

Ключевые слова: аммиак, органические растворители, уравнение Коппеля-Пальма.

**STUDY AND SELECTION OF SOLVENT EFFICIENCY FOR SAFETY PROCESSES
IMPROVEMENT WITH THE AMMONIA**

The main dangers source and ways of ammonia pollution to humans and the environment are presented. Ammonia concentration limits which can cause an accident during production are presented. The main methods of cleaning from ammonia are analyzed. In order to find new absorbents for purification methods an analysis of the effectiveness of various solvents on the basis of Koppel-Palm equation is proposed. The main factor that will be affected on the solubility of ammonia is an electrophilicity solvent.

Keywords: ammonia, organic solvents, equation Koppel-Palm.

