



ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНА ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА НІТРАТУ КРОХМАЛЮ

С. Д. Тищенко¹, В. К. Лукашов², Л. Д. Пляцук³¹ТОВ «Науково-виробниче підприємство хімічних продуктів», Шостка, Сумська обл., Україна²Шосткинський інститут Сумського державного університету, Шостка, Сумська обл., Україна³Сумський державний університет, Суми, Україна

УДК 662.233

DOI: 10.52363/2522-1892.2024.1.5

Отримано: 15 березня 2024

Прийнято: 24 квітня 2024

Cite as: Tishchenko S., Lukashov V., Plyatsuk L. (2024). Environmentally safe technology of starch nitrate production. Technogenic and ecological safety, 15(1/2024), 54–61. doi: 10.52363/2522-1892.2024.1.5

Анотація

В статті наведено результати розробки екологічно безпечної технології виробництва вибухової речовини – нітрату крохмалю.

Метою розробки було створення технології виробництва нітрату крохмалю, яка зменшує техногенне навантаження на навколишнє середовище, за рахунок відсутності кислотних стоків, що відходять в оточуюче середовище, а також забезпечує хімічну стійкість нітрату крохмалю. Це досягається нітруванням крохмалю висококонцентрованою нітратною кислотою без додавання сульфатної кислоти.

Для відпрацювання такого процесу в лабораторних умовах нітрування крохмалю проводили 98 %-вою, 90 %-вою та 85 %-вою нітратними кислотами. Одержаний нітрат крохмалю із розчину в нітратній кислоті осаджували у водний розчин нітратної кислоти меншої концентрації, відділяли від осаджувального середовища, промивали водою, сушили та визначали його хімічну стійкість. Наступні порції нітрату крохмалю осаджували в середовищах, що були приготовані зі стоків, що утворюються після промивок попередніх порцій нітрату крохмалю, шляхом додавання в них 98 %-ової нітратної кислоти. Визначали концентрації нітратної кислоти у початковому та відпрацьованому осаджувальних середовищах.

На підставі результатів проведеного експериментального дослідження встановлено режими технологічного процесу які дозволяють проводити ефективну регенерацію осаджувального середовища після осадження нітрату крохмалю, що виключає потрапляння кислотних стоків у оточуюче середовище, та забезпечують високу хімічну стійкість одержуваного нітрату крохмалю. Розроблено варіант технологічної схеми безперервного виробництва нітрату крохмалю за екологічно безпечною технологією з використанням барабанного вакуум-фільтру, у якому поєднані всі операції стабілізації нітрату крохмалю.

Ключові слова: крохмаль, нітратна кислота, нітрування, нітрат крохмалю, хімічна стійкість, стоки, осадження.

1 Вступ

Протягом останніх десятиріч у сфері виробництва вибухових речовин спостерігається тенденція до використання підходів так званої «зеленої хімії» з метою якої є створення нових технологічних процесів, що зменшують навантаження на оточуюче середовище, та більш раціонально використовують наявні ресурси. Це стосується як первинних (ініціюючих) вибухових речовин [1] так і вторинних (бризантних) [2]. Такі тенденції не минули й виробництво нітратів полісахаридів, серед яких нітрати целюлози, через досить привабливі енергетичні та експлуатаційні характеристики, все ще є найбільш широко застосовуваними у військових цілях [3]. Проте целюлоза не є унікальним полісахаридом, що має велику кількість реакційноздатних функціональних груп, що дозволяє одержувати її вибухові похідні. В літературі відомо про можливість одержання вибухових речовин на основі хітину [4], хітозану [4, 5] та крохмалю [3, 4]. Нітрування останнього нітрувальними середовищами на основі нітратної кислоти призводить до утворення нітрату крохмалю, що являє собою високомолекулярну вибухову речовину за своїм хімічним складом аналогічну до нітратів целюлози та близьку до них за своїми властивостями. Згідно з літературними відомостями він є гарним заміником тротилу та використовується у виробництві порохів [4, 6]. Ця

вибухова речовина становить інтерес у зв'язку з наявністю в нашій країні широкої сировинної бази у вигляді розвиненого виробництва крохмалю.

2 Аналіз літературних даних та постановка проблеми

У промисловості для нітрування крохмалю, як і целюлози, використовують суміш нітратної та сульфатної кислот [4, 6, 7, 8]. Однак одержаний у такий спосіб нітрат крохмалю має низьку хімічну стійкість через наявність у ньому домішок сульфатнокислотних естерів та інших продуктів побічних реакцій, які сприяють каталітичному розкладанню нітрату крохмалю як і у випадку нітратів целюлози [9]. Для її підвищення технологічний процес виробництва нітрату крохмалю, як і нітратів целюлози, містить тривалу операцію стабілізації, яка полягає у видаленні вказаних домішок шляхом їх кип'ятіння спочатку в слабкислому, потім у слаболужному водних середовищах і наступних нейтральних промивок водою [4, 8, 10]. Такий процес поряд із довготривалістю технологічного циклу та значними енергетичними витратами, характеризується великими об'ємами кислих стоків, які через низьку концентрацію кислоти не підлягають регенерації та створюють загрозу для оточуючого середовища [11].

У цьому відношенні являє інтерес використання для нітрування крохмалю однієї нітратної кислоти

(її концентрованих водних розчинів) без введення в неї сульфатної кислоти або інших добавок. Такий спосіб нітрування крохмалю дозволяє одержувати більш стійкий нітрат крохмалю [4] та спростити операцію стабілізації яка може зводитися лише до промивки водою [8]. Особливістю нітрування крохмалю концентрованою нітратною кислотою є його гарна розчинність у ній та утворення розчину нітрату крохмалю, який виділяють із розчину осадженням у великому об'ємі води або інших осаджувальних середовищ у вигляді пухкого осаду. Осаджений нітрат крохмалю відділяють від відпрацьованого осаджувального середовища, стабілізують промивкою водою або іншими промивними середовищами та, після відділення від промивного середовища, сушать. Однак низька концентрація нітратної кислоти у відпрацьованому осаджувальному середовищі та великий її об'єм не дає, з точки зору екологічної безпеки, цьому способу нітрування суттєвих переваг у порівнянні з нітруванням нітратно-сульфатнокислотою сумішшю.

Для усунення цього недоліку в патенті [8] запропоновано нітрувати крохмаль нітратною кислотою, що має концентрацією не менше 90 %, а осаджувати його у менш концентрованій (40...55 %) нітратній кислоті. У цьому випадку відпрацьоване осаджувальне середовище в результаті змішування з кислотою, яка нітрує, має концентрацію не менше 45 %, що дозволяє її ефективно регенерувати з використанням існуючих технологій. Розвиваючи цей спосіб одержання нітрату крохмалю автори патенту пропонують проводити стабілізацію нітрату крохмалю 4-хстадійною протиточною промивкою розчинами нітратної кислоти спадної концентрації: на першій стадії нітрат крохмалю промивають стоком із другої стадії, на другій – стоком з третьої стадії, на третій стадії – стоком з четвертої стадії та на четвертій стадії нітрат крохмалю промивають водою. В результаті на виході з першої стадії утворюється 40...55 % розчин нітратної кислоти, що дозволяє використовувати його в якості

осаджувального середовища. Однак такий спосіб одержання нітрату крохмалю не виключає утворення кислих стоків, що відходять в оточуюче середовище, що пов'язано з необхідністю узгоджувати між собою міжстадійні промивні потоки. Крім того, автори вказують на необхідність вирішувати питання підвищення хімічної стійкості одержуваного нітрату крохмалю.

3 Мета та завдання дослідження

Метою цієї роботи є створення технології виробництва нітрату крохмалю, яка зменшує техногенне навантаження на навколишнє середовище, за рахунок відсутності кислотних стоків, що відходять в оточуюче середовище, а також забезпечує хімічну стійкість нітрату крохмалю.

4 Матеріали та методи дослідження

Для досягнення вказаної вище мети було запропоновано технологію виробництва нітрату крохмалю, яка заснована на наступних принципах:

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

Згідно принципової схеми такого виробництва нітрату крохмалю (рис. 1) у процесі нітрування крохмаль змішують з нітратною кислотою, концентрація якої не менша 90 %, протягом заданого проміжку часу, в результаті чого утворюється розчин нітрату крохмалю в нітратній кислоті.

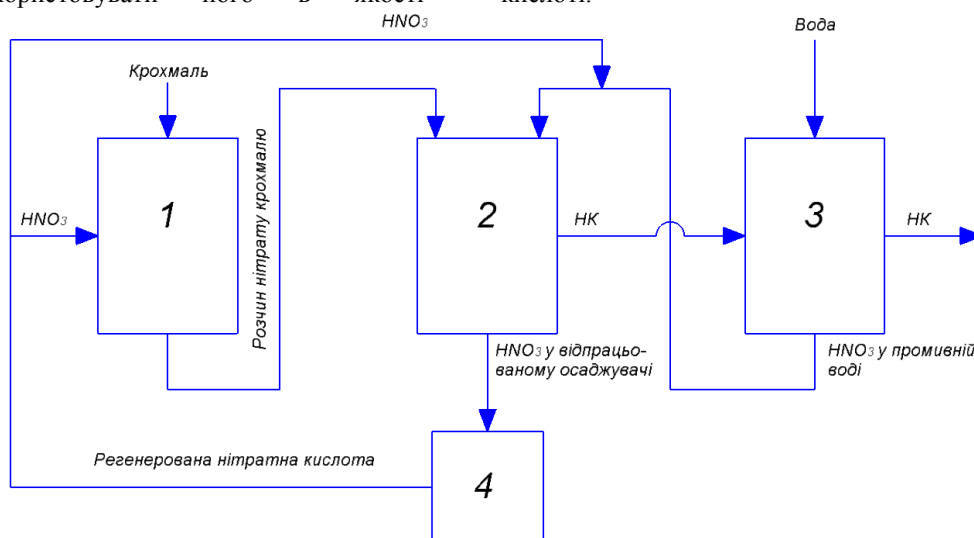


Рисунок 1 – Принципова схема безстічної технології виробництва нітрату крохмалю:

- 1 – нітрування крохмалю; 2 – осадження нітрату крохмалю;
3 – промивання нітрату крохмалю; 4 – регенерація нітратної кислоти

Нітрат крохмалю з одержаного розчину осаджують у водному розчині нітратної кислоти, концентрація якої (40–55 %) забезпечує припинення процесу нітрування та виділення нітрату крохмалю з розчину. Після відділення нітрату крохмалю від відпрацьованого осаджувального середовища, останнє повинно мати концентрацію не менше 45 %, що дозволяє проводити ефективну регенерацію з нього нітратної кислоти. Одержаний нітрат крохмалю промивають водою для видалення з нього залишкової кислоти. Цю воду після відділення нітрату крохмалю використовують для приготування осаджувального середовища, шляхом додавання в неї 98 %-ової нітратної кислоти, до концентрації кислоти в цьому середовищі, що дорівнює 40–55 %.

Виходячи з рівняння реакції нітрування (естерифікації) крохмалю, записаної для елементарної ланки його макромолекули та рівнянь матеріального балансу, записаних у відповідності до схеми на рисунку 1, розраховують необхідну кількість води, яка подається на промивання нітрату крохмалю та моногідрату нітратної кислоти, що

додається в осаджувальне середовище, яка задовольняє вказані вимоги.

Застосування для регенерації нітратної кислоти у відпрацьованому осаджувальному середовищі технології в якій в якості водовіднімального засобу слугує нітрат магнію [12], дозволяє організувати замкнений обіг кислот без кислотних стоків.

Теоретичний аналіз запропонованого технологічного процесу виробництва нітрату крохмалю проведемо на підставі рівнянь реакції нітрування (естерифікації) крохмалю та матеріального балансу нітратної кислоти. За цих умов враховуємо, що ступінь заміщення нітрату крохмалю, виходячи з виразу масової частки нітрогену нітраті крохмалю, дорівнює:

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

де N – вміст нітрогену в нітраті крохмалю, %.

Рівняння реакції нітрування крохмалю має вигляд [4]:



де x – ступінь полімеризації крохмалю.

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

$$m_{HNO_3} = \frac{63 \cdot n}{162} = 0,389 \cdot n \text{ г/г крохмалю},$$

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

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

$$m_{H_2O} = \frac{18 \cdot n}{162} = 0,111 \cdot n \text{ г/г крохмалю},$$

де 18 – молярна маса води, г/моль.

Прийнявши модуль нітрування (масове співвідношення кислоти, що нітрує, та крохмалю) рівним P , отримаємо, що на 1 г крохмалю витрачається P г кислоти, що нітрує. Тоді кількість моногідрату у початковій кислоті, що нітрує:

$$m_{кп} = \frac{a \cdot P}{100} \text{ г/г крохмалю},$$

де a – концентрація початкової кислоти, що нітрує, %, та води:

$$m_{вн} = P \cdot \left(1 - \frac{a}{100}\right) \text{ г/г крохмалю}.$$

У розчині нітрату крохмалю, одержаному після нітрування 1 г крохмалю міститься:

– моногідрату HNO_3 :

$$m_{pk} = m_{кп} - m_{HNO_3} \text{ г/г крохмалю};$$

– води:

$$m_{pe} = m_{вн} + m_{H_2O} \text{ г/г крохмалю}.$$

Кількість осаджувального середовища до осадження нітрату крохмалю:

$$m_{oc} = m_e + m_{доd} \text{ г/г крохмалю},$$

де m_e – кількість води, що подається на промивання нітрату крохмалю, г/г крохмалю; $m_{доd}$ – кількість моногідрату HNO_3 , яка додається в осаджувальне середовище, г/г крохмалю.

Концентрація нітратної кислоти осаджувальному середовищі до осадження нітрату крохмалю:

$$m_{oc} = \frac{m_e}{m_e + m_{доd}} \cdot 100, \% \quad (1)$$

Кількість відпрацьованого осаджувального середовища:

$$m_{вдн} = m_e + m_{pe} + m_{pk} + m_{доd} \text{ г/г крохмалю}.$$

Концентрація нітратної кислоти у відпрацьованому осаджувальному середовищі:

$$C_{відн} = \frac{m_{pk} + m_{дод}}{m_e + m_{pe} + m_{pk} + m_{дод}} \cdot 100, \% \quad (2)$$

Задаючись значеннями C_{oc} та $C_{відн}$ за відомого вмісту нітрогену N в нітраті крохмалю, який визначається процесом нітрування крохмалю, в результаті розв'язання системи рівнянь (1) та (2) можна розрахувати необхідні кількості води, яка подається на промивання нітрату крохмалю m_e та моногідрату нітратної кислоти, який додається в осаджувальне середовище $m_{дод}$.

Відпрацювання безстічного технологічного процесу в лабораторних умовах проводили в періодичному режимі. Для нітрування у всіх дослідах використовували крохмаль картопляний ДСТУ 4286-2004, який для видалення з нього жирових домішок та пектинових речовин промивали 0,1 % содовим розчином за кімнатної температури, потім двічі дистильованою водою та сушили до постійної маси за температури 50...60°C.

В якості нітрувального середовища використовували 98 %-ову, 90 %-ову, 85 %-ову нітратні кислоти, що дозволяло одержувати високоазотний нітрат крохмалю з вмістом нітрогену N = 13,0...12,0 % (нижче значення відповідало 85 %-овій нітратній кислоті). Інші параметри процесу нітрування були постійними та дорівнювали: модуль нітрування 30; початкова температура кислоти, що нітрує крохмаль, 20°C; час нітрування 30 хвилин. Порядок проведення процесу нітрування описано в роботі [13].

Одержаний нітрат крохмалю із розчину в нітратній кислоті, що нітрує, осаджували у водний розчин нітратної кислоти меншої концентрації. Для першої порції нітрату крохмалю попередньо готували 45 %-овий осаджувальний розчин. Осаджений нітрат крохмалю відділяли від осаджувального середовища та промивали водою заданої температури. Наступні порції нітрату крохмалю осаджували в середовищах, що були приготовані зі стоків, що утворюються після промивок попередніх порцій нітрату крохмалю, шляхом додавання в них 98 % нітратної кислоти. Кількості нітратної кислоти, яка додається в стоки, та промивної води визначали із розрахунку за рівняннями (1) та (2) виходячи з вказаних вище значень C_{oc} та $C_{відн}$.

Промитий нітрат крохмалю відфільтровували від промивної води (сток після фільтрування, що представляє собою слабку нітратну кислоту, використовували для приготування осаджувального розчину), сушили за температури 50...55°C та визначали температуру початку активного розкладання за показник якої була прийнята температура активного розкладання, що дорівнює 168°C для оцінки хімічної стійкості [14].

За результатами відпрацювання такого технологічного процесу встановлювали експериментальні залежності концентрації нітратної кислоти у відпрацьованому осаджувальному середовищі, що направляє на регенерацію (концентрацію відпрацьованого осаджувального середовища ($C_{відн}$)), концентрацію нітратної кислоти в початковому осаджувальному середовищі (C_{oc}), та температуру початку активного розкладання нітрату крохмалю від числа порцій крохмалю, що нітрується, та температури води, яка використовується для промивки нітрату крохмалю.

5 Результати відпрацювання технологічного процесу в лабораторних умовах

Згідно з одержаними експериментальними даними за достатньо великого числа порцій крохмалю, що нітрується, температура початку активного розкладання нітрату крохмалю, концентрації нітратної кислоти в початковому та відпрацьованому осаджувальних середовищах встановлюються на певних значеннях (рис. 2–4) які відповідають усталеному режиму безперервного технологічного процесу.

Результати визначення температури початку активного розкладання нітрату крохмалю показують, що найбільше її значення мають зразки одержані за використання для нітрування нітратної кислоти яка має концентрацію менше 90 % очевидно через знижений вміст нітрогену (N < 12,5 %). Менші значення температури початку розкладання та відповідно нижча хімічна стійкість, характерні для нітрату крохмалю, одержаного за використання 90–98 % нітратної кислоти (N = 12,5...13,0 %) (рис. 2), що пояснюється збільшенням в ньому нестійких нітроестерних зв'язків C-O-NO₂ [4, 15].

З даних наведених на рисунку 2 також впливає, що хімічна стійкість нітрату крохмалю залежить від температури води, яка використовується для його промивки. У разі використання холодної води (кімнатної температури) стійкість нітрату крохмалю була низькою, температура початку його активного розкладання була на 2–4 °C нижчою відносно варіанту з використанням гарячої (приблизно температура кипіння) води. За використання другого варіанту, температура початку активного розкладання нітрату крохмалю підвищується та знаходиться вище прийнятого показника стабільності 168 °C. Недостатня стійкість нітрату крохмалю за використання для його промивки холодної води вочевидь пов'язана зі значною кількістю нітратної кислоти та водорозчинних побічних продуктів нітрування, які у цьому випадку залишаються в нітраті крохмалю, що підтверджується експериментальними даними (рис. 3, 4).

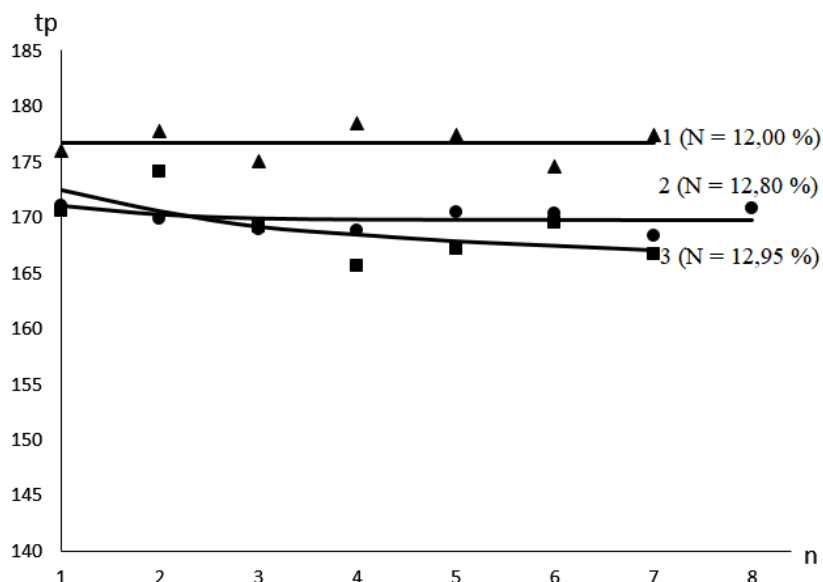


Рисунок 2 – Залежність температури початку активного розкладання нітрату крохмалю від кількості порцій крохмалю, який нітрується:

- 1 – нітрування нітратною кислотою концентрацією менше 90 %, гаряча промивка;
- 2 – нітрування 98 %-вою нітратною кислотою, гаряча промивка;
- 3 – нітрування 98 %-вою нітратною кислотою, холодна промивка

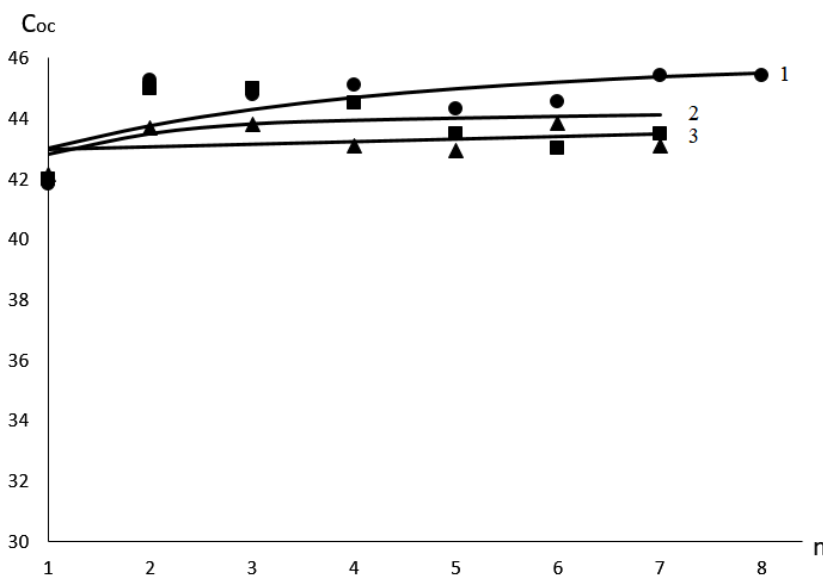


Рисунок 3 – Залежність концентрації початкового розчину, що осаджує від кількості порцій крохмалю, який нітрується:

- 1 – нітрування 98 %-вою нітратною кислотою, гаряча промивка;
- 2 – нітрування 98 %-вою нітратною кислотою, холодна промивка;
- 3 – нітрування 90 %-вою нітратною кислотою, гаряча промивка

Наведені на рисунках 3 та 4 залежності демонструють більш високий вміст кислоти в розчині, що осаджує, як до осадження, так і після для варіанту з промивкою гарячою водою відносно варіанту з промивкою холодною водою. Це свідчить про менший вміст кислоти в промитому нітраті крохмалю у разі використання для промивки гарячої води. Менший вміст кислоти в осаджувальному середовищі для варіанту нітрування 90 %-овою нітратною кислотою пов'язаний з меншою

кількістю нітратної кислоти, що поступає на стадію осадження з розчином нітрату крохмалю (нітрувальним середовищем).

6 Технологічна схема безперервного виробництва нітрату крохмалю

На підставі результатів проведеного дослідження запропоновано технологічну схему безперервного безстічного виробництва нітрату крохмалю (рис. 5).

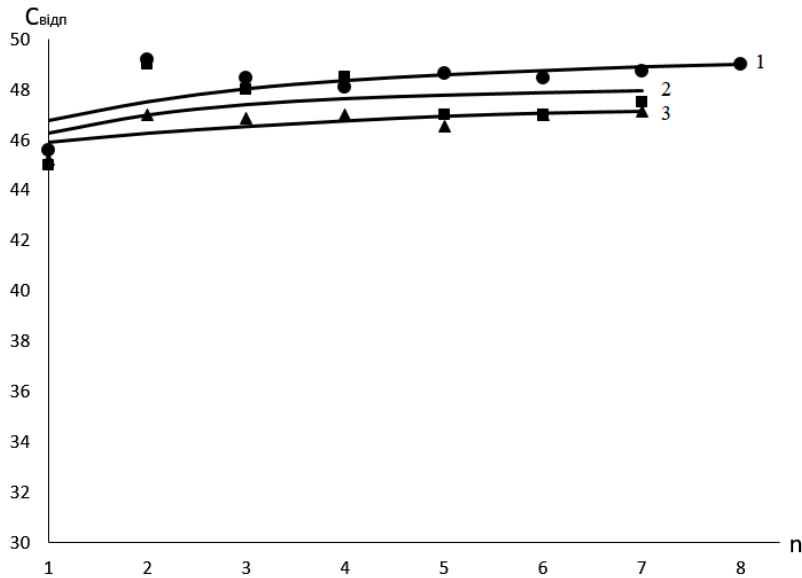


Рисунок 4 – Залежність концентрації відпрацьованого розчину, що осаджує ($C_{відп}$) від кількості порцій (n) крохмалю, який нітрується: 1 – нітрування 98 %-вою нітратною кислотою, гаряча промивка; 2 – нітрування 98 %-вою нітратною кислотою, холодна промивка; 3 – нітрування 90 %-вою нітратною кислотою, гаряча промивка

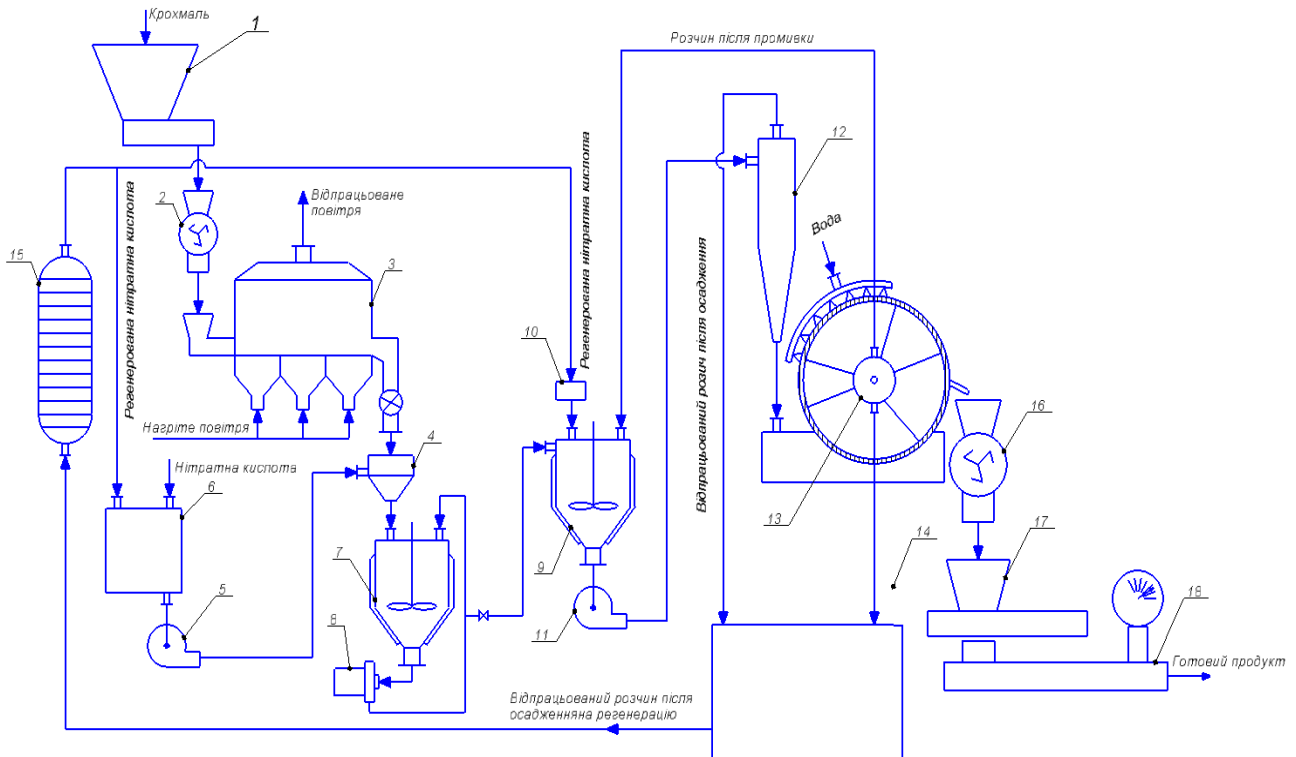


Рисунок 5 – Технологічна схема виробництва нітрату крохмалю:

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

Вона містить наступні фази: підготовка крохмалю; нітрування крохмалю; осадження одержаного нітрату крохмалю з розчину в кислоті, що нітрує; фільтрування та промивка одержаного нітрату крохмалю, навішування та упаковка готового нітрату крохмалю.

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

Висушений до вологості 2 % крохмаль поступає в зволожувач 4, куди тангенціально подається за допомогою насос-дозатору 5 із витратної ємності 6

98 %-ова нітратна кислота. Одержана суміш крохмалю та нітратної кислоти поступає в нітратор 7, об'єм якого за заданої продуктивності має забезпечувати необхідний час обробки крохмалю нітратною кислотою (час нітрування). Для руйнування крохмальних грудок (агломератів) та їх донітрування в схемі передбачено наявність роторно-імпульсного апарату 8, через який циркулює розчин нітрату крохмалю в нітратній кислоті, що утворюється.

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

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

У зоні першого зневоднення осад нітрату крохмалю стикається з атмосферним повітрям, яке під дією вакууму витісняє з пор осаду розчин, що осаджує, який також поступає в збірник 14. Далі

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

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

Висновки

На підставі результатів проведеного експериментального дослідження було сформульовано принципи створення екологічно безпечної технології виробництва нітрату крохмалю, яка на відміну від відомих, зменшує техногенне навантаження на оточуюче середовище за рахунок ефективної регенерації осаджувального середовища після осадження нітрату крохмалю, що виключає потрапляння кислих стоків в оточуюче середовище, а також забезпечує високу хімічну стійкість одержуваного нітрату крохмалю. Відпрацювання такого технологічного процесу в лабораторних умовах дозволило встановити його режими. Розроблено варіант технологічної схеми безперервного виробництва нітрату крохмалю за екологічно безпечною технологією з використанням барабанного вакуум-фільтру, в якому поєднані всі операції стабілізації нітрату крохмалю.

ЛІТЕРАТУРА

1. Herweyer D., Brusso J. L., Murugesu M. Modern trends in "Green" primary energetic materials. *New Journal of Chemistry*. 2021. Vol. 45, Issue 23. Pp. 10150-10159. DOI: 10.1039/D1NJ01227D.
2. Environmentally compatible next generation green energetic materials (GEMs) / M. B. Talawar et al. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 161, Issue 2-3. Pp. 589-607. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.011.
3. Nitrostarch as a promising insensitive energetic biopolymer: Synthesis, characterization, and thermal decomposition kinetics / N. Sahnoun et al. *Industrial Crops and Products*. 2022. Vol. 189. Art. 115774. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.115774.
4. Liu J. Nitrate Esters Chemistry and Technology. Beijing: Springer Nature Singapore Pte Ltd, 2019. 684 p. DOI: 10.1007/978-981-13-6647-5.
5. Unraveling the Characteristics and Thermokinetic Behavior of Emergent Energetic Nitrogen-Rich Polysaccharide Based on Chitosan / A. F. Tarchoun et al. *SSRN*, 2022. 29 p. DOI: 10.2139/ssrn.4070248.
6. Caesar G. V. Starch Nitrate. *Advances in Carbohydrate Chemistry*. 1958. Vol. 13. Pp. 331-345. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0096-5332\(08\)60360-4](https://doi.org/10.1016/S0096-5332(08)60360-4).
7. TM 9-1300-214. Military Explosives. Washington: Headquarters Department of the Army, 1984. 355 p. URL: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-03/documents/9546041.pdf>.
8. Patent 2,995,549 USA. Process for making starch nitrates / W. Zimmerman, K. Muhldorf, G. A. Sieper, L. Reinhardt. – Filled 07.07.1958; assigned 08.08.1961. URL: <https://patents.google.com/patent/US2995549>.
9. Liu H. L. Waste minimization at a nitrocellulose manufacturing facility. *International journal of environmental studies*. 2003. Vol. 60, Issue 4. Pp. 353-361. DOI: 10.1080/00207230304725.
10. Shalash Z. A.-R. Studies on nitration of starch; stabilization and explosive properties of starch nitrates: PhD thesis. Zurich, 1955. 162 p. DOI: 10.3929/ethz-a-000088955.
11. Kostic-Pulek A. B., Marinkovic S. R., Trifunovic P. D. The possibility for complete waste water purification. URL: https://balwois.com/wp-content/uploads/old_proc/ffp-900.pdf.

12. Winterbauer H. Improved process for high concentration of nitric acid using magnesium nitrate. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry – Plant Equipment – Process Engineering – Biotechnology*. 2005. Vol. 28, Issue 6. Pp. 709-711. DOI: 10.1002/ceat.200500026.
13. Patterns of the process of starch nitration with nitric acid / V. K. Lukashov, S. D. Tishchenko, T. N. Shevtsova, V. I. Sereda. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2022. № 1. Pp. 66-72. DOI: 10.32434/0321-4095-2023-146-1-66-72.
14. The methodology of determining of temperature of beginning of active decomposition of starch nitrate / S. D. Tishchenko, V. K. Lukashov, P. O. Vasiltsov, V. G. Oliynik. *Education, science and production: development and prospects: materials of VIII All-Ukrainian scientific and methodological conference, Shostka, 27 april 2023*. Sumy State University, Sumy, 2023. Pp. 8-9. URL: <https://drive.google.com/file/d/1jeNUBIN0x2SVU1PmGmGo0S8NE4vkvRO/view>.
15. Gańczyk-Specjalska K. Conventional and alternative nitrocellulose stabilisers used in gun propellants. *Materiały Wysokoenergetyczne / High Energy Materials*. 2019. Vol. 11, Issue 2. Pp. 73-82. DOI: <https://doi.org/10.22211/matwys/0175>.

Tishchenko S., Lukashov V., Plyatsuk L.

ENVIRONMENTALLY SAFE TECHNOLOGY OF STARCH NITRATE PRODUCTION

This article is devoted to development of an environmentally safe technology for production of an explosive substance – starch nitrate.

The aim of the development was to create the technology for starch nitrate production, which reduces the man-made burden on the environment, due to the absence of acidic wastes discharged into the environment, and also ensures the chemical stability of starch nitrate. This is achieved by starch nitration with highly concentrated nitric acid without adding sulfuric acid.

To work out this process in laboratory conditions, nitration of starch was carried out with 98 %, 90 % and 85 % nitric acids. Obtained starch nitrate was precipitated from the solution in nitric acid into the aqueous solution of nitric acid of lower concentration, separated from the precipitation medium, washed with water, dried, and its chemical stability was determined. The following portions of starch nitrate were precipitated in media prepared from drains formed after washing previous portions of starch nitrate by adding 98 % nitric acid to them. Concentrations of nitric acid in the initial and spent precipitation media were determined.

Based on the results of the experimental studies, the modes of the technological process were established, which allows effective regeneration of the precipitation medium after precipitation of starch nitrate, which excludes the ingress of acid waste into the environment, and ensure high chemical stability of the obtained starch nitrate. The technological scheme for the continuous production of starch nitrate according to environmentally safe technology using a drum vacuum filter was developed, in which all starch nitrate stabilization operations are combined.

Key words: starch, nitric acid, nitration, starch nitrate, chemical resistance, drains, precipitation.

REFERENCES

- Herweyer, D., Brusso, J. L., & Murugesu, M. (2021). Modern trends in "Green" primary energetic materials. *New Journal of Chemistry*, 45(23), 10150-10159. DOI: 10.1039/D1NJ01227D.
- Talawar, M. B., Sivabalan, R., Mukundan, T., Muthurajan, H., Sikder, A. K., Gandhe, B. R., & Rao, A. S. (2009). Environmentally compatible next generation green energetic materials (GEMs). *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3), 589-607. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.011>.
- Sahnoun, N., Abdelaziz, A., Tarchoun, A. F., Boukeciat, H., Mezroua, A., & Trache, D. (2022). Nitrostarch as a promising insensitive energetic biopolymer: Synthesis, characterization, and thermal decomposition kinetics. *Industrial Crops and Products*, 189, 115774. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115774>.
- Liu, J. (2019). *Nitrate Esters Chemistry and Technology*. Springer Nature Singapore Pte Ltd, Beijing, China. DOI: 10.1007/978-981-13-6647-5.
- Tarchoun, A. F., Trache, D., Hamouche, M. A., Bessa, W., Abdelaziz, A., Boukeciat, H., & Belmehdi, D. (2022). *Unraveling the Characteristics and Thermokinetic Behavior of Emergent Energetic Nitrogen-Rich Polysaccharide Based on Chitosan*. SSRN. DOI: <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4070248>.
- Caesar, G. V. (1958). Starch Nitrate. *Advances in Carbohydrate Chemistry*, 13, 331-345. DOI: 10.1016/S0096-5332(08)60360-4.
- Headquarters Department of the Army. (1984). *TM 9-1300-214. Military Explosives*. Headquarters Department of the Army, Washington, USA. URL: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-03/documents/9546041.pdf>.
- Zimmerman, W., Muhldorf, K., Sieper, G. A., & Reinhardt, L. (1961). *Process for making starch nitrates* (USA Patent № 2,995,549). URL: <https://patents.google.com/patent/US2995549>.
- Liu, H. L. (2003). Waste minimization at a nitrocellulose manufacturing facility. *International journal of environmental studies*, 60(4), 353-361. DOI: 10.1080/00207230304725.
- Shalash, Z. A.-R. (1955). *Studies on nitration of starch; stabilization and explosive properties of starch nitrates*, Ph.D., Swiss Federal Institute of Technology. DOI: 10.3929/ethz-a-000088955.
- Kostic-Pulek, A. B., Marinkovic, S. R., & Trifunovic, P. D. *The possibility for complete wastewater purification*. URL: https://balwois.com/wp-content/uploads/old_proc/ffp-900.pdf.
- Winterbauer, H. (2005). Improved process for high concentration of nitric acid using magnesium nitrate. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry – Plant Equipment – Process Engineering – Biotechnology*, 28(6), 709-711. DOI: 10.1002/ceat.200500026.
- Lukashov, V. K., Tishchenko, S. D., Shevtsova, T. N., & Sereda, V. I. (2022). Patterns of the process of starch nitration with nitric acid. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 1, 66-72. DOI: 10.32434/0321-4095-2023-146-1-66-72.
- Tishchenko, S. D., Lukashov, V. K., Vasiltsov, P. O., & Oliynik, V. G. (2023). The methodology of determining of temperature of beginning of active decomposition of starch nitrate. *VIII All-Ukrainian scientific and methodological conference "Education, science and production: development and prospects"*. Sumy State University, Sumy, Ukraine, 8-9. URL: <https://drive.google.com/file/d/1jeNUBIN0x2SVU1PmGmGo0S8NE4vkvRO/view>.
- Gańczyk-Specjalska, K. (2019). Conventional and alternative nitrocellulose stabilisers used in gun propellants. *Materiały Wysokoenergetyczne / High Energy Materials*, 11(2), 73-82. DOI: 10.22211/matwys/0175.