УДК 66:536.7:628.4(045) DOI https://doi.org/10.35546/kntu2078-4481.2025.4.1.8

В. С. ВОЛОШИН
доктор технічних наук, професор,
професор кафедри промислової теплоенергетики
Приазовський державний технічний університет
ORCID: 0009-0005-6809-6779

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ВІДХОДОУТВОРЕННЯ В ХІМІЧНИХ ТА ПОВ'ЯЗАНИХ З НИМИ ТЕХНОЛОГІЯХ

У роботі проаналізовано термодинамічні та хімічні механізми формування промислових відходів залежно від співвідношення умов хімічної та термодинамічної рівноважностей в технологіях, пов'язаних із хімічними виробництвами. Розмежовано поняття «концептуальної» та «практичної» завершеності хімічних реакцій: перша визначає відходи, що виникають у станах хімічної нерівноважності, тоді як друга описує побічні продукти, що утворюються як невід'ємна частина самих реакцій. У межах часової інтерпретації коефіцієнта реакційної переваги K_{pref} *показані можливості термодинамічної взаємодії між базовими реагентами, проміжними продуктами та компонентами, які формують початкове середовище відходоутворення. Встановлено, що незворотність хімічної реакції за умов позитивного виробництва ентропії зумовлює зміщення процесу в бік утворення побічних продуктів, тобто промислових відходів. Навіть за досягнення хімічної рівноваги така система може залишатися термодинамічно розвпорядкованою, що обмежує її здатність до мінімізації відходів. Показано, що потенціал зменшення відходоутворення пов'язаний переважно з енергетичними параметрами процесу: наявність додаткової енергії відповідної якості здатна істотно впливати на структуру потоків речовини. Зокрема, для окремих реакційних систем мінімізація відходів стає можливою за умови виконання співвідношення між базовою та додатковою енергіями* $E_w^0 \le 0,62E^0$. *Саме тому контроль енергетичних потоків у реакційній системі є ключовою передумовою для зменшення масштабу створення промислових хімічних відходів. На прикладі термокаталітичного розкладання аміаку для отримання молекулярного водню продемонстровано, що залишкові кількості аміаку, характерні для процесів крекінгу та хімічної переробки, можуть бути ефективно перероблені за умов введення додаткової енергії в технологічний процес. Таким чином, інтеграція хімічних та термодинамічних підходів у проектуванні хімічних технологічних процесів створює нові можливості для мінімізації специфічних категорій промислових відходів*

Ключові слова: *помислові відході, хімічна інженерія, технологічні процеси, хімічна рівноважність, термодинамічні показники, ентропія, ентальпія, енергетичний вплив.*

V. S. VOLOSHYN
Doctor of Technical Sciences, Professor,
Professor at the Department of Industrial Thermal Power Engineering
Pryazovsky State Technical University
ORCID: 0009-0005-6809-6779

THERMODYNAMIC PECULIARITY OF WAST GENERATION IN CHEMICAL AND RELATED TECHNOLOGIES

This study analyzes the thermodynamic and chemical mechanisms underlying the formation of industrial waste, focusing on their dependence on the balance between chemical and thermodynamic equilibrium in technologies associated with chemical production. The distinction between the "conceptual" and "practical" completeness of chemical reactions is clarified: the former relates to waste generated under chemically nonequilibrium conditions, whereas the latter refers to by-products inherently formed as part of the reactions themselves. Within the temporal interpretation of the reaction preference coefficient K_{pref}*, the study demonstrates the potential for thermodynamic interactions among primary reactants, intermediate products, and components that constitute the initial environment of waste formation. It is established that the irreversibility of a chemical reaction under conditions of positive entropy production shifts the process toward the formation of by-products, i.e., industrial waste. Even at chemical equilibrium, the system may remain thermodynamically disordered, which limits its capacity to minimize waste generation. The results show that the potential for reducing waste is primarily governed by the energetic characteristics of the process: the presence of additional energy of appropriate quality can significantly influence the structure of material flows. For specific reaction systems, waste minimization becomes feasible when the ratio between baseline and additional energy satisfies the condition* $E_w^0 \le 0,62E^0$. *Consequently, the control of energy fluxes within the reaction system is a key prerequisite for reducing the scale of*

© В. С. Волошин, 2025
Стаття поширюється на умовах ліцензії CC BY 4.0

industrial chemical waste. Using thermocatalytic ammonia decomposition for molecular hydrogen production as an illustrative example, the study demonstrates that residual amounts of ammonia characteristic of cracking and chemical processing can be efficiently converted when supplementary energy is introduced into the system. Thus, the integration of chemical and thermodynamic approaches in the design of chemical technological processes creates new opportunities for minimizing specific categories of industrial waste.

Key words: *waste management, chemical engineering, technological processes, chemical equilibrium, thermodynamic indicators, entropy, enthalpy, energy impact.*

Постановка проблеми

Відходоутворення в хімічних процесах, що мають місто в багатьох виробничих системах, виглядає як специфічне явище, що має особливі закони, за якими формується перелік таких відходів. Специфіка такого відходоутворення полягає в створенні відходів, не як механічної або іншої похідної компонентів початкової сировини, а як продукт хімічної реакції з зовсім іншими властивостями, не співпадаючими з властивостями вихідних компонентів. Дослідження таких відходів має особливі механізми та мають вивчатися сукупно з позицій хіміко-термодинамічних поглядів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Як правило, в результаті реакції атоми первинних реагентів в хімічних реакціях перерозподіляються, утворюючи нові речовини, несхожі на сировинні [1]. Це класичне визначення дає уявлення про об'єктивні механізми, що лежать в основі хімічних перетворень та є незмінною частиною таких реакцій. Відповідно до специфіки нашого дослідження, уточнимо формулювання поняття «*хімічна реакція*», включивши до неї розділене поняття продукту та відходу та їх відношення до термодинаміки таких процесів. На кшталт, «*хімічна реакція*», це процес перетворення вихідних реагентів, що супроводжується розривом та утворенням нових хімічних зв'язків, які змінюють склад і будову реагентів, та призводять до утворення нових, *як корисних (основних), так і побічних речовин* [2].

Матеріальні потоки та термодинамічні сили, що їх зумовлюють, перебувають у стані взаємної симетричної відповідності. Згідно з принципом П. Кюрі, застосованим у подальших роботах І. Пригожина [3], макроскопічні причини не можуть мати більшої кількості елементів симетрії, ніж наслідки, які вони породжують; інакше кажучи, симетрія дії не перевищує симетрії причини. Це положення безпосередньо стосується хімічних реакцій, що лежать в основі більшості технологічних процесів, оскільки саме узгодженість симетрій визначає можливість виникнення або заборону певних напрямків матеріальних потоків у реакційній системі. Це зауваження є суттєвим для оцінки коректності лінійних наближень нерівноважної термодинаміки, зокрема – для застосування онсагерівських співвідношень. У цьому контексті феноменологічні коефіцієнти (L_{ij},λ) у рівняннях Л. Онсагера, які встановлюють лінійний зв'язок між матеріальними потоками та термодинамічними силами, повинні інтерпретуватися з урахуванням типу взаємодій, що розглядаються. Зокрема, їхня форма та допустимі значення залежать від того, чи є відповідні потоки та сили скалярними, векторними або тензорними величинами. Правильне визначення симетрій цих величин гарантує узгодженість онсагерівських коефіцієнтів із загальною структурою незворотних процесів і забезпечує фізичну коректність рівнянь лінійної нерівноважної термодинаміки [4, 5].

У загальному сенсі в хімічних технологіях може розглядатися ситуація, за якої в системі встановлюються механічна та термодинамічна (теплова) рівновага. Механічна рівновага усуває можливість зростання ентропії, пов'язаного з в'язко плинними або іншими макроскопічними рухами середовища. Термодинамічна (теплова) рівновага, у свою чергу, виключає ентропійний приріст, обумовлений процесами теплопередачі між областями з різною температурою. Такий стан є аналогом дифузійної рівноваги, за якого зростання ентропії в системі зумовлюється виключно перебігом хімічних реакцій, масоперенесенням між фазами або будь-яким іншим процесом, що може бути формально описаний через координату реакції [6, 7]. На практиці ці обмеження часто вважають другорядними: хімічну нерівноважність приймають як параметр, що безпосередньо визначає зміну ентропії системи і, згідно з подальшими висновками, є функціонально залежною від ступеня її термодинамічної нерівноважності.

Формулювання мети досліджень

Визначення закономірностей і причин появи специфічної форми відходів у хімічних технологіях та способів їх мінімізації у джерелі виникнення, технологічному процесі.

Викладення основного матеріалу дослідження

Хімічну реакцію в контексті технологічного процесу доцільно розглядати не лише як формальний набір стехіометричних рівнянь, а як цілісну систему, у якій виявляється структурна двоєдиність між частиною компонентів, що безпосередньо спрямована на формування цільового продукту, та підмножиною нових речовин, які утворюються як побічні продукти і фактично становлять основу хімічних технологічних відходів. Згідно з сучасними термодинамічними підходами, реакційний процес може бути охарактеризований як «концептуально» завершений або «практично» завершений [8]. У першому випадку хімічна рівновага формально зміщена у бік продуктів (включаючи побічні), однак повне перетворення реагентів не відбувається через фазові обмеження, кінетичні бар'єри або топологічні властивості реакційного середовища. Така система мінімізує вільну енергію

лише в межах допустимих мікроструктурних конфігурацій. Натомість «практично» завершена реакція характеризується повною або майже повною витратою вихідних реагентів і досягненням глобального мінімуму вільної енергії Гіббса за фіксованих температури та тиску. У цьому випадку рівновага має не лише формальний, але й матеріально завершений характер, що відповідає максимальній доступній реалізації хімічного потенціалу реагентів. Відмінність між цими двома режимами дозволяє кількісно описати своєрідну хімічну двоєдиність – на відміну від термодинамічної двоєдиності, яка стосується балансу енергетичних та ентропійних тенденцій у системі. Така хімічна двоєдиність може бути формалізована через енергетичну та статистичну взаємодію двох підмножин реагентів:

–підмножина J_0, що бере участь у формуванні цільового продукту;

–підмножина J_w, що залучена в альтернативні канали перетворення й утворює побічні реакції.

Розподіл між цими підмножинами можна інтерпретувати як ентропійно детермінований розподіл реактивностей, що відображає ступінь конкуренції між доступними реакційними шляхами. Відповідно, утворення побічних продуктів є не лише функцією хімічної кінетики, а й результатом статистичного розподілу мікроскопічних станів, доступних системі за заданих енергетичних умов. У цьому сенсі конкуренція реакційних каналів виступає фундаментальним фактором, що визначає частку промислових хімічних відходів у технологічному процесі. Як пропонований варіативний параметр для цього можна використовувати коефіцієнт реакційної переваги [9]

$$K_{pref} = \frac{\sum_{i \in P} k_i \left[R_i \right]}{\sum_{j \in B} k_j \left[R_j \right]} \tag{1}$$

де: P – множинність реакцій, що ведуть до цільового продукту; B – множинність побічних реакцій; k_i та k_j – константи швидкості цих реакцій; $\left[R_i \right]$ та $\left[R_j \right]$ – концентрації відповідних реагентів. Якщо $K_{pref} > 1$, реакційна система тяжіє до основного продукту. Якщо $K_{pref} < 1$, система йде в напрямку побічних продуктів. При термодинамічній рівновазі (eq) система досягає мінімуму вільної енергії Гіббса: $\Delta G_{syst} \to 0$. Відношення концентрацій продуктів та реагентів визначимо рівнянням:

$$K_{eq} = \frac{\prod [P]^{\nu P}}{\prod [R]^{\nu R}} \tag{2}$$

Побічні продукти також входять до загальної рівноваги, формуючи множинність можливих рівноважних точок – особливо у багатостадійних реакціях. Тут двоєдиність можна інтерпретувати як розподіл повної вільної енергії Гіббса на дві підсистеми, з можливістю локальних мінімумів кожної.

При термодинамічній нерівноважності (*pref*) пошлемося на ентропійне виробництво $\Delta S = \sum J_i X_i$ де J_i – материальный потік; X_i – термодинамічна сила. Побічні хімічні реакції можуть розглядатися тут як «загублення» енергії або речовини, що відхиляють систему від основного каналу, знижуючи її ефективність. У цьому контексті параметр K_{pref} можна розширити до часової функції, яка залежить від динаміки:

$$K_{pref} = \frac{\sum_{i \in P} r_i(t)}{\sum_{j \in B} r(t)}, \tag{3}$$

де $r(t)$ – поточна швидкість реакції.

Розглянемо узагальнені математичні залежності для опису зв'язків між хімічним потенціалом, хімічною спорідненістю та зміною ентропії (як міри розпорядження) у хімічній термодинаміці [10]. Кожен із зазначених параметрів має здатність впливати на стан сировинних компонентів хімічної реакції і в тому числі на ті, з яких відбуваються хімічні відходи (табл. 1).

З позицій формування хімічних відходів, хімічний потенціал i – го компонента (μ_i) визначає його внесок у повну вільну енергію системи та виступає рушійною силою хімічних реакцій і дифузійних процесів. Усі процеси, що відводять систему від хімічної рівноваги, включно з побічними реакціями, спрямовані у бік зменшення Гіббсової енергії за рахунок відповідних градієнтів (μ_i). Хімічна спорідненість реакції ($A = -\sum \nu_i \mu_i$) характеризує таку ступінь відхилення реакційної системи від стану рівноваги. Для реакції загального вигляду $\sum \nu_i B_i = 0$ у рівновазі виконується умова *A=0*, а за *A>0* реакція протікає у прямому напрямку. Спорідненість безпосередньо пов'язана зі зміною вільної енергії Гіббса: $A = -\Delta G = -\sum \nu_i \mu_i$. Зміна ентропії ($\Delta S$) є мірою невпорядкованості та відображає незворотність хімічних і транспортних процесів. Повний ентропійний баланс системи й надсистеми описується як $dS_{total} = dS_{syst} + dS_{sub} \geq 0$. Для хімічних процесів та їх відходів ентропія системи змінюється за рахунок теплового ефекту реакції та внутрішніх незворотних процесів $dS_{syst} = \frac{\delta Q}{T} + dS_{irr}$, де $dS_{irr} \geq 0$ характеризує внесок власне хімічної незворотності (реакцій, дифузії, релаксаційних процесів). Таким чином, формування

побічних продуктів та хімічних відходів визначається одночасно змінами хімічних потенціалів і зростанням ентропії внаслідок незворотних внутрішніх перетворень.

Таблиця 1

Базові залежності щодо визначення параметрів взаємовідношення термодинамічної та хімічної рівноваги

Показники, співвідношення та означення	Математичний вираз
Зв'язок хімічного потенціалу (μ_i) з ентропією та термодинамічним потенціалом (G).	$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dN_i$. $\mu_i = \mu_i^0 + RTlnc_i$
Швидкість виробництва ентропії (ξ – ступінь просування реакції; А-хімічна спорідненість)	$\delta S = \frac{A}{T}\nu \geq 0$, $\nu = \frac{d\xi}{dt}$
Зміна вільної енергії Гіббса, як термодинамічного потенціалу (ΔH_{syst} – зміна ентальпії системи;)	$\Delta G = -TdS_{syst} + \Delta H_{syst}$
Зв'язок хімічних потоків (J_i) та термодинамічних сил (X_i) з ентропією системи через рівняння Онсагера	$\Delta S = \sum J_i X_i = \sum L_{ij} X_i X_j \geq 0$

В якості додаткових параметрів, що надають опосередкований вплив на процеси хімічного відходоутворення, приймемо (див. табл. 1):

–термодинамічний потенціал у вигляді зміни вільної енергії Гіббса ΔG . Він часто використовується в хімічній термодинаміці, так як зручний для дослідження систем при постійних T і P;

–швидкість хімічної реакції (v), що визначає потік речовини в хімічній реакції, пов'язаний із спорідненістю реагентів у напрямку отримання основного результату або хімічного відходу;

–матеріальні потоки (J_i) та термодинамічні сили (X_i), вони використовуються в нерівноважній термодинаміці для опису дифузії, хімічних реакцій та інших супутніх процесів.

Якщо хімічна реакція незворотна, а виробництво ентропії позитивне, це відбиває зростання розвпорядкування і зсув реакції у бік отримання побічних продуктів [11]. Для нашого випадку це відходи хімічних реакцій у технологічних процесах, пов'язаних саме з хімічними перетвореннями.

Розглянемо докладніше процеси відходоутворення на прикладі термокаталітичних реакцій розкладання аміаку в технологіях отримання молекулярного водню [12, 13]. Загальні відходи, що супроводжують технологію крекінга та хімічної переробки аміаку надані в таблиці 2. З цих позицій не визиває сумнів, що крекінгова технологія переробки аміаку з отриманням водню, як компонентно, майже моносировинна, теоретично здатна самостійно справлятися з відходами саме у межах технологічного процесу. Навіть відходи залишків аміаку післяексплуатаційного періоду, здатні перероблятися в рамках технологічного процесу. На це показує і динаміка змін у розвитку цього небезпечного сегменту відходоутворення.

Таблиця 2

Загальна характеристика промислових відходів, що супроводжують технологію переробки аміаку (*-небезпечні відходи)

Показник, характеристи-ка відходу	Назва відходу				
	Відпрацьовані каталізатори	Залишки NH_3	Матеріали носія каталізатора	Вода забруд-нена	Шлам
Классифікатор відходу	13 05 08*	16 05 04*	13 05 07	16 10 02	19 08 05*
Кількість ство-реного відходу, т/т сировини	0,001	0,05 $м^3$	0,0005	0,01 $м^3$	0,02
Кількість від-ходів, відхиле-них у техноло-гічному проце-сі т/т сировини	-	-	0,0005	0,01 $м^3$	0,02
Засоби рециклінгу відхода	Відновлення металів	Захоплення, нейтралізація	Поховання, з точки зору використання у будівництві	Очистка стічних вод	Зневоднення, спалювання
Кількість пере-робленого від-ходу, т/т сыров.	0,0008	0,045	0,0003	0,009	0,0005
Кількість від-ходів, що нале-жать до довго-строкового збе-реження, т/т.	0,0002	0,005	0,0002	0,001	0,0015

На рис. 1 представлена модель термокаталітичного розкладання аміаку на платиновому каталізаторі з акцентом на термодинамічну двоєдиність, нерівноважну кінетику, тепловий баланс та побічні продукти. Схема ілюструє можливості управління хімічно рівноважним станом розкладання аміаку на основі платинового каталізатора за допомогою термодинамічних обмежень. Базова реакція $NH_3 \leftrightarrow N_2 + H_2$ є оборотною, положення рівноважності

залежить від температури: від "low T" до "High T". При високих температурах, за принципом Ле Шательє, рівновага зміщується у бік розкладання аміаку. Загальні енергетичні витрати на реалізацію технологічного процесу становлять $E_0 = 2{,}168$ ГДж/т вихідного NH_3 [14]. Основний продукт "P" – водень. У разі корисна робота пов'язані з енергією, запасеної у продукті – водні (H_2) і становить $W_п \approx 1{,}790$ МДж/т NH_3 [15].

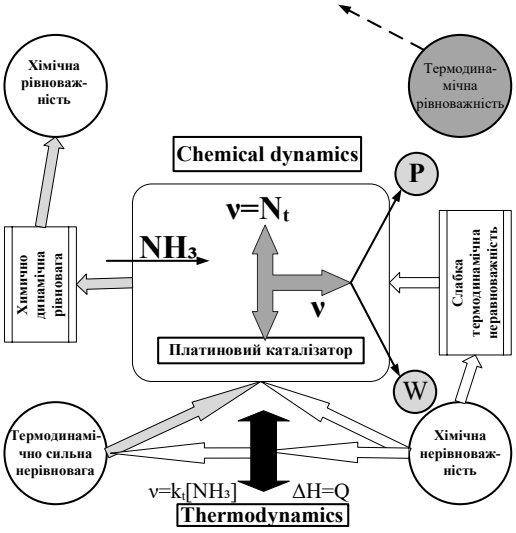

Рис. 1. Відношення між хімічною та термодинамічною рівноважністю в рамках термодинамічної двоєдиності в електрохімічних реакціях розкладання аміаку

Побічні продукти "W" – аміак, що не встиг розкластися або N_2, не повністю відокремлений. Вони розглядаються в рамках відхилення від термодинамічного оптимуму як технологічні відходи. Аміак (NH_3), що залишився, утворюється через неповне розкладання, пов'язане з кінетичними обмеженнями, недостатньою температурою або часом контакту з каталізатором. Не повністю відокремлений азот (N_2) залишається в суміші через недосконалу сепарацію газів або низьку селективність процесу.

Зміна ентропії (ΔS_0) технологічного процесу складається з ентропії хімічної реакції та ентропії, пов'язаної з нагріванням і тепловими втратами. Для стандартної молярної ентропії послідовно $NH_{3(г)} = 192{,}45; N_{2(г)} = 191{,}61; H_{2(г)} = 130{,}68$. Розрахункове змінення ентропії реакції склало $\Delta S_R = 0{,}5844$ кДж / (моль · К). Зміна ентропії, що пов'язана з нагрівом $\Delta S_н = 0{,}8445$ кДж / (моль · К). Зміна ентропії від теплових втрат $\Delta S_n = 0{,}5025$ кДж/ (моль · К) . Сумарна зміна ентропії для стандартного технологічного процесу складає $\Delta S_0 = 1{,}931$ кДж/(моль · К). Швидкість зміни ентропії визначається як $\delta S_0 = \dfrac{d(\Delta S_0)}{dt}$, кДж / (моль · К · с), а наведена швидкість $\delta S_0 / E_0$ виміряється в $1/(\text{моль} \cdot \text{К} \cdot \text{с})$.

Найпростіший спосіб мінімізації хімічних відходів може передбачати введення додаткової теплової енергії E_w^0, що може призвести до умови $NH_{3(w)} \to 0$. Другий з можливих напрямів мінімізації залишкового аміаку, це управління тиском у зоні реакції (рівновага реакції зсувається вправо. Необхідна енергія E_w^0 витрачається для підтримки низького тиску (вакуумні насоси).

До технологічних відходів у цій системі відносяться втрата терміну служби платинового каталізатора, отруєного домішками (0,1-1,0 Pt/т NH_3). Хімічна регенерація платини (промивання кислотами, відновлення у водні) або переробка відпрацьованого каталізатора для вилучення Pt також вимагає додаткової енергії, але вона вже ніяк не пов'язана з власне технологічним процесом. Відомі енерговитрати такі: ~50 ÷ 100 МДж/кг каталізатора (на регенерацію та переробку) з ефектом зниження відходів платини на 70 ÷ 90%, що становить не менше 0.01 г/т NH_3.

Теплові втрати внаслідок протікання ендотермічної реакції можуть становити до 20-30% вхідної енергії. Відходи тут, це непрямі викиди CO_2, якщо нагрівання здійснюється викопним паливом.

Крім того, використані адсорбенти (наприклад цеоліти) або розчини для уловлювання залишкового NH_3 представляють також специфічні технологічні відходи у вигляді відпрацьованих матеріалів у кількості 0.1-0.5 кг адсорбенту/т NH_3 . Їх термічна або вакуумна регенерація вимагає додаткової зовнішньої енергії у розмірі $E_w^0 = 0{,}03 \div 0{,}06$МДж/т NH_3 , але вже поза самим технологічним процесом. При цьому зниження відходів адсорбентів може бути забезпечене до 0.1 кг/т NH_3 .

Таким чином, теоретично, сумарна додаткова зовнішня енергія для мінімізації хімічних та технологічних відходів у термокаталітичному розкладанні аміаку потенційно може перебувати в межах $E_w^0 = 0{,}98 \div 1{,}57$ МДж/т

NH_3, *тобто* $E_w^0 = (0,438 \div 0,696)E_0$ з ефектом по хімічних відходах NH_3 <0.05%, N_2 <0.01%. Однак найпростіший аналіз співвідношень умов хімічної та термодинамічної рівноваги дають більш обережніший результат, який враховується при введенні додаткової енергії в зону хімічної реакції.

Базова енергія в межах $E_0 = 2,186$ *МДж / т* NH_3 забезпечує мінімально можливу хімічну рівновагу системи (рис. 2), при одночасному стані слабкої термодинамічної нерівноважності. Введення в систему додаткової, певним чином структурованої енергії E_w^0 в межах $0,98$ *МДж / т* $< E_w^0 <$ 1,355 МДж/т, *тобто, коли* $E_w^0 = (0,438 \div 0,62)E_0$ вводить систему в явну термодинамічно сильну нерівновагу (див. рис. 2). Це сприяє введенню інших механізмів зниження залишкових відходів від неповного розкладання аміаку NH_3 та неповністю відокремленого азоту N_2, а саме, шляхом підвищення температури в зоні каталітичної реакції, збільшення часу контакту з каталізатором, а також підтриманням мінімального тиску в зоні реакції в межах 0,1 ÷ 1,0 атм. При цьому швидкість зміни ентропії як показника стійкості системи стабілізується і навіть здатна до зменшення, порівняно з традиційним хімічним процесом (див. рис. 2).

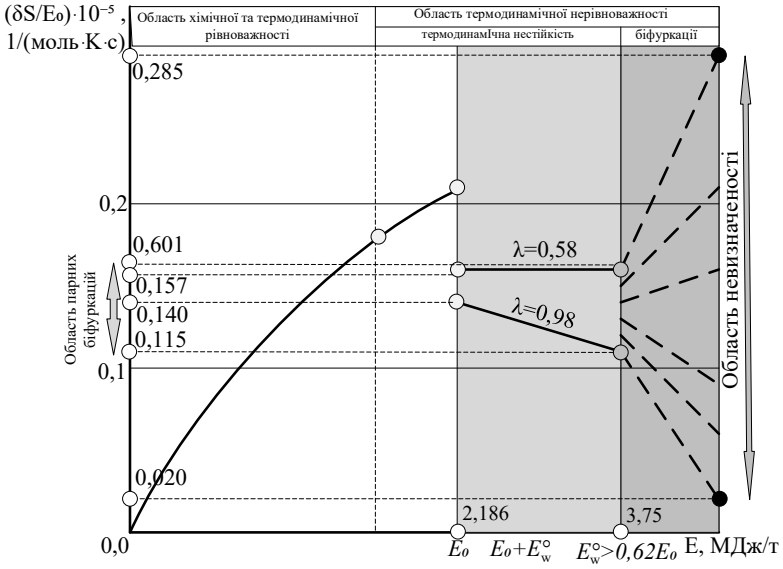

Рис. 2. Зміна термодинамічних параметрів системи під час введення додаткової енергії

Розрахунки показують, що введення додаткової енергії в розмірах $E_w^0 >$ 1,355 МДж/т, *тобто* $0,62E_0 < E_w^0 < 0,696E_0$ вводить систему до стану, близькому до хаосу, про що свідчить неконтрольоване розсіювання даних за швидкістю зміни ентропії, при умовах, коли виробнича система перестає функціонувати. Хімічна рівновага тут існує, як потенційний стан системи, при якому швидкість розділення аміаку вирівнюється зі швидкістю його зворотного синтезу, та може бути компенсовано постійним виносом азоту та водню з зони реакції. Але, в будь-якому випадку, хімічна рівноважність в динаміці, коли присутній приплив вихідних компонентів та відтік результованих компонентів, відповідає стану термодинамічної нерівноважності [16] та вимушує бути обережними з використанням E_w^0. І навпаки, термодинамічній рівновазі в обов'язковому порядку повинна відповідати хімічна рівновага, що накладає умови для використання E_w^0.

Таким чином, стан системної термодинамічної нерівноважності здатний забезпечити:

–видалення продуктів N_2 та H_2 з реакційної зони;

–попередження появи побічних реакцій (наприклад, утворення нітридів або часткова окислювальна конверсія);

–температурні градієнти та вплив на розподіл ентальпії.

Повторимо, що це стає можливим тільки при обережному введенні в систему термокаталітичного розкладання аміаку додаткової енергії E_w^0 певної якості, яка сприятиме мінімізації хімічних відходів NH_3 та N_2. Забезпечення зростання температури до $T_w^0 = 1073 \div 1123$K з урахуванням теплоти реакції та ККД нагріву ~80%, дозволить збільшити конверсію NH_3 до розрахункових $99.5 \div 99.9$%, зниження залишкового аміаку до розрахункових менш 0,1% у вихідній суміші та зниження азоту, що має бути невиведеним до нормативів.

Висновки

1.Специфіка походження промислових відходів у хімічних технологічних процесах декілька відрізняється від аналогічних механізмів, притаманних іншим технологіям. Такі відходи, як правило, мають властивості не

первинної сировини, а принципово інших речовин, які створені завдяки діям хімічних сил атомарного рівня, що мають місто у хімічних реакціях.

2.Наведено, що механізм створення таких промислових відходів залежить від співвідношення умов хімічної та термодинамічної рівноважності. Механізми «концептуальної» та «практичної» завершеності хімічної реакції послідовно відносяться до різних сторін таких рівноважностей, де перша з них показує на побочні продукти, що створюються у станах нерівноважності хімічних реакцій, а друга – пов'язана з кінцевими продуктами самих цих реакцій, у стані наближеному до термодинамічної рівноваги.

3.Термодинамічні умови, а саме існування додаткової енергії потрібної якості в хімічному процесі може стати основою для мінімізації хімічних відходів, якщо виконуються умови співвідношення між додатковою та базовою енергіями в пропорції $E_w^0 \le 0,62 \cdot E^0$.

Список використаної літератури

1.Daintith J. A. Dictionary of Chemistry (6th ed.), Oxford University Press, 2008. 592 p.

2. Cafiero LM., Angelis D., Tuccinardi L., Tuffi R. Current State of Chemical Recycling of Plastic Waste: A Focus on the Italian Experience. Sustainability. 17 (3), ENEA- Casaccia Research Centre, 2025. pp. 143-159

3.Prigogine I. Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes, 1967, New York, Interscience, P. 45-67.

4.Волошин В. С. Відходи та їх природа. СПД Самченко, Київ-Маріуполь, 2024. 660 с.

5. Prigogine I., Defay R. Chemical Thermodynamics. Longmans, 1967. 543 p.

6.Atkins P., de Paula J. Physical Chemistry. Oxford, Oxford University Press, 2006. P. 123-156.

7.Hill T.L. An Introduction to Statistical Thermodynamics. New York, Dover Publications, 1986. P. 134-165.

8. Ciccioli A. Are all chemical reactions in principle reversibl? Thermodynamic distinction between " conceptually complete " and " practically complete " reactions. Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics, 2023. P. 172-189. – https://doi.org/10.1515/jnet-2022-0044

9. Garhyan P. Elnashaie S. Conservation Equations and Modeling of Chemical and Biochemical Processes. Taylor and Francis Group, 2003. 630 p.

10.Ott J. B., Boerio-Goates J. Chemical Thermodynamics: Advanced Applications. Elsevier Science & Technology Books, 2000. 437 p.

11. Lucentini I., García Colli G., Luzi C., Serrano I., Soler L., Divins N. J., Martínez O. M., Llorca J. Review of the decomposition of ammonia to generate hydrogen. Industrial & Engineering Chemistry Research, 60, 2012. P. 18560–18611. -https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c00843

12.Valera-Medina A., Amer-Hatem F., Azad A. K. ect. Review on ammonia as a potential fuel: from synthesis to economics. Energy & Fuels, 35(9), 2021. P. 6964–7029. -https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03685.

13. Sun S., Jiang Q., Zhao D. ect. Ammonia as hydrogen carrier: Advances in ammonia decomposition catalysts for promising hydrogen production. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 169, 2022. -https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112918.

14.Appl M. Ammonia: Principles and Industrial Practice. Wiley -VCH, 1999. 310 p.

15.Haber F., Bosch C. The Synthesis of Ammonia from its Elements. Springer, 1910.

16. Sabatini A., https://www.researchgate.net/scientific-contributions/Marco-Borsari-40090508?_sg%5B0%5D=JZE2MJyUlUL8L4Og6bPjE0BHFUWIU3Vvmg-e2qsq6dvi07kgTksKm99EYUpbqNjuvYC2Gh8.1R1XV3fAvfGgDNTQk9Bgwk1YJ9rYtqkJ9jkjQW4FpM26zJwhHLto-pWG2gPLena6Oj1kHe-jUHu8QgSOtUEa0A&_sg%5B1%5D=mxumUzaf147zPA7k13EHvf06wqQR_WkSnSwxxopXr5ZvwbU8Y6whrj1ml_S_FQ8Tlf3lHnk.77TbdEaqwRGOH5EUSJ6ONaaxL94zP04rzPAROm3emq2zjJ8aNSMyVsbzOmprKbBytaxRZOJ8gSTKLcNpJ4Adxw&_tp=eyJjb250ZXh0Ijp7ImZpcnN0UGFnZSI6InB1YmxpY2F0aW9uIiwicGFnZSI6InB1YmxpY2F0aW9uIiwicG9zaXRpb24iOiJwYWdlSGVhZGVyIn19Borsari https://www.researchgate.net/scientific-contributions/Marco-Borsari-40090508?_sg%5B0%5D=JZE2MJyUlUL8L4Og6bPjE0BHFUWIU3Vvmg-e2qsq6dvi07kgTksKm99EYUpbqNjuvYC2Gh8.1R1XV3fAvfGgDNTQk9Bgwk1YJ9rYtqkJ9jkjQW4FpM26zJwhHLto-pWG2gPLena6Oj1kHe-jUHu8QgSOtUEa0A&_sg%5B1%5D=mxumUzaf147zPA7k13EHvf06wqQR_WkSnSwxxopXr5ZvwbU8Y6whrj1ml_S_FQ8Tlf3lHnk.77TbdEaqwRGOH5EUSJ6ONaaxL94zP04rzPAROm3emq2zjJ8aNSMyVsbzOmprKbBytaxRZOJ8gSTKLcNpJ4Adxw&_tp=eyJjb250ZXh0Ijp7ImZpcnN0UGFnZSI6InB1YmxpY2F0aW9uIiwicGFnZSI6InB1YmxpY2F0aW9uIiwicG9zaXRpb24iOiJwYWdlSGVhZGVyIn19M. Chemical and Biochemical Thermodynamics Reunification. Chemistry International, 41 (2), 2021. P.243-2528. https://doi.org/ 10.1515/pac-2019-0908

References

1.Daintith J. A. (2008) Dictionary of Chemistry (6th ed.), Oxford University Press,. 592 p.

2. Cafiero LM., Angelis D., Tuccinardi L., Tuffi R. (2025) Current State of Chemical Recycling of Plastic Waste: A Focus on the Italian Experience. Sustainability. ENEA- Casaccia Research Centre. no. 17 (3),. pp. 143-159

3.Prigogine I. (1967) Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes,, New York, Interscience, pp. 45-67.

4. Voloshyn V.S. (2024) Vidchody ta ih priroda [Waste and its nature] Kyiv-Mariupol, SPD Samchenko, (in Ukraine).

5. Prigogine I., Defay R. (1967) Chemical Thermodynamics. Longmans, 543 p.

6.Atkins P., de Paula J. (2006) Physical Chemistry. Oxford, Oxford University Press, pp. 123-156.

7.Hill T.L. (1986) An Introduction to Statistical Thermodynamics. New York, Dover Publications, pp. 134-165.

8. Ciccioli A. (2023) Are all chemical reactions in principle reversibl? Thermodynamic distinction between " conceptually complete " and " practically complete " reactions. Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics, pp. 172-189.

9. Garhyan P. Elnashaie S. (2003) Conservation Equations and Modeling of Chemical and Biochemical Processes. Taylor and Francis Group, 630 p.

10.Ott J. B., Boerio-Goates J. (2000) Chemical Thermodynamics: Advanced Applications. Elsevier Science & Technology Books, 437 p.

11. Lucentini I., García Colli G., Luzi C., Serrano I., Soler L., Divins N. J., Martínez O. M., Llorca J. (2012) Review of the decomposition of ammonia to generate hydrogen. Industrial & Engineering Chemistry Research, no. 60,. pp. 18560–18611.

12.Valera-Medina A., Amer-Hatem F., Azad A. K. ect. (2021) Review on ammonia as a potential fuel: from synthesis to economics. Energy & Fuels, no. 35(9),. pp. 6964–7029.

13. Sun S., Jiang Q., Zhao D. ect. (2022) Ammonia as hydrogen carrier: Advances in ammonia decomposition catalysts for promising hydrogen production. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 169 p.

14.Appl M. (1999) Ammonia: Principles and Industrial Practice. Wiley -VCH, 310 p.

15.Haber F., Bosch C. (1910) The Synthesis of Ammonia from its Elements. Springer. (unpublished).

16. Sabatini A., https://www.researchgate.net/scientific-contributions/Marco-Borsari-40090508?_sg%5B0%5D=JZE2MJyUlUL8L4Og6bPjE0BHFUWIU3Vvmg-e2qsq6dvi07kgTksKm99EYUpbqNjuvYC2Gh8.1R1XV3fAvfGgDNTQk9Bgwk1YJ9rYtqkJ9jkjQW4FpM26zJwhHLto-pWG2gPLena6Oj1kHe-jUHu8QgSOtUEa0A&_sg%5B1%5D=mxumUzaf147zPA7k13EHvf06wqQR_WkSnSwxxopXr5ZvwbU8Y6whrj1ml_S_FQ8Tlf3lHnk.77TbdEaqwRGOH5EUSJ6ONaaxL94zP04rzPAROm3emq2zjJ8aNSMyVsbzOmprKbBytaxRZOJ8gSTKLcNpJ4Adxw&_tp=eyJjb250ZXh0Ijp7ImZpcnN0UGFnZSI6InB1YmxpY2F0aW9uIiwicGFnZSI6InB1YmxpY2F0aW9uIiwicG9zaXRpb24iOiJwYWdlSGVhZGVyIn19Borsari https://www.researchgate.net/scientific-contributions/Marco-Borsari-40090508?_sg%5B0%5D=JZE2MJyUlUL8L4Og6bPjE0BHFUWIU3Vvmg-e2qsq6dvi07kgTksKm99EYUpbqNjuvYC2Gh8.1R1XV3fAvfGgDNTQk9Bgwk1YJ9rYtqkJ9jkjQW4FpM26zJwhHLto-pWG2gPLena6Oj1kHe-jUHu8QgSOtUEa0A&_sg%5B1%5D=mxumUzaf147zPA7k13EHvf06wqQR_WkSnSwxxopXr5ZvwbU8Y6whrj1ml_S_FQ8Tlf3lHnk.77TbdEaqwRGOH5EUSJ6ONaaxL94zP04rzPAROm3emq2zjJ8aNSMyVsbzOmprKbBytaxRZOJ8gSTKLcNpJ4Adxw&_tp=eyJjb250ZXh0Ijp7ImZpcnN0UGFnZSI6InB1YmxpY2F0aW9uIiwicGFnZSI6InB1YmxpY2F0aW9uIiwicG9zaXRpb24iOiJwYWdlSGVhZGVyIn19M. (2021) Chemical and Biochemical Thermodynamics Reunification. Chemistry International, no. 41 (2), pp. 243-2528.

Дата першого надходження рукопису до видання: 21.11.2025
Дата прийнятого до друку рукопису після рецензування: 18.12.2025
Дата публікації: 31.12.2025