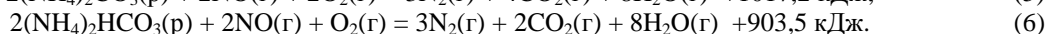
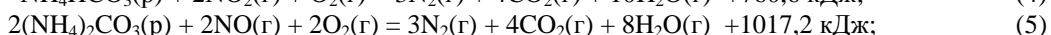
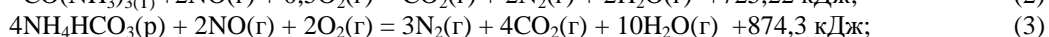
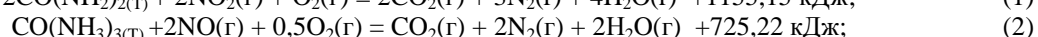


УДК 661.56:661.984

Гринь Г.И., Пономарёв В.А., Созонтов В.И., Казаков В.В.

КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА АЗОТА (IV) В ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ HNO₃

Процесс утилизации систем на основе концентрированной нитратной кислоты осложнен присутствием ингибиторов коррозии, например HF. Наиболее рациональным способом решения проблемы является отдувка последнего атмосферным воздухом, однако, при этом происходит также выделение оксида азота (IV), который необходимо восстановить до безвредных соединений. Анализ литературных данных и теоретические исследования показали, что восстановление оксида азота целесообразно осуществлять с помощью углеаммонийных солей и карбамида. На основании литературных данных можно предположить, что оксиды азота взаимодействуют с карбамидом и углеаммонийными солями по уравнениям:



Изучение кинетики процесса необходимо для определения технологических параметров и для расчета реактора. Полученные результаты экспериментов представлены в табл. 1, 2 и на рис. 1.

Таблица 1 – Влияние технологических параметров на степень восстановления (%) оксида азота (IV)

Температура, К	Время взаимодействия реагентов, мин										$\tau_{\text{пв}}$, МИН
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Восстановление с помощью NH ₄ HCO ₃											
293	18,3	29,8	39,6	48,5	56,7	64,6	71,9	78,9	85,8	92,4	11,2
313	24,7	40,2	53,5	65,5	76,6	87,1	97,1	–	–	–	7,3
333	33,4	54,3	72,3	88,5	–	–	–	–	–	–	4,8
353	45,1	73,3	97,7	–	–	–	–	–	–	–	3,1
373	60,9	99,1	–	–	–	–	–	–	–	–	2,62
Восстановление с помощью (NH ₄) ₂ CO ₃											
293	21,1	33,4	43,8	53,0	61,4	69,4	76,9	84,1	90,9	97,5	10,9
313	28,5	45,2	59,2	71,7	83,1	93,9	–	–	–	–	6,6
333	38,6	61,1	80,1	97,0	–	–	–	–	–	–	4,2
353	52,1	82,7	–	–	–	–	–	–	–	–	2,7
373	70,5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1,7
Восстановление с помощью CO(NH ₂) ₂											
293	23,9	37,1	48,0	57,6	66,3	74,4	82,2	89,3	96,2	–	9,6
313	32,4	50,3	65,0	78,0	89,8	100	–	–	–	–	6,0
333	43,9	68,1	88,1	–	–	–	–	–	–	–	3,7
353	59,5	92,3	92,3	–	–	–	–	–	–	–	2,3
373	80,6	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1,4

Таблица 2 – Зависимость времени (мин), необходимого для полного восстановления оксида азота (IV), от температуры при использовании различных реагентов

Температура, К				
293	313	333	353	373
Восстановление с помощью NH ₄ HCO ₃				
11,2	7,3	4,8	3,1	2,0
Восстановление с помощью (NH ₄) ₂ CO ₃				
10,4	6,6	4,2	2,7	1,7
Восстановление с помощью CO(NH ₂) ₂				
9,6	6,0	3,7	2,3	1,4

Степень восстановления оксида азота (IV) рассчитывали по уравнению:

$$\alpha = \frac{C_n - C_k}{C_n} \times 100, \tag{7}$$

где α – степень восстановления оксида азота, %; C_n и C_k – начальная и конечная массовые концентрации оксида азота в растворе, %.

Из табл. 1 видно, что при увеличении времени взаимодействия реагентов степень восстановления оксида азота (IV) повышается. Заметное влияние при этом оказывает применяемый восстановитель. При взаимодействии оксида азота (IV) с бикарбонатом аммония в течение 2 мин. и температуре 293 К степень восстановления NO₂ (N₂O₄) составляет 29,8 %, а через 10 минут она достигает 92,4 %. В то же время, при взаимодействии с карбонатом аммония в течение 2 минут степень восстановления оксида азота (IV) при температуре 293 К равна 33,4 %, а через 10 минут – 97,5 %. Применение карбамида также приводит к увеличению к степени восстановления NO₂ (N₂O₄), при взаимодействии с карбамидом в течение 2 минут степень восстановления оксида азота (IV) при температуре 293 К равна 37,1 %, а через 9,6 минут – 100 %.

Повышение температуры также ведёт к росту степени восстановления оксида азота (IV). При восстановлении бикарбонатом аммония в течение 1 минуты и температуре 293 К степень восстановления оксида азота (IV) составляет 18,3 %, при температуре 333 К – 33,4 %, а при температуре 373 К – 60,9 %. Карбонат аммония восстанавливает NO₂ (N₂O₄) при тех же условиях соответственно на 21,1 %, 38,6 % и 70,5 %. Значения степени восстановления оксида азота (IV) при использовании карбамида и аналогичных параметров процесса соответственно равны: 23,9; 43,9; и 80,6 %.

На рис. 1 представлена зависимость времени, необходимого для полного восстановления оксида азота (IV) различными реагентами, от температуры. Полное восстановление NO₂ (N₂O₄) бикарбонатом аммония достигает при температуре 293 К через 11,2 минуты, а при температуре 373 К – через 2 минуты. С помощью карбоната аммония полное восстановление оксида азота (IV) наступит через 10,4 минуты при температуре 293 К и через 1,7 минуты при температуре 373 К. Карбамид полностью восстанавливает NO₂ (N₂O₄) при температуре 293 К через 9,6 минуты, а при температуре 373 К – через 1,4 минуты.

На основании полученных экспериментальных данных можно отметить, что степень восстановления оксида азота (IV) прямо пропорциональна времени протекания процесса и температуре и, в значительной мере, зависит от используемого реагента.

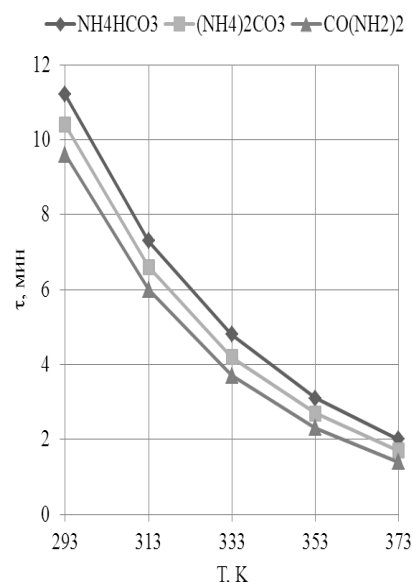


Рисунок 1 – Зависимость времени, необходимого для полного восстановления оксида азота (IV) от температуры с использованием различных реагентов

Зависимость степени восстановления NO_2 (N_2O_4) от температуры и времени процесса взаимодействия реагентов можно выразить уравнениями:

– при восстановлении бикарбонатом аммония

$$\alpha = 8,7 \cdot 10^{-12} \cdot T^{4,99} \cdot \tau^{0,7}; \quad (8)$$

– при восстановлении карбонатом аммония

$$\alpha = 9,1 \cdot 10^{-12} \cdot T^{5,01} \cdot \tau^{0,67}; \quad (9)$$

– при восстановлении карбамидом

$$\alpha = 8,29 \cdot 10^{-12} \cdot T^{5,05} \cdot \tau^{0,63}, \quad (10)$$

где α – степень восстановления оксида азота (IV), %; T – температура, К; τ – время процесса взаимодействия реагентов, мин.

Математические зависимости времени, необходимого для полного восстановления оксида азота (IV), при температуре 333 К имеют вид:

– при восстановлении бикарбонатом аммония

$$\tau_{\text{п.в.}} = 3,74 \cdot 10^{18} \cdot T^{-7,1}; \quad (11)$$

– при восстановлении карбонатом аммония

$$\tau_{\text{п.в.}} = 4,16 \cdot 10^{19} \cdot T^{-7,54}; \quad (12)$$

– при восстановлении карбамидом

$$\tau_{\text{п.в.}} = 4,17 \cdot 10^{20} \cdot T^{-7,96}, \quad (13)$$

где $\tau_{\text{п.в.}}$ – время процесса взаимодействия реагентов, необходимое для полного восстановления оксида азота (IV), мин; T – температура, К.

Таким образом, установлено, что при повышении времени взаимодействия реагентов и температуры процесса степень восстановления оксида азота (IV) возрастает, определены условия его полного разложения и выведены эмпирические уравнения.

Литература

1. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия, 1970. – 52 с.
2. Пилипенко А.Г. Комплексные соединения. – М.: Химия, 1963. – 320 с.
3. Некрасов Б.В. Основы общей химии. – М.: Химия, 1968. – 620 с.

4. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. – Л: Химия, 1977. – С. 35–41.
5. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. – М.: Госхимиздат, 1956. – 718 с.
6. Саймонс Д. Фтор и его соединения. М.: Госхимиздат, 1953. – 320 с.
7. Яцимирский К.Б. Термохимия комплексных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1951. – 276 с.
8. Клейнер К.Е. Гидратные комплексные соединения // Журн. общей химии. – 1950. – Т. 20. – №221. – С. 1747–1750.
9. Исследование фазового равновесия жидкость–пар системы $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{O--N}_2\text{O}_4\text{--HF--H}_3\text{PO}_4$ / Созонтов В.И., Гринь Г.И., Казаков В.В., Кошовец Н.В. // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ". – 2002. – № 16. – С. 59–62.
10. Созонтов В.И. Технология утилизации меланжей / В.И. Созонтов, В.В. Казаков, Г.И. Гринь – Северодонецк: ОАО «Северодонецкая городская типография», 2006. – 176 с.

Bibliography (transliterated)

1. Kireev V.A. Metodyi prakticheskikh raschetov v termodinamike himicheskikh reaktsiy. – М.: Himiya, 1970. – 52 p.
2. Pilipenko A.G. Kompleksnyie soedineniya. – М.: Himiya, 1963. – 320 p.
3. Nekrasov B.V. Osnovyi obschey himii. – М.: Himiya, 1968. – 620 p.
4. Ryabin V.A., Ostroumov M.A., Svit T.F. Termodinamicheskie svoystva veschestv. – L: Himiya, 1977. – p. 35–41.
5. Ryiss I.G. Himiya ftora i ego neorganicheskikh soedineniy. – М.: Goshimizdat, 1956. – 718 p.
6. Saymons D. Ftor i ego soedineniya. М.: Goshimizdat, 1953. – 320 p.
7. Yatsimirskiy K.B. Termohimiya kompleksnyih soedineniy. М.: Izd-vo AN SSSR, 1951. – 276 p.
8. Kleyner K.E. Gidratnyie kompleksnyie soedineniya Zhurn. obschey himii. – 1950. – Т. 20. – #221. – p. 1747–1750.
9. Issledovanie fazovogo ravnovesiya zhidkost–par sistemyi $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{O--N}_2\text{O}_4\text{--HF--H}_3\text{PO}_4$ / Sozontov V.I., Grin G.I., Kazakov V.B., Koshovets N.B. Visnik Natsionalnogo tehničnogo universitetu "HPI". – Harkiv: NTU "HPI". – 2002. – # 16. – p. 59–62.
10. Sozontov V.I. Tehnologiya utilizatsii melanzhey V.I. Sozontov, V.V. Kazakov, G.I. Grin – Severodonetsk: ОАО «Severodonetskaya gorodskaya tipografiya», 2006. – 176 p.

УДК 661.56:661.984

Гринь Г.І., Пономарьов В.О., Созонтов В.Г., Казаков В.В.

КІНЕТИКА ВІДНОВЛЕННЯ ОКСИДУ АЗОТУ (IV) У ТЕХНОЛОГІЇ УТИЛІЗАЦІЇ СИСТЕМ НА ОСНОВІ КОНЦЕНТРОВАНОЇ HNO_3

У статті розглянуто процес відновлення оксиду азоту (IV) одержуваного при віддувці фтороводню в технології утилізації окиснювача рідкого ракетного палива. Наведено дані щодо впливу різних параметрів: часу, температури, типу відновлювача (карбамід, вуглеамонійні солі) на ступінь відновлення NO_2 (N_2O_4). Запропоновані емпіричні рівняння для розрахунку ступеня відновлення для трьох видів відновників.

Gryn G.I., Ponomarev V.O., Sozontov V.G., Kazakov V.V.

RECOVERY KINETICS OF NITROGEN OXIDE (IV) IN SYSTEMS DISPOSITION TECHNOLOGY

BASED ON CONCENTRATED HNO₃

This article describes the recovery of nitrogen oxide (IV) obtained by the hydrogen fluoride stripping performed in the rocket fuel oxidizer disposition technology. The effect of various parameters, namely, time, temperature, type of reducer (urea, ammonium carbonates) on the degree of NO₂ (N₂O₄) recovery is given. The empirical equations for calculation of the mentioned degree for the three types of reducing agents are provided.