

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

ПОНОМАРЬОВ ВОЛОДИМИР ОЛЕКСАНДРОВИЧ



УДК 661.56

**ТЕХНОЛОГІЯ УТИЛІЗАЦІЇ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ
КОНЦЕНТРОВАНОЇ НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ**

Спеціальність 05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2014

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», м. Харків

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Гринь Григорій Іванович,
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»,
проректор з науково-педагогічної роботи

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Ворожбіян Михайло Іванович,
Українська державна академія залізничного
транспорту, м. Харків,
завідувач кафедри охорони праці та
навколишнього середовища

кандидат технічних наук, доцент
Шестозуб Анатолій Борисович,
Дніпродзержинський державний технічний
університет, м. Дніпродзержинськ
доцент кафедри хімічної технології
неорганічних речовин

Захист відбудеться ” 29 ” травня 2014 р. о 15⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

Автореферат розісланий “ 26 ” квітня 2014 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Шабанова Г.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Процес утилізації інгібіторовмісних розчинів нітратної кислоти та оксидів азоту є важливим, так як не належне тривале їх зберігання призвело до значних економічних витрат, загрожує отруєнням навколишнього середовища та містить загрозу для життя людини. Доцільним є більш глибоке і всебічне вивчення багатокомпонентних розчинів, створення наукової основи їх утилізації, що дозволить зрозуміти процеси, котрі протікають при цьому і вирішити важливі прикладні завдання, пов'язані з розробкою нових технологій. Для розробки способів утилізації розчинів на основі концентрованої нітратної кислоти, що містять інгібітори корозії, і створення технологічних процесів важливе дослідження фізико-хімічних закономірностей багатокомпонентних розчинів при різних умовах, створення наукових основ хімічної технології та проведення випробування в дослідно-промислових умовах.

Таким чином, науково-практична задача створення теоретичних основ та наукової бази для розробки технологічних процесів утилізації розчинів на основі концентрованої нітратної кислоти є актуальною, яка і вирішила напрямки дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ «ХП», у рамках госпрахункових НДР: «Розробка заходів із консервації виробництва концентрованої HNO_3 » (ПрАТ «СЄВЕРОДОНЕЦЬКЕ ОБ'ЄДНАННЯ АЗОТ», м. Северодонецьк), «Дослідження фізико-хімічних основ розкладання розчинів нітратної кислоти термічним методом» (ПрАТ «Северодонецький ОРГХІМ», м. Северодонецьк), де здобувач проводив досліди як виконавець окремих розділів.

Мета і задачі дослідження. *Мета роботи* – розробка фізико-хімічних основ технологій утилізації некондиційних розчинів на основі концентрованої нітратної кислоти, що містять інгібітори корозії.

Для досягнення мети поставлені наступні задачі:

- провести термодинамічний аналіз реакцій, які протікають в процесах вилучення інгібіторів корозії з розчинів нітратної кислоти і оксидів азоту, розкладання нітратної кислоти, відновлення оксиду азоту (IV);
- проаналізувати кінетичні закономірності процесів виділення інгібіторів корозії з розчинів нітратної кислоти та оксидів азоту, термічного розкладання HNO_3 , відновлення оксиду азоту (IV), взаємодії HF з сполуками кальцію;
- експериментально дослідити фазову рівновагу рідина-газ в багатокомпонентних розчинах на основі розчинів нітратної кислоти, що містять інгібітори корозії;
- розробити удосконалену технологію утилізації розчинів концентрованої нітратної кислоти і оксидів азоту, що містять інгібітори корозії, і визначити основні технологічні параметри процесів.

Об'єкт дослідження – технології утилізації некондиційних розчинів на основі нітратної кислоти і оксидів азоту, що містять інгібітори корозії.

Предмет дослідження – термодинамічні, кінетичні, фізико-хімічні та технологічні закономірності розчинів $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-HF-H}_3\text{PO}_4$ і $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-I}_2\text{-HI O}_3$.

Методи дослідження. Аналіз дослідження фазової рівноваги рідина-газ в розчинах $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-HF-H}_3\text{PO}_4$ -повітря і $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-I}_2\text{-HIO}_3$ -повітря проводили статичним методом на експериментальній установці кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ «ХП».

Для аналізу газової і рідкої фаз використовували методи: титрометричний, перманганатометричний, йодометричний, гравіметричний. Концентрації речовин в газовій фазі визначали також хроматографічно і фотометрично. Вивчення кінетики процесів виділення інгібіторів корозії, відновлення оксиду азоту (IV), взаємодії HF з кальцієвмісними та вуглеамонійними реагентами, а також гідродинамічних і технологічних параметрів процесів десорбції та абсорбції проводили на розроблених експериментальних установках з використанням розрахованих на основі теоретичних і фізико-хімічних закономірностей багатокомпонентних розчинів колон з насадками. Дослідження кінетики розкладання нітратної кислоти проводили в скляних, вакуумованих і термостатичних ампулах. Кількість HNO_3 , що розклалася, визначали за приростом утворююмого оксиду азоту (IV), зміст якого встановлювали перманганатометрично. Статистичну обробку експериментальних даних проводили методом багатомірного регресивного аналізу за допомогою пакету Statistica 8.0.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше:

- теоретично та експериментально перевірена можливість утилізації розчинів нітратної кислоти і оксидів азоту, що містять інгібітори корозії, яка ґрунтується на кінетиці в розчинах $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-HF-H}_3\text{PO}_4$ і $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-I}_2\text{-HIO}_3$;

- визначено умови і межі технологічних параметрів повного виділення HF і I_2 віддувкою повітрям з розчинів, відновлення оксиду азоту (IV) до нешкідливих компонентів, поглинання і нейтралізації інгібіторів корозії; експериментально встановлено, що на ефективність процесів впливає лінійна швидкість газів, щільність зрошення, температура і концентрація нітратної кислоти у вихідній суміші;

- запропоновано відновлювати оксид азоту (IV) вуглеамонійними солями і карбамідом до нешкідливих речовин (N_2 , CO_2 , H_2O);

- запропоновано кінетичні рівняння взаємодії HF з кальцієвмісними реагентами, які дозволяють розраховувати раціональні умови процесів;

- встановлено кінетичні закономірності процесів виділення HF і I_2 з розчинів нітратної кислоти і оксидів азоту, що містять інгібітори корозії методом віддувки повітрям;

- з'ясовано склад газової фази над розчинами $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-HF-H}_3\text{PO}_4$ і $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-I}_2\text{-HIO}_3$ та розраховане число одиниць переносу продувочної колони, котре для фторвмісної системи становить 6, а для йодвмісної 5;

- встановлено залежності констант швидкостей реакцій розкладання розбавлених розчинів нітратної кислоти від температури, розраховані енергії активації, і показано, що порядок реакції розпаду HNO_3 дорівнює 2;

Технічна новизна запропонованого способу утилізації некондиційних розчинів концентрованої нітратної кислоти і оксидів азоту, що містять інгібітори корозії, підтверджена 6 патентами України.

Практичне значення отриманих результатів для хімічної промисловості полягає у створенні перспективної технології утилізації розчинів

на основі концентрованої нітратної кислоти і оксидів азоту, що містять інгібітори корозії.

Результати досліджень фізико-хімічних, кінетичних і технологічних закономірностей використані при розрахунках апаратів, матеріальних і теплових балансів розроблених технологічних схем утилізації некондиційних розчинів на основі концентрованої нітратної кислоти та оксиду азоту (IV), що містять HF, H_3PO_4 і I_2 , HIO_3 .

Технологія утилізації некондиційних розчинів концентрованої нітратної кислоти і оксидів азоту, що містять інгібітори корозії, апробована на дослідно-промисловій установці Наукового центру ПрАТ «СЄВЕРОДОНЕЦЬКЕ ОБ'ЄДНАННЯ АЗОТ».

Отримані результати досліджень використані при розробці «Вихідних даних» для техніко-економічної оцінки створення установки і для проектування дослідно-промислового модуля утилізації некондиційних систем на основі концентрованої нітратної кислоти, які виконані ПрАТ «Северодонецький ОРХІМ».

Розроблено та запропоновано технології утилізації некондиційних розчинів на основі концентрованої нітратної кислоти і оксидів азоту, що містять інгібітори корозії.

Результати роботи впроваджені в навчальний процес при підготовці фахівців і магістрів за спеціальністю «Хімічна технологія неорганічних речовин» на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ «ХП».

Особистий внесок здобувача. Основні положення дисертації, що виносяться на захист, отримані здобувачем особисто. Серед них: теоретичне обґрунтування, вибір і пропозиція методів дослідження проблеми утилізації некондиційних розчинів концентрованої нітратної кислоти і оксидів азоту, що містять інгібітори корозії; теоретичні та експериментальні дослідження рівноважних багатокомпонентних розчинів; виведені кінетичні залежності виділення HF і I_2 від складу, температури і часу процесів; відновлення оксиду азоту (IV), абсорбції і нейтралізації інгібіторів корозії; встановлено залежності газових фаз від складів рідких фаз; визначено залежність константи розкладання HNO_3 від температури і розраховані енергії активації; знайдені технологічні та гідродинамічні параметри на всіх стадіях процесу утилізації розчинів нітратної кислоти і оксидів азоту, що містять HF, H_3PO_4 і I_2 , HIO_3 .

Спільно з науковим керівником сформульовано висновки та рекомендації роботи.

Апробація результатів роботи. Основні положення та наукові результати дисертаційної роботи були обговорені та представлені на: II Міжнародній науково-практичній конференції «Научная дискуссия: вопросы технических наук» (м. Москва, Росія, 2012); Міжнародній науково-практичній конференції «Наука. Теория и практика», (м. Познань, Польща, 2012); 1st International scientific conference «European Applied Sciences: modern approaches in scientific researches», (м. Штутгарт, Німеччина, 2012); Міжнародна науково-практична конференція «Научные исследования современности», (м. Київ, 2012); Всеросійській конференції «Химия и химическая технология: достижения и перспективы», (м. Кемерово, Росія, 2012); Міжнародній науково-практичній конференції «Новейшие достижения в области импортозамещения в

химической промышленности и производстве строительных материалов», (м. Мінськ, Білорусія, 2012); VII Міжнародній науково-практичній конференції «Техника и технология «Новые перспективы развития», (м. Москва, Росія, 2012); I Міжнародній науково-практичній конференції «Технические науки: современные проблемы и перспективы развития» (м. Йошкар-Ола, Росія, 2012); Міжнародній науково-практичній конференції «Наука і техніка: виклики сьогодення», (м. Київ, 2013); VII Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», (м. Донецьк, 2013); Міжнародній науково-практичній конференції «Современные направления теоретических и прикладных исследований 2013», (м. Одеса, 2013); Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих вчених та студентів «Екологічна безпека держави (м. Київ, 2013); VI Міжнародній науково-технічній конференції «Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем» (м. Одеса, 2013)

Публікації. За темою дисертації опубліковано 31 наукова робота, серед них – 8 статей у фахових наукових виданнях України, 4 статті у закордонних наукових періодичних виданнях, 6 патентів України, та 13 у матеріалах конференції.

Структура й обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 152 сторінки; з них 38 рисунків по тексту; 1 рисунок на 1 окремій сторінці; 24 таблиці по тексту; списку використаних джерел з 160 найменувань на 17 сторінках, 7 додатків на 21 сторінці.

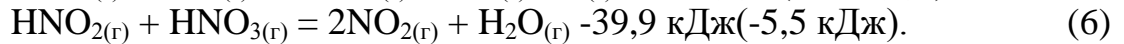
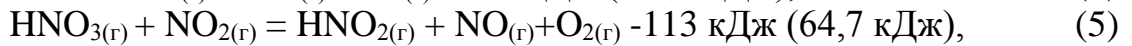
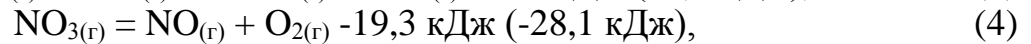
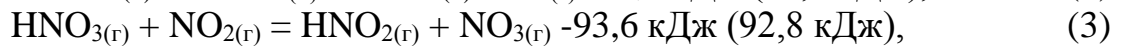
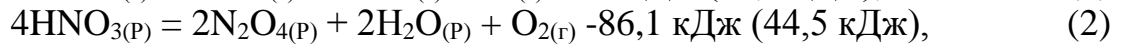
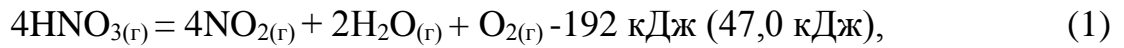
ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, висвітлено наукове та практичне значення отриманих результатів. Сформульована мета і визначено напрямки її досягнення, надано загальну характеристику роботи.

Перший розділ присвячено аналізу науково-технічної літератури за темою дисертації. Наведена характеристика основних фізико-хімічних властивостей багатокомпонентних розчинів, які вміщують HNO_3 , N_2O_4 , H_2O , HF , H_3PO_4 , I_2 , HIO_3 , кінетику і механізм розкладання нітратної кислоти. Проведено аналіз існуючих методів утилізації сумішей на основі концентрованої нітратної кислоти й оксидів азоту, які містять інгібітори корозії, та відновлення оксиду азоту (IV). Проведений аналіз дозволив виконати оцінку шляхів і можливості знищення некондиційних розчинів концентрованої нітратної кислоти і оксидів азоту, що містять HF , H_3PO_4 , I_2 і HIO_3 , і встановити, що утилізацію розчинів на основі концентрованої нітратної кислоти можна створити на установці в місцях їх зберігання.

У другому розділі викладено теоретичні результати комплексних досліджень особливостей термічного розкладання нітратної кислоти, видалення HF , I_2 різними способами, відновлення оксиду азоту (IV) за допомогою $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, NH_4HCO_3 та $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ до CO_2 , N_2 та H_2O .

Термічне розкладання нітратної кислоти описується рівняннями (у дужках наведені значення для змін стандартних вільних енергій Гіббса):



Розраховані константи рівноваги реакцій (1)–(6) при температурах 298–773 К. Константи рівноваг реакцій (1) та (2) при даних температурах складають відповідно $5,8 \cdot 10^{-9}$ – $2,8 \cdot 10^{12}$ і $1,6 \cdot 10^{-8}$ –29,8. Розкладання нітратної кислоти ймовірно протікає переважно в газовій фазі. Залежності констант рівноваг від температури мають вигляд:

$$\lg K_{(g)} = 25,41 - 10026,34 \cdot T^{-1}, \quad (7)$$

$$\lg K_{(l)} = 7,29 - 4497,19 \cdot T^{-1}, \quad (8)$$

де $K_{(g)}$ і $K_{(l)}$ – константи рівноваги реакцій розкладання HNO_3 у газовій та рідкій фазах; T – температура, К.

Установлено, що ступінь розкладання HNO_3 у газовій фазі при температурах 359–773 К дорівнює 99,0–99,9 %, а в рідкій фазі при температурі 640–856 К - 70–80 %.

Розраховані константи рівноваги реакцій розкладання N_2O_5 та визначені найбільш імовірні механізми його розпаду. Установлено залежність константи рівноваги реакцій розкладання продуктів, котрі утворюються при розпаді N_2O_5 , від температури і відповідні їм значення ступеня розкладання HNO_3 . Показано, що в інтервалі температур 523–573 К ступінь розкладання NO_2 досягає 6–12 %.

Теоретичними дослідженнями показана можливість повного відновлення оксидів азоту карбамідом і вуглеамонійними солями при температурах 298–773 К до діоксиду вуглецю, азоту і води. Установлені кінетичні закономірності термічного розкладання HNO_3 та механізм її повного розпаду до оксидів азоту, кисню і води. Визначено умови інтенсифікації технологічного процесу.

Таким чином, теоретично обґрунтовано та підтверджено, термодинамічними і кінетичними розрахунками, можливість знищення розчинів на основі концентрованої нітратної кислоти та визначено умови, які забезпечують отримання нешкідливих відходів.

У третьому розділі наведено експериментальні результати досліджень процесів комплексної утилізації розчинів на основі концентрованої нітратної кислоти і оксидів азоту, що містять HF і H_3PO_4 . Дослідження кінетики виділення HF з розчинів HNO_3 - N_2O_4 - H_2O - HF - H_3PO_4 методом віддувки повітрям показали, що ступінь виділення HF прямо пропорційна часу процесу, концентраціям HNO_3 , H_3PO_4 і вмісту оксиду азоту (IV). Залежність ступеня виділення фтористого водню від температури, концентрації HNO_3 і часу віддувки повітрям при масовому вмісті N_2O_4 – 25 %, H_3PO_4 – 1,3 % описується формулою

$$\alpha = 7,52 \cdot 10^{-15} \cdot T^{3,3} \cdot C_{\text{HNO}_3}^{3,6} \cdot \tau^{0,7}, \quad (9)$$

де α – ступінь виділення HF, %; T – температура, К; C_{HNO_3} – початкова масова концентрація HNO_3 , %; τ – час, хв.

Час, необхідний для повного виділення HF з 90–98 % HNO_3 , що містить 25 % N_2O_4 і 1,3 % H_3PO_4 , при температурі 303–313 К, визначається виразом

$$\tau_{н.в.} = 1,135 \cdot 10^{22} \cdot T^{-4,2} \cdot C_{HNO_3}^{-5,4}, \quad (10)$$

де $\tau_{н.в.}$ – час віддувки повітрям, необхідний для повного виділення HF з розчину, хв; T – температура, К; C_{HNO_3} – початкова масова концентрація HNO_3 , %.

Досліджена кінетика відновлення оксиду азоту (IV) за допомогою вуглеамонійних солей та карбаміду і встановлено, що ступінь відновлення NO_2 (N_2O_4) прямо пропорційна часу протікання процесу і температурі. Залежність ступеня відновлення оксиду азоту (IV) від температури і часу процесу взаємодії реагентів виражається співвідношенням:

$$\text{– при взаємодії з бікарбонатом амонію: } \alpha = 8,7 \cdot 10^{-12} \cdot T^5 \cdot \tau^{0,7}, \quad (11)$$

$$\text{– при взаємодії з карбонатом амонію: } \alpha = 9,1 \cdot 10^{-12} \cdot T^5 \cdot \tau^{0,7}, \quad (12)$$

$$\text{– при взаємодії з карбамідом: } \alpha = 8,29 \cdot 10^{-12} \cdot T^5 \cdot \tau^{0,6}, \quad (13)$$

де α – ступінь відновлення оксиду азоту (IV), %; T – температура, К; τ – час процесу взаємодії реагентів, хв.

Час, необхідний для повного відновлення оксиду азоту (IV), при температурі 293–373 К описується залежностями:

$$\text{– при взаємодії з бікарбонатом амонію: } \tau_{п.в.} = 3,74 \cdot 10^{18} \cdot T^{-7}, \quad (14)$$

$$\text{– при взаємодії з карбонатом амонію: } \tau_{п.в.} = 4,16 \cdot 10^{19} \cdot T^{-7,5}, \quad (15)$$

$$\text{– при взаємодії з карбамідом: } \tau_{п.в.} = 4,17 \cdot 10^{20} \cdot T^{-8}, \quad (16)$$

де $\tau_{п.в.}$ – час процесу взаємодії реагентів, необхідний для повного відновлення оксиду азоту (IV), хв; T – температура, К.

Досліджена кінетика процесу взаємодії фтористого водню з кальцієвмісними реагентами і показано, що при збільшенні часу і температури процесу ступінь поглинання фтористого водню зростає. Залежність ступеня поглинання фтористого водню від часу взаємодії реагентів і температури має вигляд:

$$\text{– при використанні суспензії } CaCO_3: \alpha = 5,14 \cdot 10^{-6} \cdot T^{2,8} \cdot \tau^{0,5}, \quad (17)$$

$$\text{– при використанні суспензії } Ca(OH)_2: \alpha = 1,08 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 \cdot \tau^{0,4} \quad (18)$$

де α – ступінь поглинання HF, %; T – температура, К; τ – час процесу, хв.

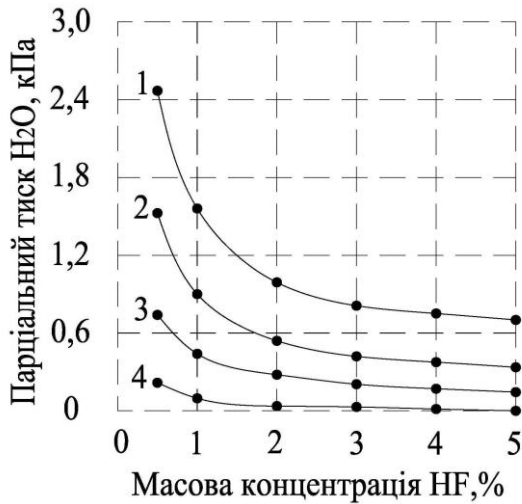


Рисунок 1 – Залежність парціального тиску H_2O у газовій фазі від масового вмісту HF у рідкій фазі при масових концентраціях H_3PO_4 и HNO_3 :

- 1 – 1,3 % H_3PO_4 в 92 %-й HNO_3 ;
- 2 – 1,3 % H_3PO_4 в 94 %-й HNO_3 ;
- 3 – 5 % H_3PO_4 в 92 %-й HNO_3 ;
- 4 – 5 % H_3PO_4 в 94 %-й HNO_3 .

газовій фазі від складу рідкої фази наведена на рис.1. Вплив складу рідкої фази на вміст HF в газовій фазі показано в таблиці.

Час, необхідний для повного поглинання HF, при температурі 293–373 K визначається співвідношеннями:

– при абсорбції суспензією $CaCO_3$

$$\tau_{п.п.} = 7,01 \cdot 10^{15} \cdot T^{-6} \quad (19)$$

– при абсорбції суспензією $Ca(OH)_2$

$$\tau_{п.п.} = 3,36 \cdot 10^{18} \cdot T^{-7} \quad (20)$$

де: $\tau_{п.п.}$ – час процесу, необхідний для повного поглинання HF, хв; T – температура, K.

Досліджено склад газової фази над розчинами $HNO_3-N_2O_4-H_2O-HF-H_3PO_4$, які продували повітрям.

Залежність концентрації води у

Таблиця 1

Вплив масового складу рідкої фази розчинів $HNO_3-N_2O_4-H_2O-HF-H_3PO_4$ на масову концентрацію HF в газовій фазі

Масовий вміст HF в рідині, %	Масовий вміст HF в газовій фазі, %							
	1,3 % мас. H_3PO_4				5 % мас. H_3PO_4			
	Масовий вміст HNO_3 в рідині, %							
	92	94	96	98	92	94	96	98
	Відсутність N_2O_4							
1	1,3	1,4	1,6	1,7	1,5	1,6	1,7	1,8
3	3,9	4,1	4,3	4,5	4,0	4,2	4,4	4,6
5	6,2	6,5	6,8	7,1	6,4	6,7	7,0	7,3
	Масовий вміст N_2O_4 – 20 %							
1	1,2	1,3	1,5	1,6	1,3	1,5	1,6	1,7
3	3,6	3,9	4,2	4,4	3,7	4,0	4,3	4,5
5	5,9	6,2	6,6	7,0	6,0	6,3	6,7	7,1
	Масовий вміст N_2O_4 – 30 %							
1	1,1	1,2	1,4	1,5	1,2	1,3	1,4	1,6
3	3,5	3,7	4,0	4,3	3,6	3,8	4,0	4,3
5	5,7	6,0	6,4	6,8	5,8	6,2	6,4	6,8

На підставі фазової рівноваги рідина-газ в розчині $HNO_3-N_2O_4-H_2O-HF-H_3PO_4$ розраховане число одиниць переносу, яке дорівнює 6.

Досліджено процес вилучення HF з розчинів $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-HF-H}_3\text{PO}_4$ при лінійній швидкості газів 0,1–1,0 м/с, щільності зрошення 1360–5440 кг/(м²·год), масовій концентрації нітратної кислоти 90–98 %, числах одиниць переносу 4–10 і температурі 303–323 К.

Проаналізовано вплив технологічних параметрів на ефективність процесу відновлення оксиду азоту (IV) вуглеамонійними солями і карбамідом.

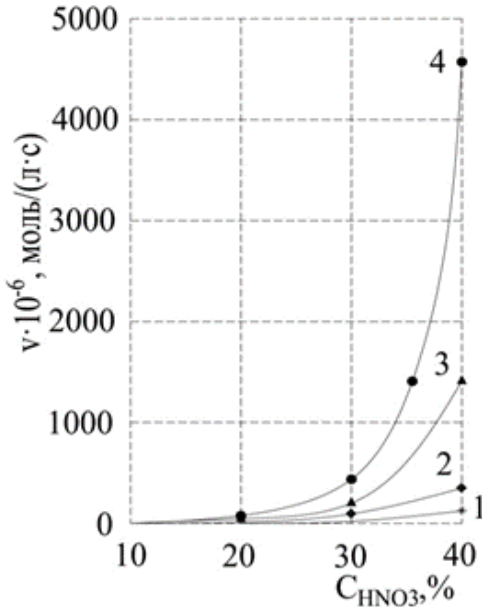


Рисунок 2 – Залежність швидкості розкладання HNO_3 від масової концентрації при T , К:
1–513; 2–533; 3–553; 4–573

Досліджено умови процесу термічного розпаду водяних розчинів нітратної кислоти. Підтверджено, що процес розкладання нітратної кислоти (див. рис. 2) протікає за реакцією другого порядку, а залежність константи швидкості від температури при різних масових концентраціях HNO_3 відповідає співвідношенням:

$$\ln k = 27,77 - \frac{24345}{T}, (10 \% \text{HNO}_3), (21)$$

$$\ln k = 27,64 - \frac{23250}{T}, (20 \% \text{HNO}_3), (22)$$

$$\ln k = 27,20 - \frac{22035}{T}, (30 \% \text{HNO}_3), (23)$$

$$\ln k = 27,23 - \frac{21000}{T}, (40 \% \text{HNO}_3). (24)$$

Таким чином, виконані дослідження утилізації розчинів концентрованої нітратної кислоти і оксидів азоту, що містять фтористий водень та ортофосфору кислоту, визначені раціональні умови проведення процесів.

У четвертому розділі приведені результати експериментальних досліджень процесів утилізації складних хімічних розчинів $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-I}_2\text{-HIO}_3$, та проаналізована кінетика виділення молекулярного йоду з розчинів методом віддувки повітрям.

Залежність ступеня виділення молекулярного йоду від часу віддувки і концентрації HNO_3 при постійних значеннях температури і вмісту оксиду азоту (IV) наведена на рис. 3.

Математична залежність ступеня виділення йоду від часу процесу віддувки повітрям розчину $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-I}_2\text{-HIO}_3$, температури, масової концентрації нітратної кислоти та оксидів азоту має вигляд

$$\alpha = 10^{-3,7} \cdot C_{\text{HNO}_3}^{-4,4} \cdot C_{\text{N}_2\text{O}_4}^{-0,5} \cdot T^{5,8} \cdot \tau^{0,7}, (25)$$

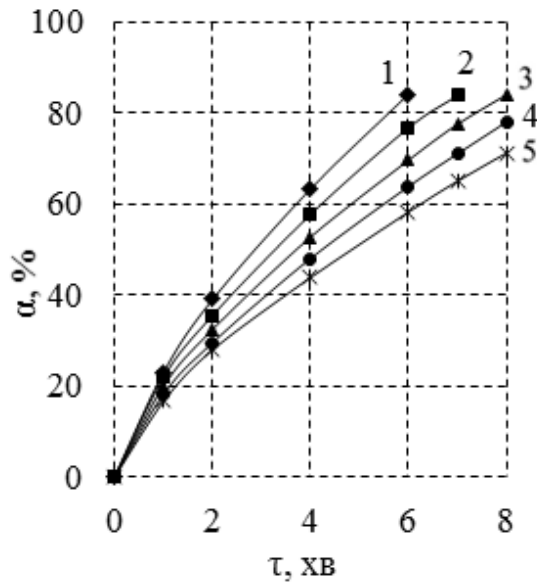


Рисунок 3 – Залежність ступеня виділення молекулярного йоду від часу віддувки розчину повітрям при $T=303$ К, масовому вмісті N_2O_4 – 30 % і масових концентраціях HNO_3 :
 1 – 90 %, 2 – 92 %, 3 – 94 %, 4 – 96 %, 5 – 98 %

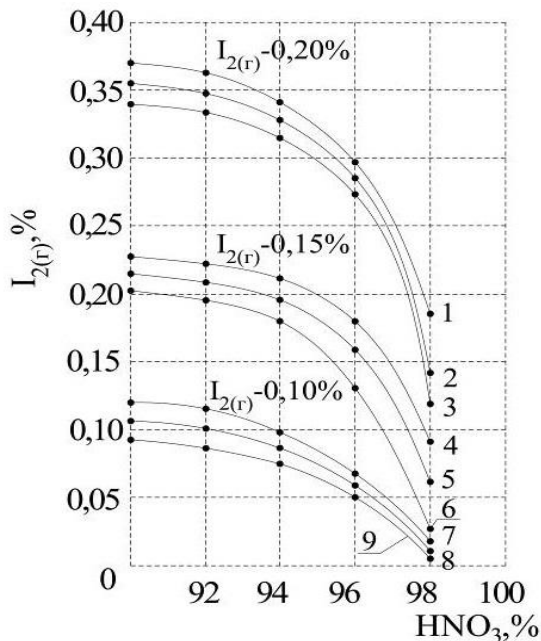


Рисунок 4 – Залежність масового вмісту йоду в газовій фазі від масової концентрації нітратної кислоти при масовому вмісті в рідкій фазі I_2 , %:
 1, 2, 3 – 0,2; 4,5,6 – 0,15;
 7, 8, 9 – 0,1 і масовому вмісті N_2O_4 , %:
 1, 4, 7 – 30; 2, 5, 8 – 25; 3, 6, 9 – 20

де α – ступінь виділення йоду, %;

C_{HNO_3} – масова концентрація нітратної кислоти (90–98 %); $C_{N_2O_4}$ – масовий вміст оксиду азоту (IV) у розчині (20–30 %); T – температура (303–323 К); τ – час, хв.

Час, необхідний для повного виділення молекулярного йоду з 90–98 % HNO_3 , що містить 20–30 % N_2O_4 і температурі 303–323 К розраховується за рівнянням

$$\tau_{н.в.} = 10^8 \cdot C_{HNO_3}^{-6,2} \cdot C_{N_2O_4}^{0,65} \cdot T^{-8,2}, \quad (26)$$

де $\tau_{н.в.}$ – час віддувки розчину повітрям для повного виділення I_2 , хв;

C_{HNO_3} – масова концентрація HNO_3 , %;

$C_{N_2O_4}$ – масовий вміст N_2O_4 , %;

T – температура, К.

Досліджено фазову рівновагу рідина-газ в багатокомпонентній системі $HNO_3-N_2O_4-H_2O-I_2-HIO_3$ -повітря (рис. 4). Установлено, що зі зменшенням масової концентрації нітратної кислоти в інтервалі 90–98 % і збільшенні масового вмісту оксиду азоту (IV) від 20 до 30 % і йоду з 0,05 до 0,20 в рідкій фазі збільшується масовий вміст I_2 в газовій фазі від 0,003 до 0,364 %.

Проаналізовано процес вилучення молекулярного йоду з розчинів $HNO_3-N_2O_4-H_2O-I_2-HIO_3$ методом продувки повітрям при лінійній швидкості газів 0,05–0,45 м/с, щільності зрошення 4000–8500 кг/(м²·год), масових концентраціях HNO_3 90–98 %, числа одиниць переносу 4–10 і температурах 313–343 К. Установлено, що ефективність роботи продувочної колони підвищується із збільшенням лінійної швидкості газів, числа одиниць переносу, температурі, зі зниженням концентрації нітратної кислоти і щільності зрошення.

Таким чином, за результатами досліджень показано можливість утилізації йодовмісних сумішей на основі концентрованої нітратної кислоти та оксидів азоту та визначено раціональні умови проведення процесів.

У п'ятому розділі на підставі теоретичних і експериментальних даних розроблено та запропоновано принципову технологічну схему установки утилізації некондиційних систем на основі нітратної кислоти і оксидів азоту, що містять інгібітори корозії, яка не має аналогів (див. рис. 5).

Видані конкретні рекомендації щодо основного обладнання і конструкційних матеріалів, технологічних і гідродинамічних параметрів процесів утилізації розчинів $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-HF-H}_3\text{PO}_4$ і $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-I}_2\text{-HI}_3\text{O}_3$.

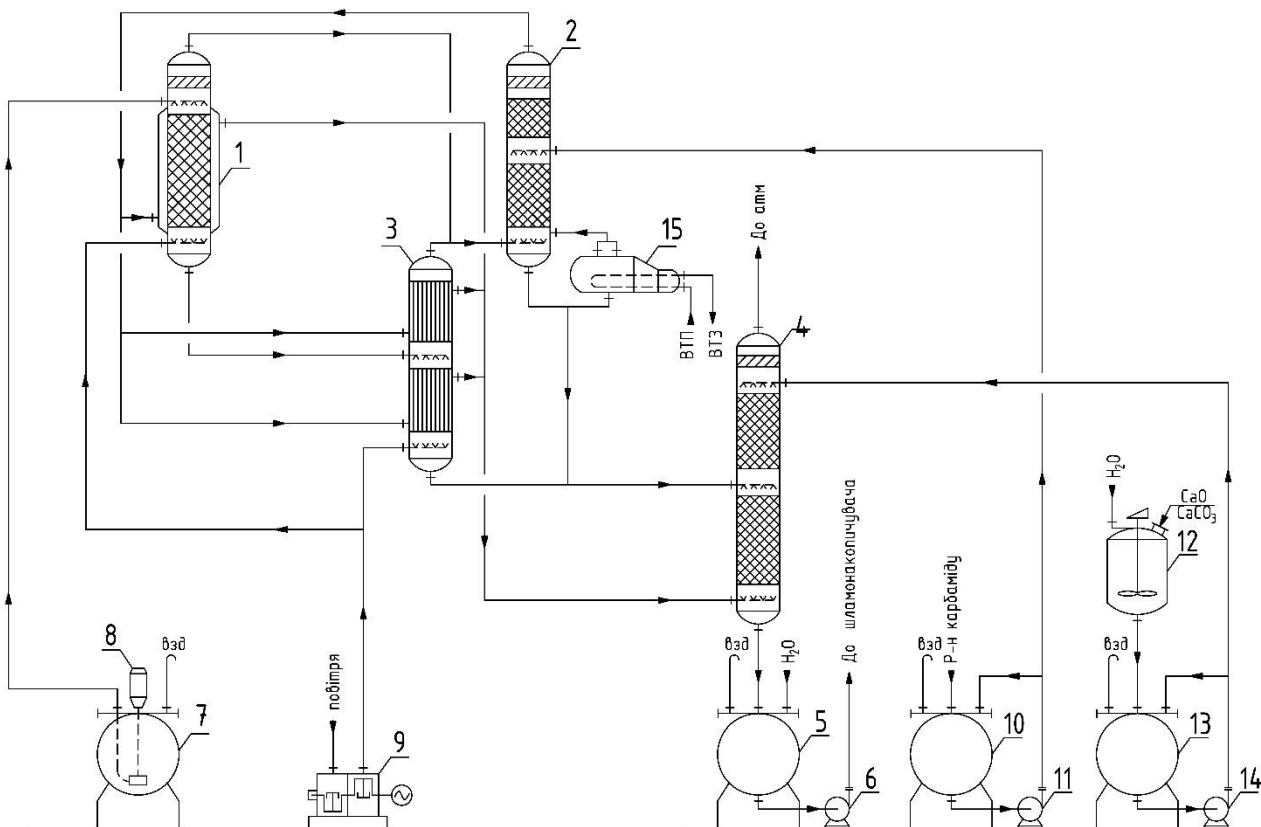


Рис. 5 Принципова технологічна схема установки утилізації некондиційних розчинів на основі концентрованої нітратної кислоти:

1 – відбілювальна колона, 2 – абсорбційна колона, 3 – реактор, 4 – санітарна колона, 5, 7, 10, 12, 13 – ємності, 6, 8, 11, 14 – насоси, 9 – компресорний агрегат, 15 – підігрівач

Розроблено вихідні дані та виконано робочий проект дослідно-промислової установки продуктивністю 2 т/год. Виконано техніко-економічне обґрунтування схем, розраховані економічні та екологічні ефекти впровадження схем.

У додатках наведено основні марки розчинів на основі концентрованої нітратної кислоти та їх склад, склад і продуктивність матеріальних потоків основних стадій технологічної схеми, витратні коефіцієнти на 1 тону некондиційної системи, вартість обладнання за запропонованою схемою «Сумського машинобудівного науково-виробничого об'єднання ім. М.В. Фрунзе» (м. Суми), розрахунок техніко-економічних показників виробництва, а також акти використання результатів досліджень технології

утилізації розчинів на основі концентрованої нітратної кислоти і створення установки для їх утилізації на ПрАТ «Севєродонецьке об'єднання Азот» (м. Севєродонецьк), КП "Екоантілід" (м. Дніпродзержинськ), ПрАТ «Севєродонецький ОРГХІМ» (м. Севєродонецьк), акт впровадження наукових розробок у навчальний процес НТУ «ХПІ» (м. Харків).

ВИСНОВКИ

У результаті виконання дисертаційної роботи вирішена науково-практична задача створення фізико-хімічних основ технологій утилізації некондиційних розчинів нітратної кислоти і оксидів азоту, що містять інгібітори корозії, яка дозволяє запобігти екологічній небезпеці забруднення і отруєння навколишнього середовища. На підставі проведених теоретичних і експериментальних досліджень сформульовані наступні висновки:

1. Теоретичними і експериментальними дослідженнями обґрунтована можливість утилізації некондиційних розчинів на основі нітратної кислоти. Розраховано основні термодинамічні характеристики процесів вилучення і нейтралізації інгібіторів корозії, термічного розкладання нітратної кислоти, відновлення оксидів азоту, розроблено і досліджено технологічні процеси та визначено умови їх протікання.

2. Установлено ступінь виділення інгібіторів корозії з розчинів нітратної кислоти та оксидів азоту в залежності від складу, температури і часу віддувки повітрям і показано, що ступінь виділення HF збільшується з підвищенням концентрації HNO_3 , N_2O_4 і H_3PO_4 , температури і часу процесу. Ступінь виділення молекулярного йоду зростає при зниженні концентрації HNO_3 і N_2O_4 , збільшенні температури і часу віддувки розчину повітрям. Запропоновано кінетичні рівняння для розрахунку ступеню виділення фтористого водню з розчинів $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-HF-H}_3\text{PO}_4$ і молекулярного йоду з розчинів $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-I}_2\text{-HIО}_3$ та для визначення часу, необхідного для практично повного їх вилучення.

3. Визначено вплив складу рідких фаз на склад газових фаз багатокомпонентних розчинів $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-HF-H}_3\text{PO}_4$ -повітря і $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-I}_2\text{-HIО}_3$ -повітря при температурах 293–323 К під атмосферним тиском. Показано, що криві рівноваги рідина-газ йодовмісних розчинів нітратної кислоти та оксидів азоту мають азеотропні точки, які зміщуються при зміні концентрації нітратної кислоти. На підставі фазової рівноваги розраховано числа одиниць переносу продувної колони, які для системи $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-HF-H}_3\text{PO}_4$ -повітря складають 6 од., а для системи $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-I}_2\text{-HIО}_3$ -повітря – 5 од. Визначено раціональні умови процесів вилучення з розчинів інгібіторів корозії.

4. Установлено ступінь відновлення оксиду азоту (IV) вуглеамонійними солями і карбамідом від технологічних параметрів, який зростає при збільшенні часу взаємодії реагентів та температури процесу. Виведено кінетичне рівняння для розрахунку ступеня відновлення оксиду азоту (IV) до N_2 , CO_2 і H_2O та рівняння для визначення часу, необхідного для повного відновлення оксиду азоту (IV). Визначено вплив технологічних і гідродинамічних параметрів на ефективність роботи реактора.

5. Установлено ступінь поглинання HF водними суспензіями карбонату і гідроксиду кальцію від технологічних параметрів, який зростає при збільшенні температури процесу. Виведено рівняння кінетики взаємодії реагентів та визначення часу процесу, необхідного для повного поглинання і нейтралізації фтористого водню. Визначено умови процесу поглинання фтористого водню кальцієвмісними реагентами.

6. Знайдено умови термічного розкладання розчинів нітратної кислоти, виведено кінетичні рівняння і показано, що розклад нітратної кислоти протікає за рівнянням другого порядку. Установлено температурну залежність константи розкладу нітратної кислоти і розрахована енергія активації реакції розпаду HNO_3 .

7. Результати теоретичних і експериментальних досліджень фізико-хімічних основ процесів дали можливість рекомендувати технології утилізації некондиційних розчинів нітратної кислоти і оксидів азоту, що містять інгібітори корозії. Розроблено і запропоновано принципову технологічну схему утилізації некондиційних розчинів на основі концентрованої нітратної кислоти, проведено розрахунок матеріальних та теплових балансів потоків, виконано техніко-економічний аналіз схеми процесу, встановлено екологічний ефект методу.

Визначено витрати на створення установки і термін її окупності, який становить 1 рік.

8. Результати роботи видані ПрАТ «Сєвєродонецький ОРГХІМ» (м. Сєвєродонецьк), ПрАТ «СЄВЄРОДОНЕЦЬКЕ ОБ'ЄДНАННЯ АЗОТ» (м. Сєвєродонецьк) та КП «Екоантилід» (м. Дніпродзержинськ) для створення проектно-конструкторської документації установки утилізації некондиційних розчинів нітратної кислоти і оксидів азоту, що містять інгібітори корозії, а також впроваджено в навчальний процес студентів за спеціальністю 091602 - «Хімічна технологія неорганічних речовин» НТУ «ХП».

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Пономарев В.А. Исследование процесса термического разложения водных растворов нитратной кислоты / Г.И. Гринь, В.А. Пономарев, В.И. Созонтов // Східно-європейський журнал передових технологій. – Харків, 2012. – № 6/6 (60). – С.41–44.

Здобувачем досліджено залежності ступеню розкладання від концентрації нітратної кислоти і температури

2. Пономарев В.А. Исследование процесса извлечения фтористого водорода из системы $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-HF-H}_3\text{PO}_4$ / Г.И. Гринь, В.А. Пономарев, В.И. Созонтов, В.В. Казаков // Хімічна промисловість України. – К., 2012. – № 5 (112). – С. 21–24.

Здобувачем досліджено процес вилучення фтористого водню від концентрації нітратної кислоти, часу віддування та температури.

3. Пономарев В.А. Утилизация систем на основе концентрированной нитратной кислоты. Современное состояние / Г.И. Гринь, В.А. Пономарев, Н.В. Кошовец, В.В. Казаков // Хімічна промисловість України– К., 2012. – № 6 (113). – С. 14–17.

Здобувачем досліджено системи на основі концентрованої нітратної кислоти і позначені основні проблеми, що виникають на етапі промислового впровадження.

4. Пономарев В.А. Кинетика восстановления оксида азота (IV) в технологии утилизации систем на основе концентрированной HNO_3 / Г.И. Гринь, В.А. Пономарев, В.И. Созонтов, В.В. Казаков // Интегровані технології та енергозбереження. – Харків, НТУ «ХП», 2012. – № 4. – С. 7–10.

Здобувачем досліджено кінетику відновлення NO_2 , час взаємодії регентів і температури, ступінь відновлення оксиду азоту (IV), визначено умови його повного розкладання і виведені емпіричні рівняння.

5. Пономарев В.А. Исследование кинетики выделения молекулярного йода из растворов $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-I}_2\text{-HIO}_3$ методом продувки воздухом / Г.И. Гринь, П.В. Кузнецов, Н.В. Кошовец, В.А. Пономарев // Вестник БГТУ имени В.Г. Шухова. – Белгород, 2013. – № 2. – С. 149–151.

Здобувачем запропоновано математичні моделі, що описують процес при різних технологічних параметрах.

6. Пономарев В.А. Изучение технологических параметров процесса извлечения фтористого водовода из растворов $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-HF-H}_3\text{PO}_4$ / Г.И. Гринь, В.А. Пономарев, А.Я. Лобойко, Н.В. Кошовец // Вісник НТУ «ХП». – Харків: НТУ «ХП», 2012. – № 63. – С. 81–87.

Здобувачем досліджено процес вилучення фтористого водню методом віддувки повітрям.

7. Пономарев В.А. Выделение йода из системы $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-I}_2\text{-HIO}_3$ / Г.И. Гринь, В.А. Пономарев, В.А. Носач, Н.В. Кошовец // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» – К., 2012. № 2 (10). – С. 61–63.

8. Пономарев В.А. Исследование фазового равновесия жидкость-газ в многокомпонентной системе $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-I}_2\text{-HIO}_3\text{-воздух}$ / Г.И. Гринь, П.В. Кузнецов, В.А. Пономарев, А.Я. Лобойко // Вестник БГТУ имени В.Г. Шухова. – Белгород, 2013. – № 3. – С. 144–146.

Здобувачем встановлено вплив складу рідкої фази системи $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-I}_2\text{-HIO}_3$ на вміст молекулярного йоду в газовій фазі, раціональне число одиниць переносу продувної колони

9. Пономарев В.А. Исследование процессов комплексной переработки и утилизации систем $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-HF-H}_3\text{PO}_4$ / В.А. Пономарев, Г.И. Гринь, Н.В. Кошовец // Екологія та промисловість – Харків, 2013. – № 2 (35). – С. 83–88.

Здобувачем досліджено вилучення фтористого водню з багатокомпонентних систем, та його нейтралізація

10. Пономарьов В.О. Утилізація систем на основі концентрованої нітратної кислоти, котрі містять сполуки йоду/ Г.І. Гринь, В.О. Пономарьов, В.Г. Созонтов, В.В. Казаков // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». – Львів, 2013. – № 761. – С. 310–313.

Здобувачем наведена принципова технологічна схема утилізації багатокомпонентних систем на основі концентрованої нітратної кислоти, котрі містять сполуки йоду.

11. Пономарев В.А. Технология извлечения йода из системы на основе концентрированной нитратной кислоты типа $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-I}_2\text{-HIO}_3$ / Г.И. Гринь, В.А. Пономарев, А.Я. Лобойко, П.В. Кузнецов // Вестник КузГТУ. – Кемерово, 2013. – № 4. – С. 107–108.

Здобувачем досліджено технологію вилучення йоду з багатоконпонентних систем на основі концентрованої нітратної кислоти

12. Пономарев В.А. Химические равновесия в реакциях термического разложения нитратной кислоты / Г.И. Гринь, В.А. Пономарев, П.В. Кузнецов, А.Я. Лобойко // Химическая технология. – М., 2013. – № 10. – С. 580–584.

Здобувачем досліджено рівноважні процеси, котрі протікають при термічному розкладанні нітратної кислоти

13. Пат. 78687 Україна, МПК С01В 3/00. Спосіб вилучення фтористого водню з некондиційної системи / Пономарьов В.О., Гринь Г.І., Созонтов В.Г., Кошовець М.В., Носач В.О., Лазурко О.О., Сільченко А.В. – № у 2012 11668; Заявл. 09.10.2012; Опубл. 25.03.2013; Бюл. № 6.

Здобувачем запропоновано спосіб вилучення фтористого водню з некондиційної системи методом розбавлення великим надлишком слабкої нітратної кислоти

14. Пат. 78686 Україна, МПК (2013.01) F28F 13/00, С01В 21/00. Спосіб попереднього вилучення йоду з некондиційної йодовмісної системи / Пономарьов В.О., Гринь Г.І., Созонтов В.Г., Кошовець М.В., Носач В.О., Лазурко О.О., Сільченко А.В. – № у 2012 11667; заявл. 09.10.2012; опубл. 25.03.2013, Бюл. № 6.

Здобувачем запропоновано спосіб попереднього вилучення йоду з некондиційної йодовмісної системи

15. Пат. 81682 Україна, МПК С01В 7/14, С01В 7/13. Спосіб знешкодження або утилізації систем на основі концентрованої нітратної кислоти, що містить йод і йодновату кислоту / Пономарьов В.О., Гринь Г.І., Созонтов В.Г., Кошовець М.В., Носач В.О., Лазурко О.О., Лобойко О.Я. – № у 2013 00076; заявл. 02.01.2013; опубл. 10.07.2013, Бюл. № 13.

Здобувачем запропонована принципова технологічна схема для знешкодження або утилізації систем на основі концентрованої HNO_3 .

16. Пат. 81683 Україна, МПК С01В 7/19, С01В 7/20. Спосіб знешкодження або утилізації систем на основі концентрованої нітратної кислоти, що містить фтористий водень і ортофосфорну кислоту / Пономарьов В.О., Гринь Г.І., Созонтов В.Г., Кошовець М.В., Носач В.О., Лазурко О.О., Азаров М.І. – № у 2013 00078; заявл. 02.01.2013; опубл. 10.07.2013, Бюл. № 13.

Здобувачем запропонована принципова технологічна схема для знешкодження або утилізації систем на основі концентрованої нітратної кислоти, що містить фтористий водень і ортофосфорну кислоту

17. Пат. 81684 Україна, МПК С01В 7/14 (2006.01). Спосіб знешкодження або утилізації систем на основі концентрованої нітратної кислоти, що містить йод і йодновату кислоту з застосуванням диференційно-контактного тепломасообмінного апарата / Пономарьов В.О., Гринь Г.І., Созонтов В.Г.,

Кошовець М.В., Носач В.О., Лазурко О.О., Сільченко А.В. – № у 2013 00080; заявл. 02.01.2013; опубл. 10.07.2013, Бюл. № 13.

Здобувачем запропоновано спосіб утилізації систем на основі концентрованої нітратної кислоти, що містить йод і йодновату кислоту

18. Пат. 81685 Україна, МПК C01B 7/19 (2006.01), C01B 7/20 (2006.01). Спосіб знешкодження або утилізації систем на основі концентрованої нітратної кислоти, що містить фтористий водень і ортофосфорну кислоту з застосуванням диференційно-контактного тепло-масообмінного апарата / Пономарев В.О., Гринь Г.І., Созонтов В.Г., Кошовець М.В., Носач В.О., Лазурко О.О., Сільченко А.В. – № у 2013 00082; заявл. 02.01.2013; опубл. 10.07.2013, Бюл. № 13.

Здобувачем запропоновано спосіб утилізації систем на основі концентрованої нітратної кислоти, що містить фтористий водень і ортофосфорну кислоту

19. Пономарев В.А. Исследование процесса извлечения фтористого водорода из многокомпонентных смесей на основе концентрированной HNO_3 / Пономарев В.А., Гринь Г.И. // «Научная дискуссия: вопросы технических наук»: материалы II международной заочной научно-практической конференции (12 сентября 2012 г.) – Москва: Изд. «Международный центр науки и образования», 2012. – С. 73–77.

Здобувачем встановлена залежність ступеня виділення фтористого водню з водного розчину нітратної кислоти і оксидів азоту, що містить HF та H_3PO_4 , від його складу, температури та часу віддувки повітрям

20. Пономарев В.А. Извлечение фтористого водорода из системы на основе концентрированной нитратной кислоты / Пономарев В.А., Гринь Г.И. // Materiały Międzynarodowej Naukowo–Praktycznej Konferencji. Nauki. Teoria i praktyka. (29.10.2012–31.10.2012) Część 7. –Poznań, 2012. – Str. 45–46.

Здобувачем досліджено процес вилучення фтористого водню з багатокомпонентних складних хімічних систем на основі концентрованої нітратної кислоти.

21. Пономарев В.А. Кинетика процесса взаимодействия фтористого водорода с карбонатом и гидроксидом кальция / Пономарев В.А., Гринь Г.И. // Наукові дослідження сучасності. – К.: НАИРИ, 2012, Випуск 5. – С. 45–46.

Здобувачем досліджено вплив температури на ступінь поглинання фтористого водню

22. Пономарев В.А. Технология извлечения йода из растворов HNO_3 - N_2O_4 - H_2O - I_2 - HI / Гринь Г.И., Пономарев В.А. // Химия и химическая технология: достижения и перспективы: Материалы Всероссийской конференции. Кемерово, 21–23 ноября 2012г. – ФБГОУ ВПО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева», 2012. – С. 236–237.

Здобувачем запропоновано спосіб вилучення йоду з йодовмісних систем на основі нітратної кислоти.

23. Пономарев В.А. Технология переработки йодсодержащих систем на основе концентрированной нитратной кислоты / Пономарев В.А., Гринь Г.И. // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической

промышленности и производстве строительных материалов: материалы Междунар. научн. техн.- конф., Минск, 22–23 ноября 2012 г.: в 2 ч. – Минск: БГТУ, 2012. – Ч. 1. – С. 215–216.

Здобувачем запропонована технологія утилізації систем, що містять домішки йоду.

24. Ponomaryov V.A. Utilization of the iodine compounds containing systems based on the concentrated nitrate acid / Ponomaryov V.A., Gryn G.I, Kuznetsov P.V. // “European Applied Sciences: modern approaches in scientific researches”: Papers of the 1st International Scientific Conference. December 17–19, 2012, Stuttgart, Germany – P. 463–464.

Здобувачем запропонована технологічна схема утилізації систем на основі концентрованої нітратної кислоти, котрі мають у своєму складі сполуки йоду.

25. Пономарев В.А. Исследование процесса термического разложения систем $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ / Гринь Г.И., Пономарев В.А., Кузнецов П.В., Лобойко А.Я. // Техника и технология: новые перспективы развития: Материалы VII Международной научно-практической конференции (26.11.2012). – М.: Издательство «Спутник +», 2012. – С. 206–209.

Здобувачем досліджено умови розкладання HNO_3 , виведені кінетичні рівняння та показано, що розпад протікає за рівнянням другого порядку

26. Пономарев В.А. Технология комплексной переработки систем на основе концентрированной нитратной кислоты / Кузнецов П.В., Гринь Г.И., Пономарев В.А. // Наука і техніка: виклики сьогодення: матеріали Міжнародної науково-практичної конференції, м. Київ, 08–09 лютого 2013 р. – Київ: Науково-технічне об'єднання «Потенціал», 2013. – С. 36–37.

Здобувачем досліджено основні етапи роботи за напрямком «утилізація розчинів на основі нітратної кислоти»

27. Пономарев В.А. Исследование процесса взаимодействия оксидов азота с карбамидом и углеаммонийными солями / Гринь Г.И., Пономарев В.А. // I международно-практическая конференция «Технические науки: современные проблемы и перспективы развития», 10 декабря 2012г. / Приволжский научно-исследовательский центр. – Йошкар-Ола: Коллоквиум, 2013. – ISBN – 978-5-905371-41-7. – С. 165–166.

Здобувачем досліджено процес термічного розкладання HNO_3

28. Пономарев В.А. Исследование процессов комплексной переработки и утилизации систем на основе концентрированной нитратной кислоты / Пономарев В.А., Гринь Г.И. // Хімічні проблеми сьогодення: тези доповідей Сьомої Всеукраїнської наукової конференції студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю / Донецький національний університет; редколегія: О.М. Шендрік (відп. ред.) [та ін.]. – Донецьк, 2013.– С. 15.

Здобувачем досліджено процес виділення фтористого водню з багатокомпонентних систем на основі концентрованої нітратної кислоти..

29. Пономарев В.А. Исследование процесса извлечения молекулярного йода из йодсодержащих водных растворов нитратной кислоты и оксидов азота / Пономарев В.А., Гринь Г.И., Кузнецов П.В. // Сборник научных трудов Sword. Материалы международной научно-практической конференции «Современные

направления теоретических и прикладных исследований, 2013». – Выпуск 1. Том 7. – Одесса: Куприенко, 2013. – С. 47–48.

Здобувачем досліджено раціональні технологічні параметри процесу вилучення молекулярного йоду з розчинів нітратної кислоти

30. Пономарев В.А. Организационные и правовые пути решения проблемы утилизации окислителя жидкого ракетного топлива / Пономарев В.А., Кузнецов П.В., Гринь Г.И. // Екологічна безпека держави: тези доповідей Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених та студентів. м. Київ, 16–18 квітня 2013 р., Національний авіаційний університет / редкол. О.І. Запорожець та ін. – К.: НАУ, 2013. – С. 14.

Здобувачем досліджено організаційні та правові шляхи рішення проблеми утилізації окисника рідкого ракетного палива

31. Пономарьов В.О. Утилізація розчинів на основі концентрованої нітратної кислоти / Гринь Г.І, Пономарьов В.О., Кузнецов П.В. // Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем: збірник наукових праць VI Міжнародної науково-технічної конференції (9-13 вересня 2013р., м. Одеса): у 2 т. / [відп. ред. В.Я. Кожухар]. – Одеса: Екологія, 2013.–Т.2. – С. 79-80.

Здобувачем запропоновані вихідні результати для розробки документації установки утилізації

АНОТАЦІЇ

Пономарьов В.О. Технологія утилізації розчинів на основі концентрованої нітратної кислоти. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2014.

Дисертація присвячена розробкам технологій утилізації розчинів концентрованої нітратної кислоти і оксидів азоту, що містять інгібітори корозії.

На основі термодинамічних і кінетичних розрахунків обґрунтовано доцільність вилучення HF, I₂ і NO₂ методом віддувки повітрям розчинів HNO₃-N₂O₄-H₂O-HF-H₃PO₄ і HNO₃-N₂O₄-H₂O-I₂-HIO₃, термічного розкладання HNO₃, відновлення оксиду азоту (IV) карбамідом і вуглеамонійними солями, поглинання HF і I₂ і нейтралізації H₃PO₄, HIO₃ кальційвмісними сполуками. Розраховано константи рівноваг хімічних реакцій та визначено лімітуючі стадії процесів термічного розкладання HNO₃, відновлення оксиду азоту (IV), поглинання HF і I₂. Установлено залежності виділення HF і I₂ з розчинів нітратної кислоти і оксидів азоту, що містять інгібітори корозії, від складу, температури і часу віддувки повітрям, ступеня поглинання HF кальційвмісними сполуками від температури і часу.

Досліджено вплив гідродинамічних і технологічних параметрів на процеси вилучення HF і I₂ з багатокомпонентних систем, на ефективність роботи реактора відновлення оксиду азоту (IV) карбамідом і вуглеамонійними солями на процес поглинання і нейтралізації фтористого водню водними суспензіями кальційвмісними сполуками. Визначено умови термічного

розкладання розчинів HNO_3 масовою концентрацією 10–40 %. На основі наукових досліджень розроблено та запропоновано технології утилізації некондиційних розчинів на основі концентрованої нітратної кислоти і оксидів азоту, що містять інгібітори корозії. Розроблено принципові технологічні схеми, видано рекомендації щодо основного обладнання і конструкційних матеріалів, гідродинамічних та технологічних параметрів процесів. Розроблено вихідні дані для проектування і виконано техніко-економічного обґрунтування створення технології.

Ключові слова: переробка, утилізація, знешкодження, технологія, нітратна кислота, фтористий водень, йод, розчин.

Пономарев В.А. Технология утилизации растворов на основе концентрированной нитратной кислоты. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2014.

Диссертация посвящена разработкам технологий утилизации растворов концентрированной нитратной кислоты и оксидов азота, содержащих ингибиторы коррозии. На основе термодинамических и кинетических расчетов обоснована целесообразность извлечения HF , I_2 и NO_2 методом продувки воздухом растворов $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-HF-H}_3\text{PO}_4$ и $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-I}_2\text{-HIO}_3$, термического разложения HNO_3 , восстановление оксида азота (IV) карбамидом и углеаммонийными солями, поглощения HF , I_2 и нейтрализации H_3PO_4 , HIO_3 кальций содержащими соединениями. Рассчитаны константы равновесий химических реакций и определены лимитирующие стадии процессов термического разложения HNO_3 , восстановления оксида азота (IV), поглощения HF и I_2 . Установлено, что при 523–573 К происходит полное разложение нитратной кислоты до оксидов азота, кислорода и воды, степень диссоциации N_2O_4 составляет 99,99 %, а степень разложения NO_2 достигает 6–12 %. Теоретическими исследованиями показана возможность полного восстановления оксида азота (IV) карбамидом и углеаммонийными солями при 298–573 К до CO_2 , N_2 и H_2O .

Установлено зависимости выделения HF и I_2 из растворов HNO_3 и оксидов азота, содержащих ингибиторы коррозии, от состава, температуры и времени продувки воздухом. Определены условия, необходимые для полного извлечения HF и I_2 из многокомпонентных растворов.

Изучено влияние составов жидких фаз на составы газовых фаз в водных растворах нитратной кислоты и оксидов азота, содержащих ингибиторы коррозии. Определены условия полного восстановления оксида азота (IV) карбамидом и углеаммонийными солями и выведены уравнения для расчета степени восстановления оксида азота (IV) и определения времени, для его полного восстановления при рациональных параметрах процесса.

Установлена зависимость степени поглощения HF кальцийсодержащими соединениями от температуры и времени процесса и найдены рациональные условия полного поглощения фтористого водорода. Исследовано влияние гидродинамических и технологических параметров на процессы извлечения HF

и I_2 из многокомпонентных растворов и определены рациональные условия, позволяющие полностью удалять фтористый водород и молекулярный йод методом продувки воздухом.

Определено влияние гидродинамических и технологических параметров на эффективность работы реактора восстановления оксида азота (IV) карбамидом и углеаммонийными солями и показано, что полное восстановление оксида азота (IV) происходит при рациональной линейной скорости газов 0,15–0,30 м/с, плотности орошения 14000–18000 кг/(м²·ч) и температуре 293–333 К. Установлены рациональные гидродинамические и технологические параметры процесса полного поглощения и нейтрализации фтористого водорода водными суспензиями кальцийсодержащих реагентов.

Определены условия термического разложения водных растворов HNO_3 массовой концентрацией 10–40 % и показано, что реакция протекает по уравнению второго порядка, а энергия активации понижается с увеличением концентрации HNO_3 . На основе теоретических и экспериментальных исследований разработаны и предложены технологии переработки и утилизации некондиционных растворов на основе концентрированной нитратной кислоты и оксидов азота, содержащих ингибиторы коррозии. Разработаны принципиальные технологические схемы, выданы рекомендации по основному оборудованию и конструкционным материалам, гидродинамическим и технологическим параметрам процессов. Проведены расчеты материальных и тепловых балансов потоков технологических схем, разработаны исходные данные для проектирования и выполнены технико-экономические обоснования создания технических процессов. Рассчитаны экономические и экологические эффекты внедрения схем переработки некондиционных растворов на основе концентрированной нитратной кислоты и выполнен рабочий проект опытно-промышленной установки производительностью 2 т/ч.

Ключевые слова: переработка, утилизация, обезвреживание, технология, нитратная кислота, фтористый водород, йод, раствор

Ponomarev V.A. Disposal technology for solutions on the basis of strong nitrate acid. – On rights of manuscript.

The dissertation for scientific degree of candidate of engineering sciences in the specialty 05.17.01 – technology of inorganic substances. – National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Kharkiv, 2014.

The dissertation is dedicated to development of technologies of processing and elimination of concentrated nitrate acid and nitrogen oxides solutions containing corrosion inhibitors at the places of their storage with application of a mobile unit.

On the basis of thermodynamic and kinetic calculations, practicability of HF, I_2 , and NO_2 extraction by the method of HNO_3 - N_2O_4 - H_2O -HF- H_3PO_4 and HNO_3 - N_2O_4 - H_2O - I_2 - HIO_3 solutions aeration, thermal decomposition of HNO_3 , reduction of nitric oxide (IV) by urea and ammonium carbonates, absorption of HF and I_2 and neutralization of H_3PO_4 and HIO_3 by calciferous compounds was substantiated. Chemical reaction equilibrium constants were calculated and rate limiting stages of thermal decomposition of HNO_3 , reduction of nitric oxide (IV), and of absorption of HF and I_2 were defined, extraction of HF and I_2 from solutions of nitrate acid and

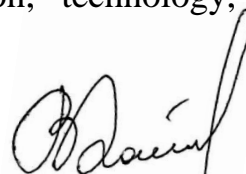
nitrogen oxides containing corrosion inhibitors on the composition, temperature and the period of aeration was established.

The conditions of complete reduction of nitric oxide (IV) by urea and ammonium carbonates were defined. The dependence of the degree of HF absorption by calciferous compounds on the temperature.

The influence of hydrodynamic and technological parameters on the processes of HF and I₂ extraction from multi-component systems was studied, and optimal conditions enabling completely elimination of hydrogen fluoride and molecular iodine by the method of aeration were defined. The optimal hydrodynamic and technological parameters of the process of the complete absorption and neutralization of hydrogen fluoride by aqueous suspensions of calciferous reagents were defined.

The conditions of the thermal decomposition of HNO₃ aqueous solutions with mass concentration of 10–40 % were defined. On the basis of the found scientific provisions and objective laws, the new unique technologies of processing and elimination of the off-spec systems based on the concentrated nitrate acid and nitric oxides containing corrosion inhibitors were developed and offered. The principal process diagrams were developed. The recommendations regarding the major equipment and construction materials, hydrodynamic and technological parameters of processes were issued. The basic design data were developed. The feasibility study for creation of the technological processes was conducted.

Key words: conversion, utilization, deactivation, technology, nitrate acid, hydrogen fluoride, iodine, solution



Відповідальний за випуск
д.т.н., проф. кафедри технології кераміки,
вогнетривів, скла та емалей НТУ “ХПІ”
Пітак Я.М.

Підписано до друку 23.04.2014 р. Формат 60×90 1/16.
Папір офсетн. Друк – ризографія. Гарнітура Times New Roman.
Умовн. друк. арк. 0,9. Наклад 100 прим. Замовлення № 154

Надруковано у копії-центрі «МОДЕЛІСТ» ФО-П Миронов М.В.
Свідоцтво ВО4 № 022953 від 31.03.1994 р.
61002, м. Харків, вул. Червонопрапорна, 3 літер Б-1
