

**Список літератури:** 1. Смит Р., Клемеш І., Товажнянський Л.Л. и др. Основы интеграции тепловых процессов. – Харків: Видавничий центр НТУ „ХПР”, 2000. – 457 с. 2. Коршак В.В. Технология пластических масс. – М.: Химия, 1985. – 287 с.: ил., табл. 3. Александров Н.А. Справочное руководство по эпоксидным смолам: [Уч.-справоч. пос.] / Александров Н.А. – М.: Энергия, 1973. – 415 с. 4. Гурман И.М., Кузнецова И.Б., Акутин М.С. Эпоксидные полимеры. – М.: Химия, 1969. – 489 с. 5. Сорокин М.Ф., Шодэ Л.Г., Кочнова З.А. Химия и технология пленкообразующих веществ. – М.: Химия, 1984 – 358 с.

*Поступила в редколлегию 10.04.08*

УДК 661.56

**А.И. БУКАТЕНКО**, канд. техн. наук,  
**В.И. ТОШИНСКИЙ**, док. техн. наук, **Т.И. ПЕЧЕНКО**, канд. техн. наук,  
**М.О. ФАРИГА**, НТУ «ХПИ»

## **ОСОБЕННОСТИ ОТБЕЛОЧНЫХ КОЛОНН КАК ОБЪЕКТОВ РЕГУЛИРОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ТЕПЛОТЫ НИТРОЗНЫХ ГАЗОВ**

У статті приводяться результати досліджень в діапазоні температур 313 – 333 К імовірні теплові режими процесу відбілювання азотної кислоти від розчинених в ній оксидів азоту нітрозним газом, відбираємим після підігрівача аміачно-повітряної суміші та витратні коефіцієнти теплоносіїв на ці режими.

In article results of researches in the range of temperatures 313 - 333 To possible thermal modes of process of bleaching of nitric acid from dissolved in it oxides nitrogen azotic gases selected after a heater of an ammiachno-air mix, and account factors of heat-carriers on these modes are resulted.

Для выделения оксидов азота из растворов азотной кислоты производят разгонку растворов путем ректификации. Ректификацию осуществляют в отбелочных колоннах. В результате разгонки получается свободная от оксидов азота азотная кислота и газообразный диоксид азота.

Скорость процесса выделения оксидов азота из растворов азотной кислоты очень велика и определяется, в основном, скоростью теплообмена.

**Постановка проблемы.** Эксплуатируемые в настоящее время отбелочные колонны энергоемки и имеют низкую производительность. Совершенст-

ование процесса ректификации ведется в настоящее время несколькими путями. Основные из них – оптимальное управление существующими отбелочными колоннами и разработка новых энергосберегающих технологических схем.

**Анализ последних исследований и публикаций.** Из перспективных способов процесса отбеливания представляет интерес ректификации с воздухом или инертным газом. Однако, такой метод отбеливания требует дополнительного расхода электроэнергии на компримирование воздуха, наличия установки для осушки воздуха или инерта. Кроме того, концентрация отходящих из отбелочной колонны паров разбавляется большим количеством воздуха или инерта и дальнейшее использование этих паров малоэффективно.

По данным работы [1] использование нагретого воздуха в процессе отбеливания с температурой выше 403 К приводит к значительной коррозии кубовой части колонны.

Более перспективным способом процесса отбеливания азотной кислоты является отдувка оксидов азота из их растворов в азотной кислоте нитрозным газом, отбираемым после подогревателя аммиачно-воздушной смеси при температуре 493 К. В результате такого отбеливания снижается расход энергии, температура в колонне, термическое разложение азотной кислоты [2]. Такой способ отбеливания дает возможность использовать пар низких параметров в качестве дополнительного источника тепла.

При этих условиях в колонне по условиям тепло- и массообмена в процессе отбеливания неконцентрированной азотной кислоты, содержащей до 4 масс. % оксидов азота, достаточно 8 тарелок, так как построение равновесных и рабочих линий процесса по суммарному содержанию оксидов азота в паре и жидкости показывает, что для их отдувки достаточно 4-х теоретических ступеней контакта фаз, а эффективность ступени по теплообмену составляет в пределах 0,8 – 0,9. Азотная кислота не насыщается монооксидом азота, а объемная доля оксидов азота в отходящих из отбелочной колонны газах увеличивается.

**Математическая модель.** Возможные температурные режимы отбелочной колонны при использовании теплоты нитрозных газов определяются из уравнения теплового баланса колонны, которое в общем виде имеет вид:

$$Q_0 + Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5 + Q_6 + Q_7 + Q_8 + Q_9 + Q_{10},$$

где  $Q_0$  – подвод теплоты в колонну с греющим паром;  $Q_1$  – приход теплоты с отбеливаемым раствором;  $Q_2$  – приход теплоты с нитрозным газом;  $Q_3$  – теплота окисления в нитрозном газе монооксида азота в диоксид азота;  $Q_4$  – теплота выделения оксидов азота из раствора;  $Q_5$  – теплота диссоциации тетраоксида азота;  $Q_6$  – теплота, уносимая отходящим из колонны нитрозным газом;  $Q_7$  – теплота испарения оксидов азота, азотной кислоты и воды;  $Q_8$  – теплота, уносимая отходящим из колонны парами оксидов азота, азотной кислоты и воды;  $Q_9$  – теплота уносимая отходящей кубовой жидкостью;  $Q_{10}$  – потери теплоты в окружающую среду.

Значения величин  $Q_1, Q_2, Q_6, Q_8$  и  $Q_9$  определяются через производительность колонны, расход нитрозного газа и среднюю теплоемкость компонентов.  $Q_5$  – как величина равная степени диссоциации тетраоксида азота.

Теплота окисления  $NO$  в  $NO_2$  может быть определена по уравнению:

$$Q_3 = \frac{V_{NO}}{22,4} \cdot a \cdot 61803,$$

где  $V_{NO}$  – количество  $NO$  в нитрозном газе, подаваемом на отбеливание;  $a$  – степень окисления  $NO$  в  $NO_2$ ; 61803 – количество теплоты, выделяемое при окислении одной киломоли  $NO$  в  $NO_2$ .

Степень окисления  $NO$  в  $NO_2$  можно определить по известной монокрамме Каржавина через произведение  $A$  [3]:

$$A = K \cdot a^2 \cdot p^2 \cdot t,$$

где  $K$  – константа скорости окисления  $NO$  кислородом, соответствующая объемным концентрациям в % и времени в сек;  $a$  – половина объемной концентрации оксидов азота в нитрозном газе, поступающем на отдувку;  $p$  – давление в отбелочной колонне;  $t$  – время пребывания нитрозного газа в колонне, которое определяется по уравнению:

$$t = \frac{0,785 \cdot d^2 \cdot h}{Q},$$

где  $d$  – диаметр отбелочной колонны;  $h$  – высота колонны;  $Q$  – секундный расход нитрозного газа, подаваемого на отбеливание.

Теплота выделения оксидов азота из отбеливаемого раствора определяется по уравнению:

$$Q_4 = (m_{HNO_3} + m_{N_2O_4} + m_{NO_2}) \cdot C_1,$$

где  $m_{HNO_3}$  – количество отбеливаемой азотной кислоты в пересчете на 98 %-ную;  $C_1$  – теплота выделения оксидов азота из азотной кислоты массовой доли 98 %, равная теплоте их растворения в этой кислоте.

Теплота испарения оксидов азота, азотной кислоты и воды в процессе отбеливания определяется выражением:

$$Q_7 = m_{NO_x} \cdot C_{NO_x} + m_{HNO_3} \cdot C_{HNO_3} + m_{H_2O} \cdot C_{H_2O},$$

где  $m_{NO_x}$  – количество оксидов азота, которое необходимо отогнать в процессе отбеливания;  $m_{HNO_3}$  и  $m_{H_2O}$  – количество азотной кислоты и воды, которое будет испаряться в процессе отбеливания.

Нитрозный газ, согласно уравнения Либинзона и Пашквера [4], может отогнать при атмосферном давлении следующее количество оксидов азота, азотной кислоты и воды:

$$m = 0,04468 \cdot \frac{P_A \cdot M_A \cdot V_{НГ} \cdot j}{101,3 - P_A},$$

где  $m$  – количество отгоняемого компонента, кг;  $P_A$  – парциальное давление отгоняемого компонента при соответствующей температуре, кПа;  $M_A$  – молекулярный вес отгоняемого компонента, г;  $V_{НГ}$  – объем нитрозного газа, подаваемого на отдувку при нормальных условиях;  $j$  – коэффициент насы-

щения, равный 0,65 – 0,98 [4].

Во многих литературных источниках имеются данные по парциальным давлениям паров оксидов азота, азотной кислоты и воды для растворов, содержащих различное количество оксидов азота в азотной кислоте концентрацией свыше 60%. Однако, в некоторых технологических схемах производства неконцентрированной азотной кислоты, в процессе охлаждения нитрозных газов, получаемых в контактных аппаратах окисления аммиака, образуется азотная кислота массовой доли 20 %, содержащая до 4 масс. % оксидов азота. Эта кислота, после ее отбеливания, также широко используется в различных производствах. Данные о парциальных давлениях паров над такой кислотой в литературе отсутствуют.

Нами были получены зависимости общего давления паров оксидов азота, азотной кислоты и воды над азотной кислотой массовой доли 20 % в зависимости от содержания в ней оксидов азота в пределах от 0,5 до 5,0 масс. % и интервале температур 303 – 333 К, которые имеют вид:

при 303 К

$$P = 0,1547 \cdot C_{NO_x}^3 - 2,3574 \cdot C_{NO_x}^2 + 18,495 \cdot C_{NO_x} + 22,645,$$

при 313 К

$$P = 0,4359 \cdot C_{NO_x}^3 - 563552 \cdot C_{NO_x}^2 + 286485 \cdot C_{NO_x} + 28,567,$$

при 323 К

$$P = 0,2638 \cdot C_{NO_x}^3 - 3,9122 \cdot C_{NO_x}^2 + 25,274 \cdot C_{NO_x} + 50,233,$$

при 333 К

$$P = -0,2123 \cdot C_{NO_x}^4 - 2,624 \cdot C_{NO_x}^3 - 12,256 \cdot C_{NO_x}^2 + 35,541 \cdot C_{NO_x} + 72,028$$

где  $P$  – общее давление паров  $NO_x$ ,  $HNO_3$  и  $H_2O$ , кПа;  $C_{NO_x}$  – концентрация оксидов азота в азотной кислоте, масс. %.

В работе [5] было установлено, что растворы оксидов азота в азотной кислоте практически подчиняется идеальным растворам. Отклонение от неидеальности при атмосферном давлении не превышает для оксидов азота – один процент, а для азотной кислоты минус 2 %. Таким образом, парциальные давления отгоняемых компонентов, с достаточной для технических целей точностью, можно определить по закону Рауля.

**Вывод.** Исследования по вышеизложенной методике показали, что оптимальной температурой процесса отбеливания неконцентрированной азотной кислоты, является температура 323 К. Повышение температуры отбеливания азотной кислоты концентрацией 20 масс. % и содержащей около 4 масс. % оксидов азота на 10 градусов, при одной и той же производительности колонны и одинаковом расходе нитрозного газа, приводит к увеличению расхода греющего пара давлением 0,16 МПа на 3 кг/т отбеливаемой кислоты.

Оптимальным расходом нитрозного газа для отбеливания вышеуказанной азотной кислоты при температуре 323 К является расход  $25 \text{ м}^3/\text{т } \text{HNO}_3$ . Дальнейшее его увеличение, например до  $30 \text{ м}^3/\text{т } \text{HNO}_3$ , незначительно (с 70,6 до 69,4 кг/т) снижает расход греющего пара, но существенно (на около 4 масс. %) снижает объемную долю оксидов азота в парогазовом составе на выходе из отбелочной колонны.

В процессе отбеливания азотной кислоты концентрацией 20 масс. % с содержанием в ней растворенных оксидов азота около 4 масс. % при температуре 323 К нитрозный газ не обогащается парами воды и азотной кислоты, так как парциальные давления паров этих компонентов в отходящем из отбелочной колонны парогазовом составе, в основном, определяются их содержанием в нитрозном газе.

При отбеливании азотной кислоты концентрацией 60 % с содержанием в ней растворенных оксидов до 2 масс. % оптимальным расходом нитрозного газа является расход  $20 \text{ м}^3/\text{т } \text{HNO}_3$ . При таком расходе и времени пребывания в колонне 364 сек степень окисления  $\text{NO}$  в  $\text{NO}_2$  составляет свыше 70 %. Однако, от общего количества нитрозного газа, поступающего в абсорбционную колонну, она не превышает одного процента.

За счет реакции окисления  $\text{NO}$  в  $\text{NO}_2$  в процессе отбеливания, концентрация растворенных оксидов азота в азотной кислоте увеличивается от 1,2 до 1,0 масс. %. Это обстоятельство необходимо учитывать при расчетах процесса отбеливания, азотной кислоты нитрозным газом, отбираемым после подогревателя аммиачно-воздушной смеси.

**Список литературы:** 1. Производство азотной кислоты в агрегатах большой единичной мощности / Под ред. Олевского В.М. – М.: Химия, 1985. 2. Тошинський В.І., Букатенко О.І., Печенко Т.І., Акшай А.В. Неконцентрована азотна кислота. Використання теплоти нітрозних газів для вибілювання // Хім. пром. України. 2004, № 4. – С. 44 – 46. 3. Атрощенко В.И., Каргин Н.И. Технология азотной кислоты. – М.: Химия, 1970. 4. Суйрде Э.К., Теаро Э.Н., Миккал В.Я. Дистилляция. – Л.:

Химия, 1971. 5. Ефримов В.Г., Атрощенко В.И., Букаченко А.И. О равновесии между жидкостью и паром растворов окислов азота в концентрированной азотной кислоте под давлением // Хим. пром. 1982, № 7. – С. 410 – 412.

*Поступила в редколлегию 12.04.08*

УДК 631.879.32; 631.895

**М.Г. ЗІНЧЕНКО**, канд. техн. наук, **О.А. ТИНДА**, НТУ «ХПІ», Харків

## **ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ НОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ УТИЛІЗАЦІЇ ТВЕРДИХ ПОБУТОВИХ ВІДХОДІВ У ПРОЕКТАХ СПІЛЬНОГО ВПРОВАДЖЕННЯ В РАМКАХ КІОТСЬКОГО ПРОТОКОЛУ**

Наведено оцінку перспективи використання нових технологій утилізації ТПВ та ОСВ за спеціально розробленими методиками, які в кінцевому підсумку дають комплексні органо-мінеральні добрива (суміші), які застосовуються в сільському й лісовому господарстві. Показана екологічна й економічна ефективність запропонованої технології в умовах участі України в Кіотському протоколі.

In the article perspectivity and economic appeal of participation of Ukraine in projects of sustainable development (SD) of technologies of reduction of exhausts of hotbed gases within the limits of the Kyoto protocol is shown. The new technology of processing of solid household waste in organic and mineral fertilizer is described which will burn is described to be used in SD-projects.

Супутнім продуктом життєдіяльності людини є побутові та промислові відходи, кількість яких з кожним роком зростає. Вже зараз скупчення відходів становить реальну загрозу навколишньому середовищу. Однією з ознак екологічної кризи є накопичення в атмосфері парникових газів (ПГ), яке приводить до зміни клімату на планеті. Щоб попередити глобальне потепління, необхідно зменшити викиди ПГ від всіх джерел їх утворення.

За ступенем впливу на клімат метан є другим з парникових газів. Одне з джерел метану – звалище твердих відходів, де він утворюється в результаті розкладання органічної речовини в анаеробних умовах. Звалищний газ містить приблизно 50 % диоксиду вуглецю та 50 % метану. Парниковий ефект від  $\text{CH}_4$  у 21 раз вищий, ніж від  $\text{CO}_2$ . Метан відносно швидко розкладається в атмосфері (~ 11 років), а  $\text{CO}_2$  в той же час існує до 120 років. [1]. Вочевидь, що заходи, спрямовані на зниження викидів метану, забезпечать швидкі та вагомі результати у боротьбі з парниковим ефектом.