



**УДК 661.56**

**В.А. ПОНОМАРЕВ, инженер**

ЧАО «Северодонецкий ОРГХИМ», г. Северодонецк

**Г.И. ГРИНЬ, докт. техн. наук, профессор, проректор**

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт» (НТУ «ХПИ»), г. Харьков

**Н.В. КОШОВЕЦ, канд. техн. наук, председатель правления**

ЧАО «Северодонецкий ОРГХИМ», г. Северодонецк

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ И УТИЛИЗАЦИИ СИСТЕМ $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}\text{-HF-H}_3\text{PO}_4$

Исследованы отдельные стадии процесса утилизации системы на основе концентрированной азотной кислоты. Изучены процессы извлечения фтористого водорода из системы  $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}\text{-HF-H}_3\text{PO}_4$ , его нейтрализации и восстановления образующихся при этом оксидов азота. По результатам исследований были получены математические модели, адекватно описывающие влияние технологических параметров [температуры, времени процесса, типов восстанавливающих и нейтрализующих агентов и т.д.] на степень выделения фтористого водорода на каждой из стадий.

**Ключевые слова:** азотная кислота, фтористый водород, оксид азота (IV), утилизация.

При утилизации некондиционных окислителей на основе растворов концентрированной азотной кислоты и оксидов азота в качестве ингибиторов коррозии непростую задачу представляет извлечение входящих в их состав фтористого водорода и ортофосфорной кислоты.

Фтористый водород имеет самую низкую температуру кипения (при атмосферном давлении она составляет 292,54 К) по сравнению с другими компонентами, входящими в систему  $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}\text{-HF-H}_3\text{PO}_4$ . Следовательно, его извлечение путем испарения возможно при определенных условиях, способствующих

разрушению комплексов и гидратов. Однако вследствие близости температур кипения фтористого водорода и оксида азота (IV), у которого этот параметр равен 294,5 К, паровая фаза будет насыщена HF и  $\text{N}_2\text{O}_4$ , разделение которых весьма затруднительно.

Установлено, что фтористый водород проще всего выделить из системы путем испарения с подачей воздуха и последующим поглощением HF соединениями алюминия или кальция. Для осуществления указанных процессов необходимы данные о кинетике выделения HF с помощью воздуха из растворов  $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}\text{-HF-H}_3\text{PO}_4$ .

и о составе газовой фазы над этими растворами. Кинетике выделения фтористого водорода из водных растворов азотной кислоты и оксидов азота методом испарения посвящена работа [1]. Для разработки процесса ректификации систем на основе концентрированной азотной кислоты с целью их регенерации большое значение имеет зависимость степени выделения HF от состава и времени испарения при температурах кипения под атмосферным давлением (эта зависимость рассмотрена в работах [2, 3, 4–9]). Кроме того, очень важны данные по упругости паров над разбавленными растворами  $\text{HNO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O-HF}$  [10] и фазовому равновесию жидкость – пар  $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-HF-H}_3\text{PO}_4$  [11, 12]. В работах [10–12] показано, что изменение концентрации компонентов в парах определяется их содержанием в жидкой фазе. Установлено [11, 12], что в результате образования гидратов и комплексных соединений в жидкой фазе концентрации компонентов, входящих в многокомпонентную систему  $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-HF-H}_3\text{PO}_4$ , в паровой фазе изменяются в зависимости от состава жидкости.

В технологической стадии выделения HF методом продувки воздухом большую роль играют линейная скорость газа, плотность орошения, температура и число единиц переноса. В процессе продувки водных растворов азотной кислоты и оксидов азота, содержащих фтористый водород и ортофосфорную кислоту, газовая фаза будет насыщаться  $\text{HNO}_3$ , HF и оксидом азота (IV). Перед связыванием фтористого водорода в безвредные соли алюминия или кальция необходимо предварительно разложить оксид азота (IV), т.е. восстановить его до молекулярного азота, диоксида углерода и воды, что целесообразно проводить с помощью солей аммония и карбамида [13]. Для реализации процесса восстановления оксида азота (IV) углеаммонийными солями или карбамидом существенное значение имеют линейная скорость газов, плотность орошения, температура и число тарелок.

Следует отметить, что в газах, поступающих на восстановление карбамидом оксида азота (IV), концентрация паров азотной кислоты должна быть минимальной – во избежание образования кристаллов мало растворимого в воде нитрата мочевины  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{HNO}_3$ , который при нагревании разлагается со взрывом [1].

При ликвидации систем на основе концентрированной азотной кислоты более надежным и перспективным способом извлечения HF является его связывание в труднорастворимые фториды алюминия или кальция. В результате исследований взаимодействия азотокислых солей алюминия и кальция с фтористым водородом и ортофосфорной кислотой в водных растворах азотной кислоты и оксидов азота определены [15, 16]

технологические параметры процесса, обеспечивающие полное выделение HF. Полученные данные нашли отражение при выяснении закономерностей многокомпонентной системы в широком интервале концентраций компонентов, температур, линейных скоростей газа и плотностей орошения и позволили определить условия для полного выделения HF и связывания его в безвредное вещество  $\text{CaF}_2$ .

Важное место для создания и осуществления процесса ликвидации систем на основе концентрированной  $\text{HNO}_3$  занимают данные по кинетике разложения азотной кислоты, которая остается после выделения фтористого водорода и оксида азота (IV). В работах [17–21] изучена кинетика разложения азотной кислоты (с массовой концентрацией от 40 до 100 %) в жидкой и паровой фазах при температуре от 333 до 473 К, установлены порядок реакции, зависимость скорости распада от температуры и концентрации, рассчитана энергия активации и предложен механизм процесса.

#### Процесс выделения HF из растворов $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-HF-H}_3\text{PO}_4$ с помощью воздуха

С помощью установки, принципиальная схема которой представлена на рис. 1, исследовались растворы, содержащие от 0 до 25 %  $\text{N}_2\text{O}_4$ ; от 0,5 до 1,0 % HF; от 0 до 1,3 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Исходная массовая концентрация  $\text{HNO}_3$  составляла от 90 до 98 %.

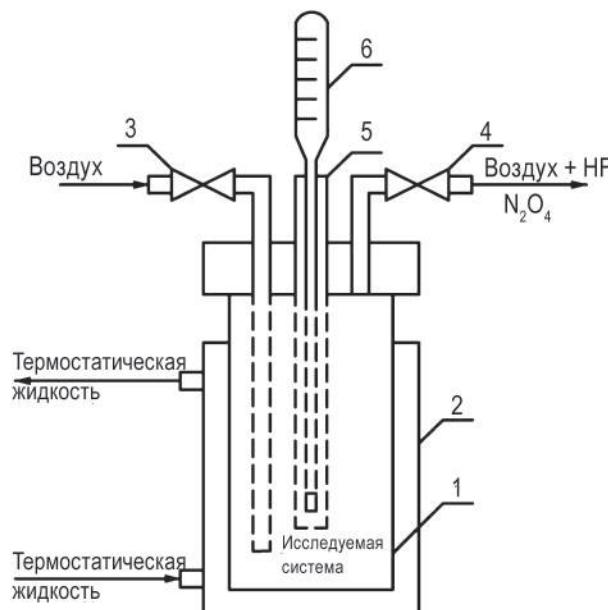


Рисунок 1 – Принципиальная схема установки для исследования процесса выделения HF из растворов  $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-HF-H}_3\text{PO}_4$ :

- 1 – сосуд с исследуемым раствором; 2 – емкость с терmostатирующей жидкостью; 3, 4 – вентили;
- 5 – термокарман; 6 – термометр



Процесс выделения HF из растворов  $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}\text{-HF-H}_3\text{PO}_4$  с помощью воздуха осуществляли следующим образом: в сосуд 1 заливали около  $2\cdot10^{-4}$  м<sup>3</sup> исследуемого раствора  $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}\text{-HF-H}_3\text{PO}_4$  и в емкость 2 подавали термостатирующую жидкость. При достижении заданной температуры, которую фиксировали термометром 6, помещенным в термокарман 5, открывали вентили 3 и 4. Предварительно осушенный воздух поступал через вентиль 3 под слой исследуемого раствора. Отходящий из сосуда 1 газ сбрасывали в атмосферу. Расход воздуха поддерживали таким, чтобы линейная скорость газов в свободном объеме сосуда 1 составляла от 0,2 до 0,4 м/с. Продувку исследуемого раствора проводили в течение заданного времени. После прекращения подачи воздуха исследуемый раствор охлаждали до комнатной температуры и анализировали.

Зависимость степени выделения фтористого водорода из растворов  $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}\text{-HF-H}_3\text{PO}_4$  от температуры, концентрации азотной кислоты и времени продувки воздухом при массовом содержании  $\text{HNO}_3$  от 90 до 98 % и температуре от 303 до 313 К можно выразить уравнениями

- при отсутствии  $\text{N}_2\text{O}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$

$$\alpha = 4,677 \cdot 10^{-16} \cdot T^{3,7589} \cdot C_{\text{HNO}_3}^{3,6243} \cdot \tau^{0,6684}, \quad (1)$$

- при массовом содержании  $\text{N}_2\text{O}_4$  – 25 % и отсутствии  $\text{H}_3\text{PO}_4$

$$\alpha = 7,52 \cdot 10^{-15} \cdot T^{3,2979} \cdot C_{\text{HNO}_3}^{3,6243} \cdot \tau^{0,6684}, \quad (2)$$

- при массовом содержании  $\text{N}_2\text{O}_4$  – 25 %,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – 1,3 %

$$\alpha = 1,815 \cdot 10^{-13} \cdot T^{2,773} \cdot C_{\text{HNO}_3}^{3,6243} \cdot \tau^{0,6684}, \quad (3)$$

где  $\alpha$  – степень выделения HF, %;

$T$  – температура, К;

$C_{\text{HNO}_3}$  – начальная массовая концентрация  $\text{HNO}_3$ , %;

$\tau$  – время, мин.

Таким образом, экспериментально установлена зависимость степени выделения фтористого водорода из водного раствора азотной кислоты и оксидов азота, содержащего  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и HF, от состава раствора, температуры и времени продувки воздухом, а также выведены эмпирические уравнения.

#### Процесс восстановления оксида азота

Процесс восстановления оксида азота (IV) проводили на установке, принципиальная схема которой представлена на рис. 2, следующим образом: в испаритель 1, снабженный рубашкой для обогрева термостатирующей жидкостью, заливали жидкий оксид азота (IV); затем в реактор 2, снабженный аналогичной рубашкой для обогрева, заливали водные растворы углеаммонийных солей или карбамида; после этого в абсорбер 3 подавали на орошение серную кислоту (для поглощения аммиака).

При достижении в испарителе 1 и реакторе 2 заданных температур в испаритель под слой жидкого оксида азота (IV) подавали воздух, который вместе с этими оксидами направляли в реактор под слой раствора углеаммонийных солей или карбамида. Концентрация оксидов азота (IV) в воздухе регулировалась температурой термостатирующей жидкости, подаваемой в рубашку испарителя, и расходом воздуха. Через определенное время прекращали подачу воздуха в испаритель и, соответственно, оксида азота (IV) – в реактор. Аппараты охлаждали до комнатной температуры, после чего анализировали растворы углеаммонийных солей или карбамида. Исследования проводили при массовом содержании оксида азота (IV) в воздухе от 10 до 30 %,

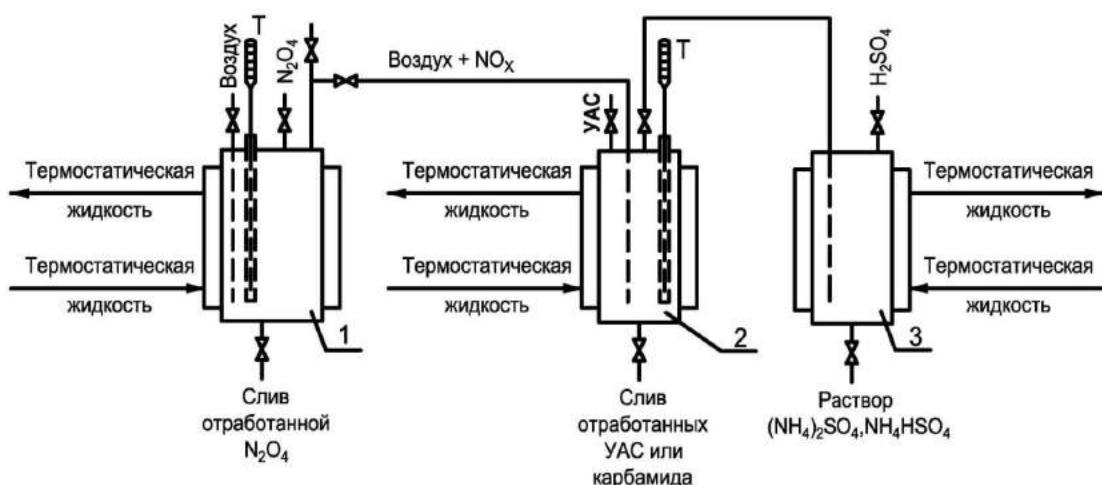


Рисунок 2 – Принципиальная схема установки для исследования процесса восстановления оксида азота (IV):  
1 – испаритель; 2 – реактор; 3 – абсорбер

температуре от 293 до 373 К и массовых концентрациях солей – от 35 до 55 %.

Полученные экспериментальные данные показали, что степень восстановления оксида азота (IV) прямо пропорциональна времени протекания процесса, температуре и в значительной мере зависит от используемого реагента.

Зависимость степени восстановления  $\text{NO}_2(\text{N}_2\text{O}_4)$  от температуры и времени процесса взаимодействия реагентов можно выразить уравнениями:

- при восстановлении бикарбонатом аммония

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

- при восстановлении карбонатом аммония

$$\alpha = 9,1 \cdot 10^{-12} \cdot T^{5,01} \cdot \tau^{6,07}, \quad (5)$$

- при восстановлении карбамидом

$$\alpha = 8,29 \cdot 10^{-12} \cdot T^{5,05} \cdot \tau^{0,63}, \quad (6)$$

где  $\alpha$  – степень восстановления оксида азота (IV), %;

$T$  – температура, К;

$\tau$  – время процесса взаимодействия реагентов, мин.

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

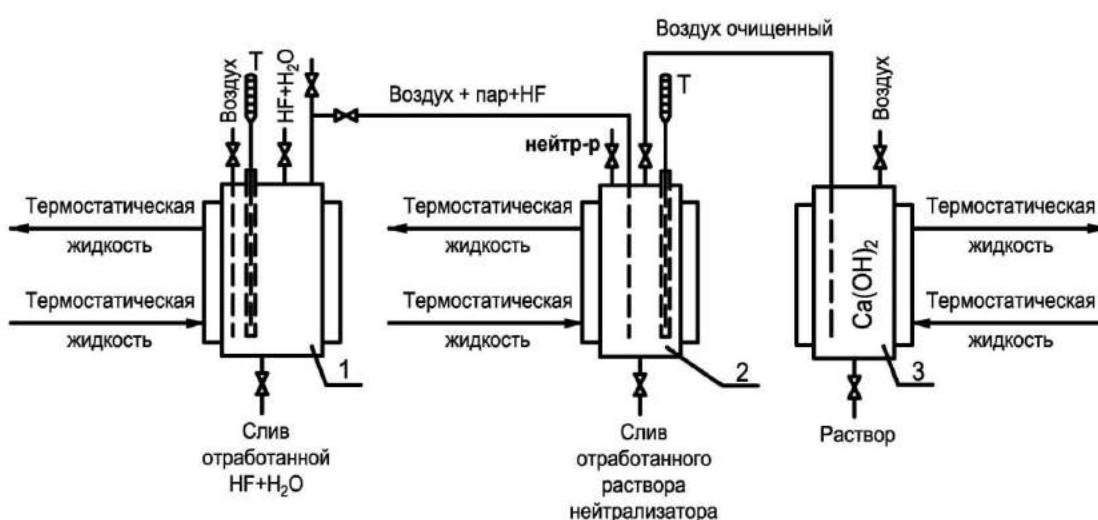
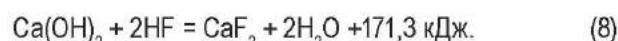
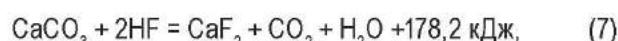
**Процесс взаимодействия фтористого водорода с водными суспензиями карбоната и гидроксида кальция**

Процесс взаимодействия фтористого водорода с водными суспензиями карбоната и гидроксида кальция осу-

ществляли на установке, принципиальная схема которой представлена на рис. 3, следующим образом: в испаритель 1 и реактор 2, снабженные рубашками для обогрева, заливали соответственно плавиковую кислоту и водную суспензию карбоната или гидроксида кальция, при этом санитарная емкость 3 была заполнена гидроксидом кальция (для очистки хвостовых газов). Температурные режимы в испарителе 1 и реакторе 2 регулировались с помощью терmostатирующей жидкости, подаваемой в рубашки аппаратов.

При достижении заданных температур в испаритель под слой плавиковой кислоты подавали воздух. Паровоздушная смесь, содержащая HF, поступала в реактор под слой водной суспензии карбоната или гидроксида кальция. Концентрацию HF в паровоздушной смеси регулировали температурой терmostатирующей жидкости, подаваемой в рубашку испарителя, и расходом воздуха. Через заданное время подачу воздуха в испаритель и паровоздушной смеси в реактор, содержащий HF, прекращали. Аппараты охлаждали до комнатной температуры, после чего суспензию анализировали. Исследования проводили при массовом содержании карбоната или гидроксида кальция, равном 20–30 %, температуре от 293 до 373 К и массовой концентрации HF в паровоздушной смеси, равной 3–5 %.

Взаимодействие фтористого водорода с реагентами протекает по уравнениям



**Рисунок 3 – Принципиальная схема установки для исследования процесса взаимодействия фтористого водорода с водными суспензиями карбоната и гидроксида кальция:**

1 – испаритель; 2 – реактор; 3 – санитарная емкость



При исследовании процесса взаимодействия фтористого водорода с водными суспензиями карбоната и гидроксида кальция было установлено, что зависимость степени поглощения HF от температуры и времени процесса абсорбции имеет вид:

- при использовании суспензии  $\text{CaCO}_3$

$$\alpha = 5,14 \cdot 10^{-6} \cdot T^{2,82} \cdot \tau^{0,46}, \quad (9)$$

- при использовании суспензии  $\text{Ca(OH)}_2$

$$\alpha = 1,08 \cdot 10^{-6} \cdot T^{3,11} \cdot \tau^{0,43}, \quad (10)$$

где  $\alpha$  – степень поглощения HF, %;

$T$  – температура, К;

$\tau$  – время процесса, мин.

Таким образом, показано, что время процесса абсорбции и температура прямо пропорциональны степени поглощения фтористого водорода, полная нейтрализация которого может быть достигнута при заданных параметрах. Полученные данные будут использованы при разработке и создании мобильной передвижной установки ликвидации некондиционных продуктов в местах их хранения.

## ВЫВОДЫ

Экспериментально установлена зависимость степени выделения фтористого водорода из водного раствора азотной кислоты и оксидов азота, содержащего  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и HF, от состава раствора, температуры и времени пропускки воздухом, выведены эмпирические уравнения.

Степень восстановления оксида азота (IV) возрастает с увеличением времени взаимодействия реагентов и температуры данного процесса.

При взаимодействии фтористого водорода с водными суспензиями карбоната и гидроксида кальция время процесса абсорбции и температура прямо пропорциональны степени поглощения фтористого водорода, полная нейтрализация которого может быть достигнута при заданных параметрах.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Казаков, В.В. Кинетика выделения фтороводородного из водных растворов азотной кислоты / В.В. Казаков, Г.І. Гринь, В.Г. Созонтов // Хімічна промисловість України. – 1998. – № 1. – С. 51–53.
2. Казаков, В.В. Вплив технологічних параметрів на процес ректифікації водяних розчинів азотної кислоти і оксидів азоту, які містять фтористий водень і ортофосфорну кислоту / В.В. Казаков, І.Г. Кармазін, Г.І. Гринь, В.Г. Созонтов // Хімічна промисловість України. – 1997. – № 6. – С. 9–11.
3. Созонтов, В.И. Исследование процесса ректификации водных растворов азотной кислоты и оксидов азота, содержащих фтористый водород и ортофосфорную кислоту / В.И. Созонтов, Г.И. Гринь, В.В. Казаков, Н.В. Кошовец // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – 2002. – № 17. – С. 22–25.
4. Созонтов, В.Г. Технологічні схеми переробки некондиційних розчинів азотної кислоти та оксидів азоту, які містять фтороводень та ортофосфорну кислоту / В.Г. Созонтов // Хімічна промисловість України. – 1999. – № 3. – С. 10–13.
5. Пат. 72175 України, МКІ 7 C 06 B 47/04, С 01 B 21/38 № 98073603 (UA). Способ переробки окислювача на основі азотної кислоти / Созонтов В.Г., Лобойко О.Я., Гринь Г.І., Кармазін Г.Г., Казаков В.В. та ін.; заявл. 07.07.1998; опубл. 15.02.2005; Бюл. № 2.
6. Казаков, В.В. Переработка фторсодержащих меланжей на основе азотной кислоты в полезные продукты / В.В. Казаков, В.И. Созонтов, В.Н. Бондарев // Зб. тез доповідей Всеукраїнської науково-методичної конференції «Екологія та інженерія. Стан, наслідки, шляхи утворення екологічно чистих технологій». – Дніпрорудзький: ДДТУ, 1996. – С. 63.
7. Исследование процесса получения аммиачной селитры из растворов азотной кислоты и оксидов азота, содержащих ингибиторы коррозии / В.В. Казаков, И.Г. Кармазин, Г.И. Гринь, В.И. Созонтов // Сборник трудов по технической химии. – К., 1997. – С. 449–451.
8. А.с. 315412 СССР, МКИ C01 B 7/14. / Созонтов В.И., Атрощенко В.И., Кутовой В.В., Удовенко А.Г., Смалий Н.И., Шемраев В.Н., Тихомирова Е.Н., Бугун Д.Н. (СССР). – № 3188828/23-26; заявл. 05.01.88; Не публикуется.
9. А.с. 20A. Украина, МКИ C06 B 47/04. / Гринь Г.И., Кармазин И.Г., Казаков В.В., Волохов И.В., Созонтов В.И. – № 97062861; заявл. 17.06.97; Не публикуется.
10. Сахиев, М. Давление паров над растворами системы  $\text{HNO}_3-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{HF}-\text{H}_2\text{O}$  при 40 °C и 60 °C / М. Сахиев, Б.А. Дмитревский, Б.А. Колылев, М.Е. Позин // Технология минеральных удобрений. – Л. : Труды ЛТИ им. Ленсовета, 1974. – Вып. 4. – С. 122–126.
11. Гринь, Г.І. Дослідження складу парової фази над розчинами азотної кислоти та оксидів азоту, які містять фтороводень та ортофосфорну кислоту / Г.І. Гринь, В.В. Казаков, І.Г. Кармазін, В.Г. Созонтов // Хімічна промисловість України. – 1998. – № 1. – С. 45–48.
12. Созонтов, В.И. Исследование фазового равновесия жидкость – пар системы  $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{O}_4-\text{HF}-\text{H}_3\text{PO}_4$  / В.И. Созонтов, Г.И. Гринь, В.В. Казаков, Н.В. Кошовец //

- Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – 2002. – № 16. – С. 59–62.
13. Мельников, Б.П. Производство мочевины / Б.П. Мельников, И.А. Кудрявцева. – М. : Химия, 1965. – 168 с.
  14. Равновесие между жидкостью и паром / Э. Хала, И. Пик, В. Фрид, О. Виллум. – М. : Иллитиздат, 1962. – 440 с.
  15. Казаков, В.В. Взаємодія нітрату алюмінію та фтороводню у водних розчинах азотної кислоти / В.В. Казаков, І.Г. Кармазін, С.О. Саломахіна, В.Г. Созонтов // Хімічна промисловість України. – 1997. – № 6. – С. 5–8.
  16. Созонтов, В.Г. Взаємодія нітрату кальцію та фтороводню у водних розчинах азотної кислоти / В.Г. Созонтов // Хімічна промисловість України. – 1999. – № 6. – С. 25–28.
  17. Robertson, G.D. The kinetics of the thermal decomposition of nitric acid in the liquid phase / G.D. Robertson, D.M. Mason, W.H. Corcoran // J. Chem. Phys. – 1955. – Vol. 59, № 8. – P. 683–690.
  18. Tait, C.W. Kinetics of thermal decomposition of liquid nitric acid / C.W. Tait, J.A. Happe, R.W. Sprague, H.F. Cordes // J. Am. Chem. Soc. – 1956. – Vol. 78, № 12. – P. 2670–2673.
  19. Казаков, А.И. Кинетика и механизм термического разложения водных растворов азотной кислоты / А.И. Казаков, Л.П. Андриенко, Ю.И. Рубцов // Реф. ж. Физическая химия АН СССР. – М., 1978. – 13 с. Деп. в ВИНИТИ 15.08.78 г., № 2803-78 Деп.
  20. Антипенко, Г.Л. Азотная кислота с окислами азота как окислитель ракетных топлив : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.01 / Г.Л. Антипенко. – Л., 1952. – 136 с. (не подлежит публикации).
  21. Пилипенко, А.Г. Комплексные соединения / А.Г. Пилипенко. – М. : Химия, 1963. – 320 с.

*Поступила в редакцию 24.10.12*

Досліджено окремі стадії процесу утилізації системи на основі концентрованої нітратної кислоти. Вивчені процеси вилучення фтористого водню з системи  $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}\text{-HF-H}_3\text{PO}_4$ , його нейтралізації і відновлення оксидів азоту, що утворюються при цьому. За результатами дослідження було отримано математичні моделі, що адекватно описують вплив технологічних параметрів (температури, часу процесу, типів відновлювальних і нейтралізуючих агентів і т.д.) на ступінь виділення фтористого водню на кожній із стадій.

The article describes the study of the separate stages of utilization process of the system based on concentrated nitric acid. The authors studied the processes of hydrogen fluoride stripping from the  $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}\text{-HF-H}_3\text{PO}_4$  system, neutralization of hydrogen fluoride and reduction of formed nitrogen oxides. Based on the results, the authors developed mathematical models that adequately described the influence of technological parameters (temperature, time of process, types of reducing and neutralizing agents etc.) on the degree of separation at each stage.