

*Гринь Г. И., д-р техн. наук, проф.,
Кузнецов П. В., канд. техн. наук, доц.*

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»
Пономарев В. А., заместитель начальника МТО-1
Частное акционерное общество «Северодонецкий ОРГХИМ»
Лобойко А. Я., д-р техн. наук, проф.*

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ-ГАЗ В МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-I}_2\text{-HIO}_3\text{-ВОЗДУХ}$

dsubway1@yandex.ru

Исследовано фазовое равновесие жидкость-газ в многокомпонентных системах на основе концентрированной нитратной кислоты. Установлено влияние состава жидкой фазы системы $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-I}_2\text{-HIO}_3$ на содержание молекулярного йода в газовой фазе. Установлено оптимальное число единиц переноса продувочной колонны.

Ключевые слова: *Нитратная кислота, утилизация, йод, фазовое равновесие.*

Утилизация систем на основе концентрированной нитратной кислоты в настоящий момент одна из актуальных задач стоящих перед целым рядом постсоветских государств. И хотя относительные количества такого рода отходов невелики, высокая токсичность присутствующих в системе компонентов и происхождение связанное с военно-промышленным комплексом делают заметной проблему их утилизации в глазах гражданского общества.

Как правило, системы на основе концентрированной нитратной кислоты содержат значительное количество растворённых окислов азота и незначительные количества ингибиторов коррозии (HF или I_2). В более ранних работах авторы уже рассмотрели вопрос утилизации систем содержащих фтористый водород [1-2] и настоящая работа посвящена переработки йодсодержащих концентрированных растворов нитратной кислоты.

Переработка систем типа $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-I}_2\text{-HIO}_3$ предполагает первоначальное очистку последних от соединений йода. В настоящий момент из анализа существующих вариантов наиболее рациональным является применение отдувки воздухом молекулярного I_2 . Однако в ходе такого процесса в газовую фазу будут переходить и другие компоненты системы. С целью определения оптимальных условий процесса и рационального подбора, расчета оборудования необходимо иметь надежные данные по составу газовой фазы над жидкой фазой.

Основные результаты проведенных нами исследований зависимости состава газовой фазы системы $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-I}_2\text{-HIO}_3$ от состава жидкой представлены в табл. 1 и на рис. 1-2.

Влияние массового состава жидкой фазы водных растворов нитратной кислоты и оксидов

азота, содержащих соединения йода, на состав газовой фазы.

Таблица 1

Массовое содержание йода в ж.ф., %	Массовая концентрация HNO_3 , %				
	90	92	94	96	98
Массовое содержание N_2O_4 – 20%					
0,05	0,042	0,04	0,034	0,021	0,003
0,10	0,094	0,092	0,084	0,052	0,012
0,15	0,203	0,198	0,186	0,132	0,028
0,20	0,343	0,340	0,323	0,282	0,118
Массовое содержание N_2O_4 – 25%					
0,05	0,048	0,046	0,039	0,025	0,006
0,10	0,105	0,102	0,090	0,057	0,016
0,15	0,213	0,211	0,198	0,162	0,058
0,20	0,353	0,349	0,333	0,291	0,149
Массовое содержание N_2O_4 – 30%					
0,05	0,055	0,053	0,044	0,029	0,009
0,10	0,114	0,111	0,099	0,063	0,018
0,15	0,224	0,222	0,212	0,180	0,093
0,20	0,364	0,360	0,343	0,295	0,194

Зависимость массового содержания йода в газовой фазе от его массового содержания в жидкой фазе при различных массовых концентрациях нитратной кислоты и массовом содержании оксида азота (IV), равном 20%, представлена на рис. 1

Вполне закономерно повышение концентрации йода в газовой фазе с увеличением его содержания в жидкой фазе. При увеличении массовой концентрации I_2 в жидкости от 0,05 до 0,20% его массовое содержание в газовой фазе повышается от 0,003 до 0,343%. Равновесные имеют азеотропные точки, которые смещаются в сторону больших концентраций йода с уменьшением содержания H_2O в системе $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-I}_2\text{-HIO}_3$. Для растворов, содержащих 90%-ную нитратную кислоту, азеотропная точка рав-

на 0,11% I_2 , 92%-ную HNO_3 – 0,13% I_2 , 96%-ную HNO_3 – 0,16% I_2 и 98%-ную HNO_3 – 0,23% I_2 .

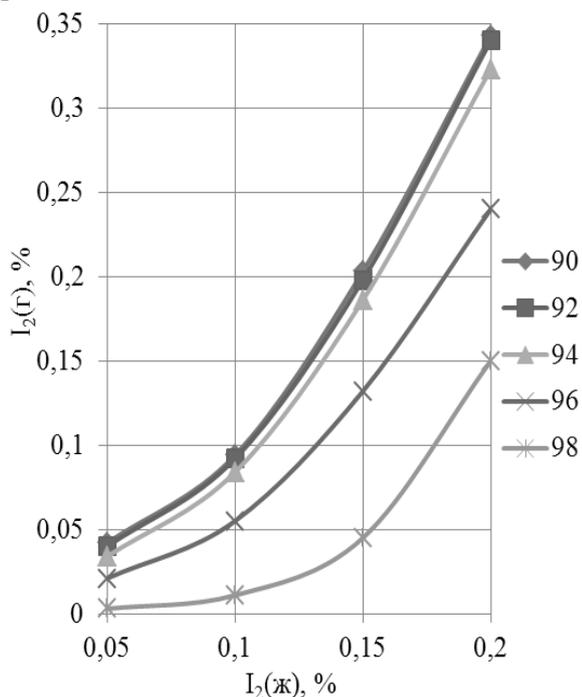


Рис. 1. Зависимость массового содержания йода в газовой фазе от его массового содержания в жидкой фазе при массовом содержании N_2O_4 -20% и различных массовых концентрациях HNO_3 , %

При извлечении молекулярного йода из растворов HNO_3 - N_2O_4 - H_2O - I_2 - HIO_3 методом продувки воздухом немаловажным является то, что при повышении содержания воды в жидкой фазе увеличивается концентрация I_2 в газовой фазе.

На рис. 2 представлена зависимость содержания молекулярного йода в газовой фазе от массовой концентрации нитратной кислоты при различном массовом содержании в жидкой фазе йода и оксида азота (IV). С ростом массовой концентрации HNO_3 от 90 до 98% при постоянном массовом содержании йода, равном 0,20%, и оксида азота (IV) (N_2O_4), равном – 30%, в жидкости концентрация молекулярного йода в газовой фазе уменьшается от 0,364 до 0,194%. Существенное уменьшение содержания I_2 в газовой фазе происходит при увеличении массовой концентрации нитратной кислоты от 94 до 98%. При повышении массовой концентрации HNO_3 от 90 до 94% снижение содержания I_2 в газовой фазе незначительно.

При снижении массового содержания оксида азота (IV) от 30 до 20% и постоянной массовой концентрации нитратной кислоты и йода в жидкости содержание молекулярного йода в газовой фазе уменьшается. По мере понижения концентрации оксида азота (IV) в системе интервал резкого снижения кривой смещается в

сторону больших концентраций нитратной кислоты.

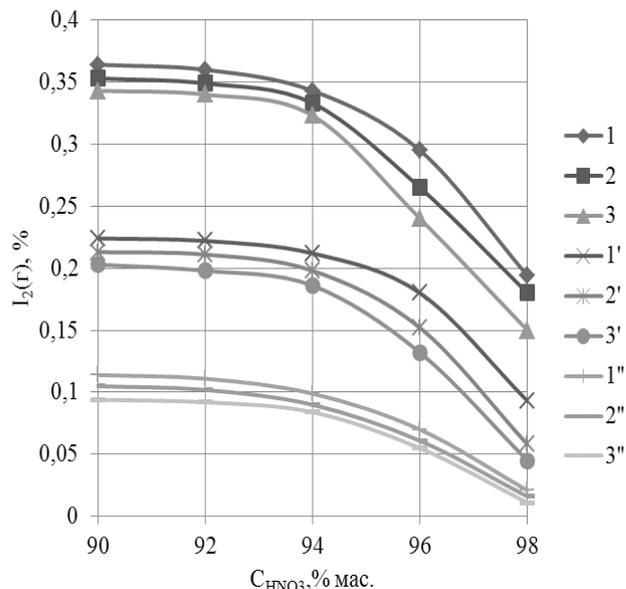


Рис. 2. Зависимость массового содержания йода в газовой фазе от массовой концентрации HNO_3 при массовом содержании в жидкой фазе $I_2, \%$: 1,2,3-0,20; 1',2',3'-0,15; 1'',2'',3''-0,10 и массовом содержании $N_2O_4, \%$: 1,1',1''-30; 2,2',2''-25,3,3',3''-20

Известно, что в водных растворах нитратной кислоты, содержащих оксиды азота, йод присутствует как в виде молекулярного I_2 так и в виде кислородного соединения. В зависимости от состава многокомпонентной системы HNO_3 - N_2O_4 - H_2O - I_2 - HIO_3 относительное количество свободного йода и йодноватой кислоты изменяется. На основании термодинамических расчетов установлено, что в растворах двойного насыщения содержится около 85 % I_2 и 15 % HIO_3 . При повышении концентрации нитратной кислоты в таких растворах увеличивается содержание йодноватой кислоты, а при снижении концентрации нитратной кислоты повышается содержание молекулярного йода. Поэтому при изменении содержания I_2 и HIO_3 в зависимости от концентрации нитратной кислоты в жидкой фазе наблюдается изменение содержания йода в газовой фазе.

В концентрированной нитратной кислоте, не содержащей оксида азота (IV) растворимость йода невысокая. При этом йод присутствует в виде йодноватой кислоты. При наличии оксида азота (IV) растворимость йода возрастает и он находится в системе HNO_3 - N_2O_4 - H_2O - I_2 - HIO_3 как в виде свободного I_2 так и в виде кислородного соединения HIO_3 . При повышении концентрации оксида азота (IV) увеличивается доля молекулярного йода, который имеет более высокую упругость паров, чем йодноватая кислота. В связи с этим происходит увеличение содержа-

ния молекулярного йода в газовой фазе при увеличении оксида азота (IV) (N_2O_4) и уменьшении концентрации нитратной кислоты в жидкой фазе.

На основании экспериментальных данных установлено, что при выделении молекулярного йода из водных растворов нитратной кислоты и оксидов азота, содержащих I_2 и $HIО_3$, газовая фаза будет обогащаться оксидом азота (IV), нитратной кислотой и молекулярным I_2 . С одной стороны, повышение содержания N_2O_4 будет приводить к увеличению содержания молекулярного йода в газовой фазе. С другой стороны, снижение концентрации нитратной кислоты уменьшает степень превращения йода в йодноватую кислоту и, следовательно, повышает содержание I_2 в газовой фазе. Поэтому в процессе выделения молекулярного йода с помощью воздуха будет наблюдаться практически полное его извлечение из системы $HNO_3-N_2O_4-H_2O-I_2-HIO_3$.

Для расчета числа единиц переноса продувочной колонны необходимо применить двойную смесь, обладающую наименьшей относительной летучестью компонентов. В основу расчета положены экспериментальные данные по фазовому равновесию жидкость-газ псевдобинарной системы, где жидкая фаза представляет раствор концентрированной нитратной кис-

лоты и оксидов азота, содержащих йод, а газовая фаза – смесь воздуха и I_2 . На основании проведенных расчетов установлено оптимальное число единиц переноса, которое составило 5.

Таким образом, установлено влияние состава жидкой фазы многокомпонентной системы $HNO_3-N_2O_4-H_2O-I_2-HIO_3$ на содержание молекулярного йода в газовой фазе и показано наличие азеотропных составов, которые смещаются при изменении концентрации нитратной кислоты. На основании экспериментальных данных рассчитаны числа единиц переноса продувочной колонны и установлено их оптимальное значение.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Исследование процесса извлечения фтористого водорода из системы $HNO_3-N_2O_4-H_2O-HF-H_3PO_4$ / Гринь Г.И., Пономарев В.А., Созонтов В.И., Казаков В.В.// Химическая промышленность Украины, вып. № 5 (112) 2012 – К. – 68с.
2. Пономарев В.А., Гринь Г.И. Кинетика процесса взаимодействия фтористого водорода с карбонатом и гидроксидом кальция // Наукові дослідження сучасності. Випуск 5./Збірка наукових праць.-К.:НАИРИ, 2012.-76с.