

Гринь Г. И., д-р техн. наук, проф.,  
Кузнецов П. В., канд. техн. наук  
Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»  
Кошовец Н. В. канд. техн. наук,  
Пономарев В. А.  
Частное акционерное общество «Северодонецкий ОРГХИМ»

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЫДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ЙОДА ИЗ РАСТВОРОВ $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-I}_2\text{-HIО}_3$ МЕТОДОМ ПРОДУВКИ ВОЗДУХОМ

gryn@kpi.kharkov.ua

*Исследовано кинетику выделения молекулярного йода из растворов на основе концентрированной нитратной кислоты методом продувки воздухом. Предложены математические модели для описания процесса при различных технологических параметрах (температура, концентрация, давление и др.).*

**Ключевые слова:** нитратная кислота, утилизация, йод, кинетика

В предыдущих работах [1-3] авторами рассмотрена возможность переработки сложных систем на основе концентрированной нитратной кислоты с примесями фтороводорода и представлены данные исследований по организации различных стадий технологии. Вместе с тем вторым широко представленным компонентом в системах на основе концентрированной нитратной кислоты является молекулярный йод, который также как и HF является эффективным ингибитором коррозии.

Первой стадией технологического процесса переработки и ликвидации таких систем является выделение из них молекулярного йода методом отдувки атмосферным воздухом. С целью определения оптимальных параметров ведения процесса и технико-экономических расчётов была изучена кинетика.

Изучение кинетики выделения йода из водных растворов нитратной кислоты проводили на установке, изготовленной из фторопласта. Принципиальная схема установки представлена на рис. 1.

Исследования проводили при атмосферном давлении, температурах 303–323 °С, массовых концентрациях нитратной кислоты 90–98 %, и содержании 0,15–0,20 % йода и 20–30 % оксидов азота.

В сосуд 1 заливали около  $1 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup> исходного, исследуемого раствора и в емкость 2 подавали термостатирующую жидкость. При достижении заданной температуры, которую регистрировали термометром 6, помещенным в термокарман 5, открывали вентили 3 и 4. Предварительно осушенный воздух поступал через вентиль 3 под слой исследуемого раствора, а через вентиль 4 отходящий газ из сосуда 1 сбрасывали в атмосферу. Расход воздуха поддерживали таким, чтобы линейная скорость газов в свободном объеме сосуда 1 составляла 0,2–0,4 м/с.

Продувку исследуемого раствора проводили в течении заданного времени. Подачу воздуха прекращали, а исследуемый раствор охлаждали до комнатной температуры и анализировали.

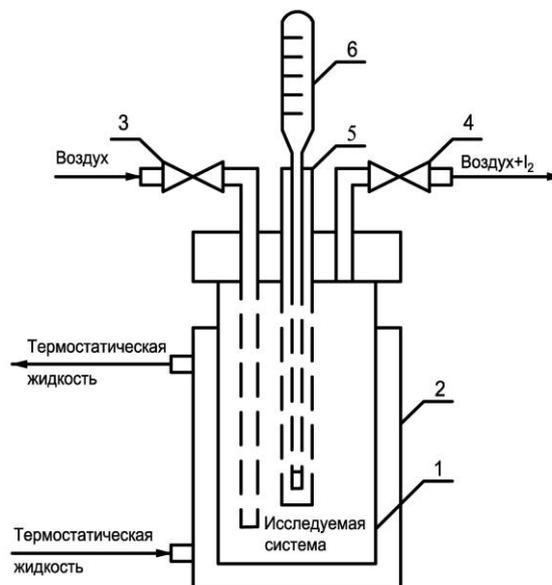


Рис. 1. Принципиальная схема установки для изучения кинетики процесса выделения  $\text{I}_2$  из растворов  $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-I}_2$ :

1 – сосуд с исследуемым раствором; 2 – емкость с термостатирующей жидкостью; 3, 4 – вентиль; 5 – термокарман; 6 – термометр

Результаты экспериментов представлены в табл. 1–2.

Степень выделения молекулярного йода из растворов рассчитывали по уравнению (1):

$$\alpha = \frac{C_H - C_K}{C_H} \cdot 100 \quad (1)$$

где  $\alpha$  – степень выделения  $\text{I}_2$ , %;  $C_H$  и  $C_K$  – начальная и конечная массовая концентрация молекулярного йода и его кислородных соединений.

Таблица 1

**Влияние технологических параметров на степень выделения молекулярного йода ( $\alpha$ , %) из растворов  $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-I}_2\text{-HIO}_3$**

Массовая концентрация $\text{HNO}_3$ , %	Время продувки воздухом, мин								
	T= 303K				T= 323K				
	1	2	4	6	8	1	2	4	6
Массовое содержание $\text{N}_2\text{O}_4$ – 20%									
90	29,0	47,0	76,1	84,5	-	42,1	68,2	84,8	-
92	26,4	42,8	69,4	85,0	-	38,3	62,1	85,2	-
94	24,1	39,0	63,2	83,8	-	34,9	56,6	84,7	-
96	22,0	35,5	57,6	76,3	85,0	31,8	51,6	83,5	85,3
98	20,1	32,4	52,6	69,6	84,9	29,1	46,9	75,8	85,0
Массовое содержание $\text{N}_2\text{O}_4$ – 25%									
90	26,5	42,9	69,6	85,3	-	38,0	61,6	84,9	-
92	24,2	39,1	63,4	84,1	84,8	34,7	56,2	85,4	-
94	22,0	35,7	57,9	76,7	85,1	31,6	51,2	83,0	85,3
96	20,1	32,6	52,8	69,9	85,4	28,8	46,7	75,7	85,2
98	18,3	29,7	48,1	63,8	78,0	26,3	42,6	69,0	85,1
Массовое содержание $\text{N}_2\text{O}_4$ – 30%									
90	24,0	39,0	63,3	84,1	85,3	34,7	56,2	85,3	-
92	21,9	35,5	57,7	76,7	84,8	31,7	51,3	83,2	85,2
94	20,0	32,4	52,7	69,6	85,5	28,8	46,7	75,9	85,5
96	18,2	29,5	48,0	63,8	78,0	26,3	42,6	69,2	84,7
98	16,6	27,9	43,8	58,2	71,2	23,9	38,9	63,1	84,0

Таблица 2

**Зависимость времени (мин.) продувки воздухом, необходимого для полного выделения молекулярного йода из растворов  $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-I}_2\text{-HIO}_3$  от технологических параметров**

Температура, К	Массовая концентрация $\text{HNO}_3$ , %				
	90	92	94	96	98
Массовое содержание $\text{N}_2\text{O}_4$ – 20%					
303	4,6	5,3	6,1	6,9	7,9
323	2,7	3,1	3,6	4,1	4,6
Массовое содержание $\text{N}_2\text{O}_4$ – 25%					
303	5,3	6,1	6,9	7,9	9,0
323	3,2	3,6	4,1	4,7	5,4
Массовое содержание $\text{N}_2\text{O}_4$ – 30%					
303	6,1	7,0	8,0	9,1	10,3
323	3,6	4,1	4,7	5,4	6,1

На рис. 2 представлена зависимость степени выделения молекулярного йода от времени продувки раствора при температуре 303 К, массовом содержании оксида азота (IV), равном 30 %, и различных массовых концентрациях нитратной кислоты. При продувке воздухом 90 %-ной нитратной кислоты, содержащей 20 % оксида азота (IV), и температуре 303К в течении 1 минуты степень выделения молекулярного йода составляет 29,0 %, а через 6 минут она достигает 84,5 %. Следует отметить, что в системе  $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-I}_2\text{-HIO}_3$  йод существует в двух формах – в виде молекулярного ( $\text{I}_2$ ) и кислородного соединения ( $\text{HIO}_3$ ). Причем в молекулярной форме в системе содержится около 85 % йода и около 15 % в виде йодноватой кислоты. Данными исследованиями подтверждено это явление. Поэтому при изучении кинетики выделения йода из концентрированной азотной кислоты, не происходит извлечения кислородсодержащих соединений йода, и степень извлечения йода не превышает 85,5 %.

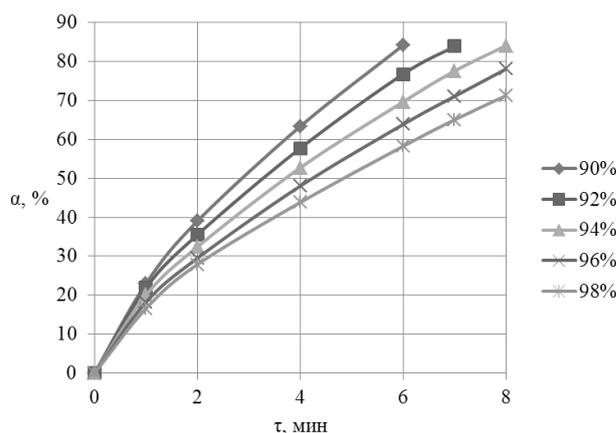


Рис. 2. Зависимость степени выделения молекулярного йода от времени продувки раствора воздухом при T=303K, массовом содержании  $\text{N}_2\text{O}_4$ =30 % и различных массовых концентрациях  $\text{HNO}_3$ , %

При продувке воздухом 98 %-ной нитратной кислоты, содержащей 20 %  $\text{N}_2\text{O}_4$ , и 303 К в течении 1 минуты степень выделения йода равна 20,1 %, а через 6 минут – только 69,6 %.

Заметное влияние на выделение молекулярного йода оказывают концентрация нитратной кислоты, присутствие оксида азота (IV) и температура. Зависимость степени выделения йода от состава раствора и температуры отражена в табл. 1–2.

С ростом концентрации нитратной кислоты и содержания оксидов азота в растворе степень выделения йода снижается, а при увеличении температуры – повышается. Например, при продувке воздухом в течении 2-х минут раствора, содержащего 20 % оксида азота (IV) в 90 %-ной нитратной кислоте при температуре 303 К степень выделения  $I_2$  составляет 47,0 %, а в 98 %-ной  $HNO_3$  – 32,4 %. При этих же условиях, но раствора, содержащего 25 % оксида азота (IV), степень выделения йода в 90 %-ной  $HNO_3$  достигает 42,9 %, а в 98 %-ной  $HNO_3$  – 29,7 %. При содержании в растворе 30% оксида азота (IV) степень выделения  $I_2$  соответственно равна 39,0 % в 90 %-ной  $HNO_3$  и 27,9 % в 98 %-ной  $HNO_3$ .

При продувке воздухом в течении 2-х минут раствора, содержащего 20 %  $N_2O_4$ , в 90 %-ной  $HNO_3$  степень выделения  $I_2$  при температуре 323 К достигает 68,2 %, в 98 %-ной  $HNO_3$  – 46,9 %. Математическая зависимость степени выделения йода от времени процесса продувки воздухом раствора  $HNO_3-N_2O_4-H_2O-I_2-HIO_3$ , температуры, массовой концентрации нитратной кислоты и оксидов азота имеет вид:

$$\alpha = 10^{-3,7} \cdot C_{HNO_3}^{-4,37} \cdot C_{N_2O_4}^{-0,45} \cdot T^{5,76} \cdot \tau^{0,7} \quad (2)$$

где  $\alpha$  – степень выделения йода, %;  $C_{HNO_3}$  – массовая концентрация  $HNO_3$ , (90-98 %);  $C_{N_2O_4}$  – массовая содержание оксида азота (IV) в растворе (20-30 %);  $T$  – температура, (303-323 К);  $\tau$  – время, мин.

Зависимость времени продувки раствора воздухом для полного выделения молекулярного йода от массовой концентрации  $HNO_3$ , температуры и массового содержания  $N_2O_4$  показана на рис. 3.

Время, необходимое для полного выделения молекулярного йода, снижается с уменьшением концентрации  $HNO_3$  и оксидов азота (IV) и повышением температуры. Зависимость времени, необходимого для полного выделения  $I_2$  из растворов  $HNO_3-N_2O_4-H_2O-I_2-HIO_3$  при массовых концентрациях  $HNO_3$  90 – 98 %, массовом содержании  $N_2O_4$  20-30 % и температуре 303-323 К выражается уравнением:

$$\tau_{п.в.} = 10^{8,042} \cdot C_{HNO_3}^{-6,24} \cdot C_{N_2O_4}^{0,65} \cdot T^{-8,23} \quad (3)$$

где  $\tau_{п.в.}$  – время продувки раствора воздухом для полного выделения  $I_2$ , мин.;  $C_{HNO_3}$  – массовая

концентрация  $HNO_3$ , %;  $C_{N_2O_4}$  – массовая содержание  $N_2O_4$ , %;  $T$  – температура, К

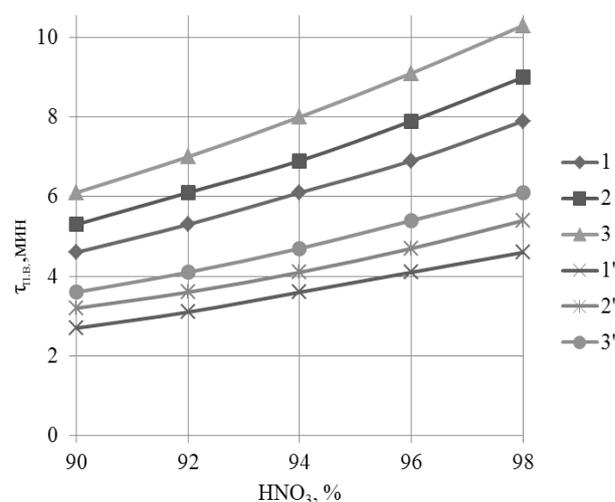


Рис. 3. Зависимость времени продувки воздухом для полного извлечения молекулярного йода от массовой концентрации  $HNO_3$  и температуры при содержании оксида азота (IV), % мас:  
 $T=303K$ : 1-30, 2-25, 3-20  
 $T=323K$ : 1'-30, 2'-25, 3'-20

Таким образом, исследования зависимости степени выделения молекулярного йода из растворов  $HNO_3-N_2O_4-H_2O-I_2-HIO_3$  от состава, температуры и времени продувки воздухом позволили определить условия полного выделения  $I_2$  и вывести эмпирические уравнения адекватно описывающие процесс отдувки.

Установлено, что степень извлечения молекулярного йода повышается с ростом температуры и уменьшается с ростом концентрации  $HNO_3$  и оксидов азота.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Исследование процесса извлечения фтористого водорода из системы  $HNO_3-N_2O_4-H_2O-HF-H_3PO_4$  / Г.И. Гринь, В.А. Пономарев, В.И. Созонтов, В.В. Казаков // Химическая промышленность Украины вып. №5 (112) 2012 – К. – 68с.
- Пономарев В.А., Гринь Г.И. Извлечение фтористого водорода из системы на основе концентрированной нитратной кислоты, *Materialy Miedzynarodowej Naukowi-Praktycznej Konferencij. Nauki.Teoria i praktyka.*(29.10.2012-31.10.2012) Część 7. -Poznań, 2012. - 56 str.
- Гринь Г.И. Исследование процесса термического разложения водных растворов нитратной кислоты / Г.И. Гринь, В.А.Пономарев, В.И. Созонтов // Восточно-европейский журнал передовых технологий, 6/6 (60) 2012 “Eastern-European Journal of Enterprise Technologies” // – Х. – 72с.