

661.56
Ф 50

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ВОСТОЧНОУКРАИНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ВЛАДИМИРА ДАЛЯ**

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
«ХАРЬКОВСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»**

**ЧАСТНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«СЕВЕРОДОНЕЦКИЙ ОРГХИМ»**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
И ТЕХНОЛОГИЯ УТИЛИЗАЦИИ
ИНГИБИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ
КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ
НИТРАТНОЙ КИСЛОТЫ
И ОКСИДОВ АЗОТА**



Северодонецк 2018

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ВОСТОЧНОУКРАИНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ВЛАДИМИРА ДАЛЯ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
«ХАРЬКОВСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»
ЧАСТНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«СЕВЕРОДОНЕЦКИЙ ОРГХИМ»**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
И ТЕХНОЛОГИЯ УТИЛИЗАЦИИ
ИНГИБИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ
КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ НИТРАТНОЙ
КИСЛОТЫ И ОКСИДОВ АЗОТА**

Монография

Северодонецк 2018

УДК 66.08: 661.56.002.8

Ф 50

*Рекомендовано до друку Вченою радою Східноукраїнського
національного університету імені Володимира Даля
(протокол № 1 від 25.09.2018 р.)*

Рецензенти

Ворожбіян М. І., доктор технічних наук, професор, професор кафедри ТНР та екології Харківської державної академії залізничного транспорту.

Панасенко В. О., доктор технічних наук, професор, начальник науково - технічного відділу, учений секретар ГУ «НІОХІМ»

Авторський колектив:

В. Г. Созонтов, Г. І. Гринь, М. В. Кошовець, В. В. Казаков,
О. Г. Архипов, О. В. Суворін, М. І. Азаров, В. О. Пономарьов

Фізико-хімічні основи та технологія утилізації інгібірованих

Ф 50 сумішей концентрованої нітратної кислоти та оксидів нітрогену:
монографія / В. Г. Созонтов, Г. І. Гринь, М. В. Кошовець та ін. -
Северодонецькі вид-во СХУ ім. В. Даля, 2018. - 272 с., 107 рис.,
118 табл., бібліогр. 184 назв.

ISBN 978-617-11-0100-5

В книзі представлені фізико-хімічні властивості складних багатокомпонентних систем на основі концентрованої нітратної кислоти та оксидів нітрогену, що вміщують сполуки фтору, фосфору та йоду, узагальнені теоретичні й експериментальні дослідження, направлені на розробку та створення технологічних процесів переробки й ліквідації окиснювачів ракетного палива, приведені способи їх утилізації.

Книга може бути корисна для наукових співробітників, робітників підприємств та установ, студентів й аспірантів вищих навчальних закладів, які займаються проблемами технологій неорганічних речовин та охорони навколишнього середовища.

УДК 66.08: 661.56.002.8

ISBN 978-617-11-0100-5

© В. Г. Созонтов, Г. І. Гринь,
М. В. Кошовець, та ін., 2018.
© Східноукраїнський національний
університет імені Володимира Даля, 2018
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут», 2018.
Приватне акціонерне товариство
«Северодонецький ОРГХІМ», 2018.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	7
ВВЕДЕНИЕ	9
Глава 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОНЕНТОВ, ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ ОКИ СЛИТЕЛЕЙ ТИПА АК 11	
1.1. Физико-химические свойства безводной нитратной кислоты.....	11
1.2. Физико-химические свойства водных растворов нитратной кислоты.....	17
1.3. Физико-химические свойства оксида азота (IV).....	27
1.4. Физико-химические свойства растворов концентрированной нитратной кислоты и оксида азота (IV).....	52
1.5. Физико-химические свойства ортофосфорной кислоты и системы $H_3PO_4 - H_2O$	65
1.6. Физико-химические свойства фтористого водорода и растворов $HF - H_2O$	77
1.7. Физико-химические свойства йода и его кислородных соединений.....	93
Глава 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ И ЛИКВИДАЦИИ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ НИТРАТНОЙ КИСЛОТЫ И ОКСИДОВ АЗОТА 102	
2.1. Термодинамические расчеты реакций взаимодействия нитратов алюминия и кальция с компонентами системы $HNO_3 - N_2O_4 - H_2O - HF - H_3PO_4$	102
2.2. Химические равновесия в реакциях, протекающих при растворении йода в растворах концентрированной нитратной кислоты и оксидов азота, термодинамические расчеты и механизм взаимодействия нитратов кальция и калия с кислородными соединениями йода в образующейся системе $HNO_3 - N_2O_4 - H_2O - I_2 - HIO_3$	107
2.3. Термодинамика процесса термического разложения нитратной кислоты.....	110

2.4. Химические равновесия в реакциях термического разложения нитратной кислоты.....	113
2.5. Термодинамика процесса взаимодействия оксидов азота с карбамидом и углеаммонийными солями.....	122
2.6. Кинетика и механизм термического разложения нитратной кислоты.....	123

Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ HF ПРИ УТИЛИЗАЦИИ КИСЛОТНЫХ МЕЛАНЖЕЙ АК-20К И АК-27П.....	125
3.1. Кинетика выделения HF из водных растворов HNO ₃ методом испарения.....	125
3.2. Исследование состава паровой фазы над водными растворами нитратной кислоты и оксидов азота, содержащими фтористый водород и ортофосфорную кислоту.....	129
3.3. Плотность растворов HNO ₃ -H ₂ O-H ₃ PO ₄	135
3.4. Исследование процесса извлечения фтористого водорода из водных растворов нитратной кислоты с помощью азотнокислых солей алюминия и кальция.....	138
3.5. Исследование процесса ректификации водных растворов нитратной кислоты и оксидов азота, содержащих фтористый водород и ортофосфорную кислоту.....	151

Глава 4. ТЕХНОЛОГИЯ УТИЛИЗАЦИИ ЙОДСОДЕРЖАЩЕГО КИСЛОТНОГО МЕЛАНЖА АК-27И.....	157
4.1. Исследование процесса выделения йода из водных растворов нитратной кислоты методом испарения.....	157
4.2. Изучение растворимости HIO ₃ и I ₂ в водных растворах нитратной кислоты.....	160
4.3. Исследование состава паров над йодсодержащими водными растворами нитратной кислоты и оксидов азота.....	165
4.4. Изучение фазового равновесия жидкость - пар в трёхкомпонентной системе HNO ₃ - H ₂ O - HIO ₃	170
4.5. Исследование процесса извлечения йода из водных растворов нитратной кислоты и оксидов азота осаждением азотнокислыми солями кальция и калия.....	171
4.6. Исследование процесса ректификации йодсодержащих водных растворов нитратной кислоты и оксидов азота.....	180
4.7. Изучение процесса испарения водных растворов нитратной и йодноватой кислот.....	185

Глава 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ И ЛИКВИДАЦИИ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ РАСТВОРОВ HNO_3 - N_2O_4 - H_2O - HF - H_3PO_4 187

- 5.1. Кинетика выделения фтористого водорода из системы HNO_3 - N_2O_4 - H_2O - HF - H_3PO_4 путем отдувки воздухом..... 187
- 5.2. Кинетика восстановления оксида азота (IV).....192
- 5.3. Кинетика процесса взаимодействия фтористого водорода с карбонатом и гидроксидом кальция..... 197
- 5.4. Изучение фазового равновесия жидкость - газ в многокомпонентной системе HNO_3 - N_2O_4 - H_2O - HF - H_3PO_4 - воздух..... 201
- 5.5. Исследование влияния технологических и гидродинамических параметров на процесс извлечения фтористого водорода из растворов HNO_3 - N_2O_4 - H_2O - HF - H_3PO_4 203
- 5.6. Исследование процесса восстановления оксида азота (IV).....207
- 5.7. Изучение условий процесса поглощения фтористого водорода кальцийсодержащими реагентами..... 210
- 5.8. Исследование процесса термического разложения водных растворов нитратной кислоты..... 212

Глава 6. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЛИКВИДАЦИИ СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ HNO_3 - N_2O_4 - H_2O - I_2 - HIO_3 217

- 6.1. Исследование кинетики выделения молекулярного йода из растворов HNO_3 - N_2O_4 - H_2O - I_2 - HIO_3 методом продувки воздухом..... 217
- 6.2. Исследование фазового равновесия жидкость - газ в многокомпонентной системе HNO_3 - N_2O_4 - H_2O - I_2 - HIO_3 - воздух..... 221
- 6.3. Исследование процесса извлечения молекулярного йода из йодсодержащих водных растворов нитратной кислоты и оксидов азота..... 225

Глава 7. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ И ЛИКВИДАЦИИ ОКИСЛИТЕЛЕЙ ТИПА АК..... 230

- 7.1. Разработка технологических схем утилизации растворов нитратной кислоты и оксидов азота, содержащих HF и H_3PO_4 230
- 7.2. Разработка технологических схем утилизации йодсодержащих растворов нитратной кислоты и оксидов азота..... 237

7.3. Техничко-экономическое обоснование создания установок для утилизации кислотных меланжей типа АК.....	244
7.4. Разработка технологической схемы ликвидации некондиционных систем на основе нитратной кислоты, содержащих фтористый водород и ортофосфорную кислоту.....	246
7.4.1. Выделение оксидов азота и фтористого водорода из растворов $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-HF-H}_3\text{PO}_4$	249
7.4.2. Термическое разложение нитратной кислоты.....	250
7.4.3. Восстановление оксида азота (IV) до безвредных веществ.....	250
7.4.4. Поглощение фтористого водорода и нейтрализация ортофосфорной кислоты.....	251
7.5. Разработка технологической схемы ликвидации йодсодержащих растворов нитратной кислоты и оксидов азота.....	252
7.5.1. Выделение оксидов азота и молекулярного йода из растворов $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-I}_2\text{-HIO}_3$	253
7.5.2. Термическое разложение нитратной кислоты.....	253
7.5.3. Восстановление оксида азота (IV) до безвредных веществ.....	254
7.5.4. Гидролиз молекулярного йода и нейтрализация йодида водорода и йодноватой кислоты.....	254
7.6. Расчет технико - экономических показателей процесса ликвидации некондиционных окислителей на основе нитратной кислоты и оксидов азота содержащих ингибиторы коррозии.....	255
ЛИТЕРАТУРА.....	261