

ДАВЛЕНИЕ ПАРОВ ОКСИДОВ АЗОТА И АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ НАД НИТРОЗОЙ С МАССОВОЙ ДОЛЕЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ 70%

Ким П.П.¹, Петровский А.М.¹, Перетрутов А.А.¹, Чубенко М.Н.¹, Комаров В.А.¹

¹ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева Дзержинский политехнический институт (филиал)», Дзержинск, Россия (606029, г. Дзержинск, ул. Гайдара, 49), e-mail: lab202@dfngtu.nnov.ru

Определены парциальные давления паров оксидов азота (II) и (III), азотной кислоты и суммарное давление над нитрозами, содержащими 70% H₂SO₄, в интервале температур 293 – 433 К и нитрозности раствора 0,5 – 4,0% N₂O₃ и 0,12 – 1,13% HNO₃. Приведен рисунок зависимости суммарного давления паров от температуры при нитрозности 0,5 – 4,0% N₂O₃. По полученным экспериментальным данным были выведены эмпирические уравнения для расчета давления паров оксидов азота (II), (III), азотной кислоты и суммарного давления. Приведена таблица значения коэффициентов в эмпирических уравнениях. По выведенным уравнениям можно рассчитать парциальные давления оксидов азота, азотной кислоты и суммарного давления в изученных интервалах изменения параметров. Полученные экспериментальные данные можно использовать для расчета оборудования процесса денитрации и выяснения механизма гидролиза нитрозилсерной кислоты.

Ключевые слова: серная кислота, нитроза, парциальное давление, оксиды азота, азотная кислота, денитрация.

THE VAPOUR PRESSURE OF NITROGEN OXIDES AND NITRIC ACID OVER NITROSO WITH A MASS FRACTION OF SULPHURIC ACID 70%

Kim P.P.¹, Petrovskii A.M.¹, Peretrutov A.A.¹, Chubenko M.N.¹, Komarov V. A.¹

¹FHBO of higher professional education «the Nizhniy Novgorod state technical University. R.E. Alexeyev Dzerzhinsky Polytechnic Institute (branch)», Dzerzhinsk, Russia (606029, Dzerzhinsk, Ul. Gaidar, 49), e-mail: lab202@dfngtu.nnov.ru

Defined partial vapour pressure of nitrogen oxides (II) and (III), nitric acid and total pressure over microsemi containing 70% H₂SO₄, in the temperature range 293 – 433 K and narodnosti solution, 0,5 – 4,0% N₂O₃ and 0,12 – 1,13% HNO₃. A picture of dependence of the total vapor pressure on temperature at narodnosti 0,5 – 4,0% N₂O₃. According to the experimental data were derived empirical equations for calculation of the vapour pressure of nitrogen oxide (II), (III), nitric acid and total pressure. A table of values of the coefficients in empirical equations. On these equations, you can calculate the partial pressure of nitrogen oxides, nitric acid, and of the total pressure in the investigated interval of change of parameters. The obtained experimental data can be used to calculate the process equipment denitration and clarify the mechanism of hydrolysis nitroglycerin acid.

Keywords: sulphuric acid, nitraza, partial pressure, nitrogen oxides, nitric acid, denitration.

Введение

Одним из важнейших продуктов химии и химической технологии является серная кислота. Большое количество её используется в качестве рабочей среды или водоотнимающего средства, и после её применения в основных производствах она не входит в состав конечных продуктов, а выводится в виде отходов. По данным [6; 7], насчитывается более 200 видов

сернокислотных отходов, а их годовой объем составляет около 10% общего производства серной кислоты при ежегодном приросте 2,5–3,0%. Несмотря на существенную тенденцию замены процессов на базе серной кислоты более совершенными и малоотходными технологиями, на современном уровне развития науки и техники применение серной кислоты и олеума в ряде производств не может быть исключено. Поэтому проблема утилизации сернокислых отходов актуальна в настоящее время и в перспективе.

Одним из способов утилизации сернокислотных отходов является повторное использование. В производстве высокоэнергетических веществ (ВВ) образуется большое количество отработанной серной кислоты (ОСК), содержащей оксиды азота и азотную кислоту. Такую кислоту денитрируют и после концентрирования до 92–93% H_2SO_4 направляют для приготовления нитрирующей смеси.

В реальном процессе на денитрацию поступает ОСК с массовой долей серной кислоты 67–70%.

Денитрацию ОСК в действующем производстве ВВ производят в тарельчатой денитрационной колонне при непосредственном контакте с водяным паром. Максимальная степень денитрации достигается при температуре вверху колонны 115–120 °С, внизу колонны 150–160 °С. Повышение температуры в верхней части колонны ведет к интенсивному пенообразованию при выделении оксидов азота и наличии в кислоте нитросоединений. Пена может уноситься газами в абсорбционную систему. Верхний предел температуры ограничивается температурой кипения кислоты.

Особенностью работы денитрационной колонны является высокая нагрузка по жидкой фазе и значительные изменения расхода газовой фазы по высоте колонны. При денитрации ОСК водяным паром массовое соотношение расходов жидкости и пара в колонне составляет 10 : 1, а расход газовой фазы вверху колонны уменьшается в 5–7 раз. Для интенсификации процесса денитрации, прежде всего, нужно стабилизировать гидродинамический режим работы по высоте колонны. С этой целью было предложено проводить процесс денитрации паровоздушной смесью при одновременном исключении подсоса воздуха в абсорбционную систему.

Цель исследования

Исследовать равновесные парциальные давления оксидов азота (II) и (III), азотной кислоты в нитрозе, содержащей 0,5–4,0% N_2O_3 , 70% H_2SO_4 в интервале температур 293 – 433 К.

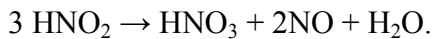
Методы исследования

Для расчета колонны необходимо знание равновесного парциального давления оксидов азота и азотной кислоты над нитрозой с массовой долей серной кислоты 70%. Такое

исследование было выполнено в интервале температур 293–433 К и нитрозности кислоты 0,5–4,0% N₂O₃. В известных источниках информации такие данные отсутствуют.

Растворы для исследования готовили путем растворения кристаллов нитрозилсерной кислоты в серной кислоте с исходной концентрацией 70% H₂SO₄.

Известно [4], что в нитрозе, исходная серная кислота которой меньше 73% H₂SO₄, происходит распад азотистой кислоты, образующейся при гидролизе нитрозилсерной кислоты на азотную кислоту и оксид азота (II) по уравнению



Соответственно в растворе появляется свободная азотная кислота. Чем выше содержание оксида азота (III), тем больше концентрация свободной азотной кислоты в нитрозе.

Методика эксперимента и обработки полученных данных были описаны ранее [1].

Результаты исследования

Впервые были определены равновесные парциальные давления не только оксида азота (III) и азотной кислоты, но и оксида азота (II).

На рисунке 1 представлена зависимость парциального давления оксида азота (II) от нитрозности раствора и температуры. Как видно из рисунка, чем выше нитрозность раствора, тем интенсивнее растет упругость пара оксида азота (II) с ростом температуры. Особенно сильно растет упругость пара оксида азота (III) (рис. 2) и суммарное давление с повышением нитрозности раствора (рис. 4). Зависимость давления пара азотной кислоты от нитрозности и температуры дана на рисунке 3.

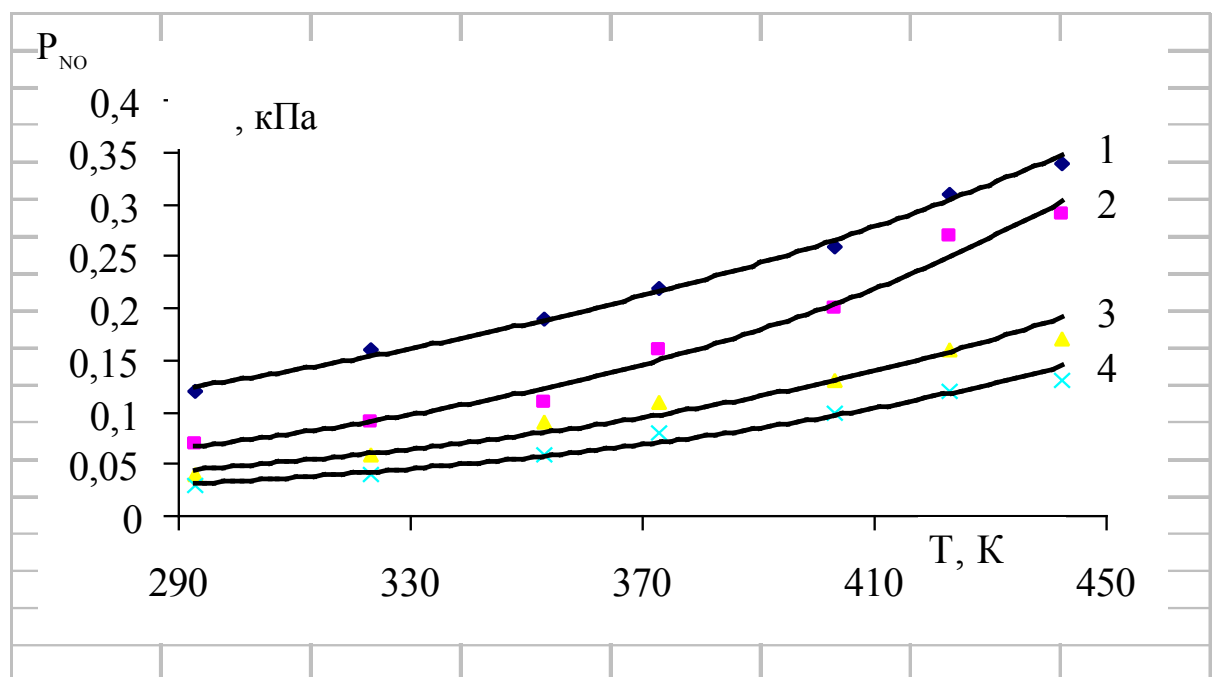


Рис. 1. Зависимость парциального давления оксида азота (II) от температуры при нитрозности:

1 – 4,0; 2 – 2,5; 3 – 1,5; 4 – 0,5% N_2O_3

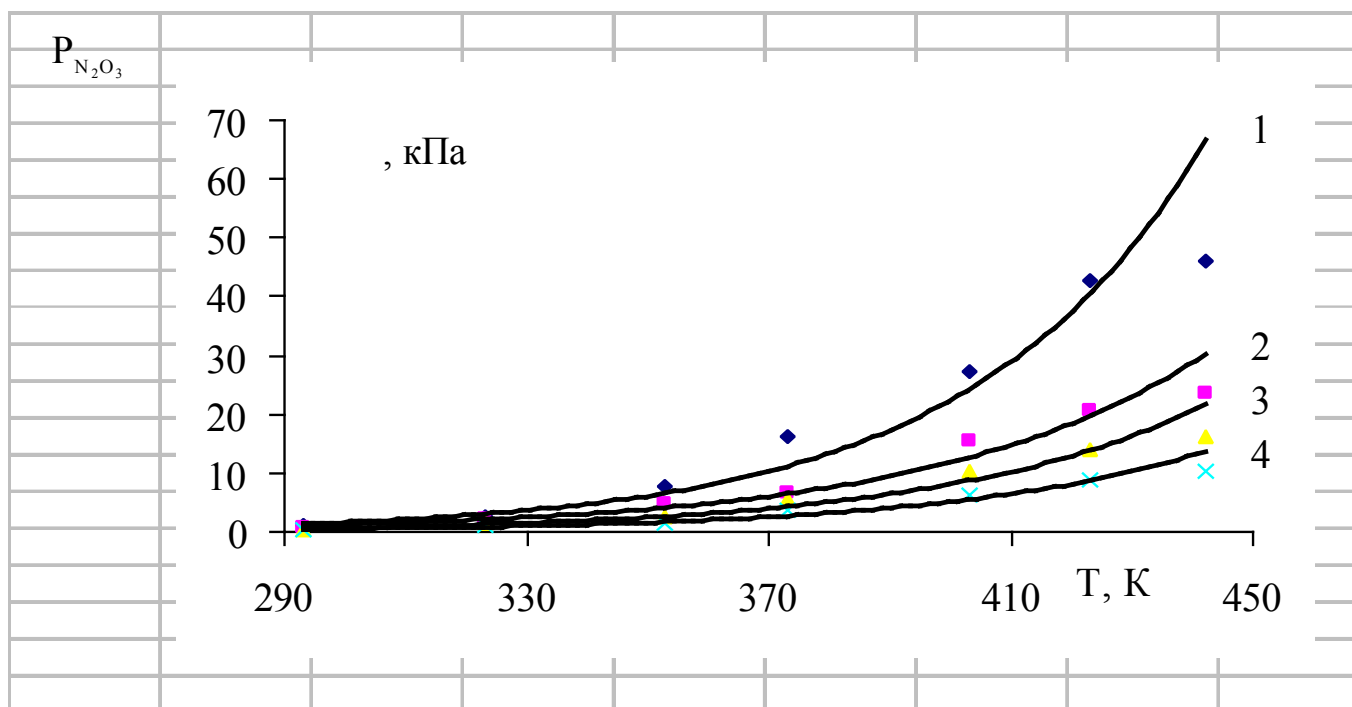


Рис. 2. Зависимость парциального давления оксида азота (III) от температуры при нитрозности: 1 – 4,0; 2 – 2,5; 3 – 1,5; 4 – 0,5% N_2O_3

По полученным опытным данным было выведено эмпирическое уравнение для определения как равновесного парциального давления оксидов азота и азотной кислоты, так и суммарного давления паров в интервале исследованных температур и нитрозности кислоты.

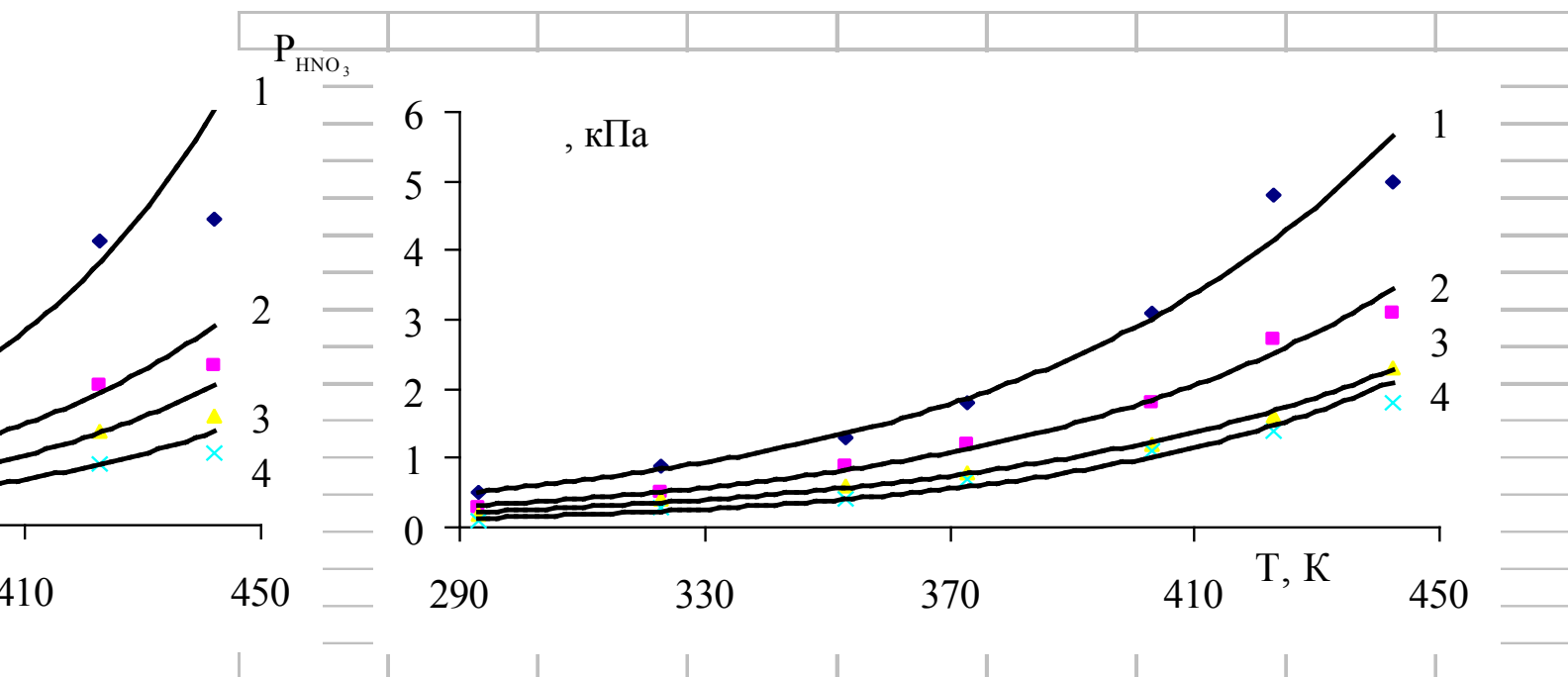


Рис. 3. Зависимость парциального давления азотной кислоты от температуры при нитрозности: 1 – 4,0; 2 – 2,5; 3 – 1,5; 4 – 0,5% N₂O₃

На рисунке 4 представлено суммарное давление паров оксидов азота и азотной кислоты от температуры.

Рис. 4. Зависимость суммарного давления паров от температуры при нитрозности: 1 – 4,0; 2 – 2,5; 3 – 1,5; 4 – 0,5% N₂O₃

Полученное уравнение представлено ниже

$$\lg P = aC_{N_2O_3}^3 T + bC_{N_2O_3}^2 T + cC_{N_2O_3} T + dT - eC_{N_2O_3}^3 - fC_{N_2O_3}^2 - gC_{N_2O_3} - h,$$

где P – равновесное парциальное давление, кПа; T – температура, К; C_{N₂O₃} – нитрозность кислоты, % масс.

Значения коэффициентов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Значения коэффициентов

a	b	c	d	e	f	g	h
P _{N₂O₃}							
0,0003	-0,00165	0,0022	0,0093	0,0907	-0,5005	0,5374	3,1856
P _{HNO₃}							
-0,0002	0,00167	-0,0041	0,0096	-0,0766	0,5997	-1,5584	3,8662
P _{NO}							
-0,0002	0,0011	-0,0017	0,0050	-0,0691	0,3879	-0,7799	3,1039
P _{сум}							
0,00009	-0,00052	0,0006	0,0094	0,0354	-0,1873	0,0275	3,0721

Максимальное отклонение расчетных данных от экспериментальных не превышает ± 6%.

Полученные экспериментальные данные можно использовать для расчета оборудования и выяснения механизма гидролиза нитрозилсерной кислоты [2; 3; 5].

Выводы

1. Изучены равновесные парциальные давления оксидов азота и азотной кислоты над нитрозой, содержащей 0,5 – 4,0% N₂O₃, 70% H₂SO₄ в интервале температур 293 – 433 К.

2. Выведено эмпирическое уравнение для расчета парциальных давлений оксидов азота и азотной кислоты, а также суммарное давление в изученном интервале изменения параметров процессов.

Список литературы

1. Иошпа И.Е., Перетрутов А.А., Ким П.П., Кривоногов В.П., Рыбакова Л.И. Равновесное давление окислов азота над нитрозами, содержащими свободную азотную кислоту // Журн. прикл. химии. – 1973. – Т. 46. – Вып. 5. - С. 967 – 972.
2. Ким П.П., Долганова Г.В., Шевчук С.А., Ким В.П., Когтев С.Е. О схеме гидролиза нитрозилсерной кислоты // Журн. химическая пром. сегодня. – 2004. – № 8. - С. 14 – 18.
3. Ким П.П., Пастухова Г.В., Перетрутов А.А. Гидролиз нитрозилсерной кислоты // Журн. прикл. химии. – 2001. – Т. 74. – Вып. 1. - С. 162 – 164.
4. Малин К.М., Архин Н.Л., Боресков Т.К., Слинко М.Г. Технология серной кислоты. - М. – Л.: Госхимиздат, 1950. – 570 с.
5. Петровский А.М., Ким В.П., Алехин А.В., Ким П.П. Гидролиз нитрозилсерной кислоты и равновесные парциальные давления в системе $H_2SO_4 - HNO_3 - N_2O_3 - H_2O$ // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2005. – Т. 48. – Вып. 4. - С. 148–149.
6. Родионов А.И., Суцев В.С., Елинек А.В. Методы регенерации отработанной серной кислоты / Технология высокоэффективных минеральных удобрений и сырья для их производства. - М. : НИИТЭХИМ, 1984. - С. 9 – 16.
7. Филонова Л.А., Суцев В.С., Метелица Т.М. Проблемы использования отработанной серной кислоты в народном хозяйстве. - М. : НИИТЭХИМ, 1988. - 46 с.

Рецензенты:

Ксандров Н.В., д.т.н., профессор, зав. кафедрой ТНВ Дзержинского политехнического института НГТУ им. Р.Е. Алексеева, г. Дзержинск.

Ульянов В.М., д.т.н., профессор, профессор кафедры МАХПП Дзержинского политехнического института НГТУ им. Р.Е. Алексеева, г. Дзержинск.