ВЕСТНИК
ХАРЬКОВСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 13(61) Химическая технология неорганических веществ, вып. 1 1966

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ОКИСИ АЗОТА МАЛОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

В. И. Атрощенко, Е. Г. Седашева

Как известно, абсорбция двуокиси азота тормозится одновременно протекающим сравнительно медленным процессом окисления окиси азота в газовой фазе:

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO, \qquad (1)$$

$$NO_{(газ)} + \frac{1}{2} O_2 = NO_2. \qquad (2)$$

Особенно медленно протекает реакция (2) при снижении концентрации окиси азота.

В настоящей работе приводятся результаты изучения кинетики окисления окиси азота малой концентрации концентрированной азотной кислотой:

$$NO + 2HNO_3 = 3NO_2 + H_2O - 32\,500\ кал. \qquad (3)$$

При этом азотная кислота разбавляется, а нитрозные газы обогащаются двуокисью азота. Кинетика этой стадии гетерогенного окисления окиси азота слабо изучена. В литературе имеются сведения об окислении концентрированных окислов азота концентрированной азотной кислотой [1—5], но скорость окисления малых концентраций окиси азота азотной кислотой совершенно не изучена. В связи с этим и возникла необходимость исследования данного процесса.

Нами изучалось влияние на скорость процесса температуры, концентрации азотной кислоты и линейной скорости газового потока.

Исследования осложнялись тем, что во время окисления окиси азота азотной кислотой протекает ряд процессов, а именно: растворение окиси азота NO в азотной кислоте, взаимодействие окислов азота с кислотой, образование азотистой кислоты и ее разложение на NO и H_2O, а также испарение азотной кислоты.

Поскольку исследования проводились при относительно малом содержании окиси азота в газе с циркуляцией концентрированной кислоты, для получения более точных данных был принят динамический метод. Особенность этого метода заключается в том, что кислота взаимодействовала с газом в аппарате сетчатого типа. Орошаемая кислота поступала с определенной скоростью сверху, а газ проходил снизу по принципу противотока.

В соответствии с методом исследования был сконструирован аппарат — окислительная колонка, представляющая собой стеклянную цилиндрическую трубку диаметром 37 *мм* и высотой 530 *мм*. На расстоянии 150 *мм* от низа в трубку был впаян стеклянный сетчатый диск, в 150 *мм* от диска сверху — трубка для подачи кислоты. В боковой

части колонки имелась трубка для отвода отработанной кислоты, в нижней части — трубка для подвода газа, вверху — для отвода.

Скорость окисления скисла азота NO различной концентрации азотной кислотой определялась на установке, схема которой представлена на рис. 1. Чистый азот проходил через осушительную колонку с едкой щелочью *1*, колонку с концентрированной серной кислотой *2* и через реометр *3* в смеситель *4*. Окись азота из баллона проходила также через осушитель, наполненный щелочью *5*, осушитель с концентрированной серной кислотой *6*, через реометр *7* и поступала в смеситель *4*. Полученная газовая смесь окиси азота и азота поступала в окислительную колонку *8* снизу, а кислота из колбы *9*, подогретая до определенной температуры — сверху. Кислота подавалась в таком количестве, чтобы при данной скорости газа на тарелке образовался устойчивый слой пены. С тарелки кислота стекала через сифон *11* в сборник *12*. Чтобы определить степень окисления окиси азота азотной кислотой, во время опыта отбирали пробу газа и кислоты до и после аппарата.

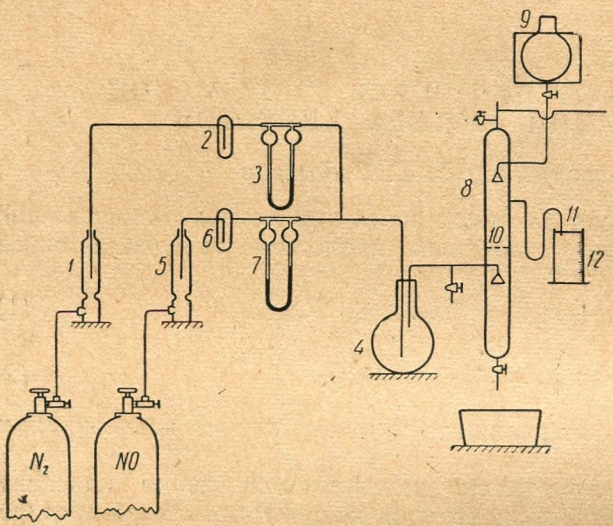

Рис. 1. Схема установки для исследования скорости окисления NO малых концентраций концентрированной азотной кислотой.

Опыты проводились при следующих условиях: концентрация окиси азота — 0,5%;

концентрация азотной кислоты — 98,3%, 95,5% и 90% при температуре 14°, 25°, 30°С.

Скорость газа $W=0{,}1$ *м/сек*, $W=0{,}2$ *м/сек*, $W=0{,}3$ *м/сек*. Время соприкосновения при таких скоростях $\tau_1 = 0{,}880$ *сек*, $\tau_2 = 0{,}58$ *сек*, $\tau_3=0{,}291$ *сек*.

Результаты опытов представлены в таблице. Здесь же приведены экспериментальные данные, на основании которых определена степень окисления окиси азота азотной кислотой.

Результаты опытов (см. таблицу) показали, что степень окисления повышается с увеличением концентрации азотной кислоты и достигает максимума при 98%-ной концентрации; степень окисления увеличивается с повышением температуры, с увеличением скорости газового потока она уменьшается.

При относительно малой скорости газового потока (0,1 *м/сек*) и продолжительном времени соприкосновения ($\tau = 0{,}880$ *сек*) степень окисления была меньше, чем при $W = 0{,}2$ и $W = 0{,}3$ *м/сек*. Это объясняется тем, что если скорость очень мала, то пена над сетчатой тарелкой не образуется, а происходит барботаж газа через слой жидкости и наблюдается провал жидкости через отверстия.

Начальная концентрация HNO_3, %	$t°$ C	NO, %	NO_2, %	Пары HNO_3, %	Степень окисления, %	Концентрация HNO_3 после опыта, %	Константа скорости окисления, K
			Скорость газа — 0,2 *м/сек*				
98,0	30	0,55	1,29	1,90	78,2	95,2	0,0263
95,2	30	0,55	1,22	1,78	70,5	91,8	0,0230
90,0	30	0,56	1,08	1,26	63,3	86,6	0,0186
98,0	20	0,56	1,01	1,73	61,7	95,0	0,0183
95,2	20	0,53	0,88	1,65	55,2	92,0	0,0150
90,0	20	0,55	0,78	1,19	47,2	87,2	0,0120
98,0	14	0,56	0,78	1,59	50,4	95,4	0,0130
95,2	14	0,55	0,69	1,35	40,3	92,0	0,0105
90,0	14	0,54	0,52	1,28	32,0	87,4	0,070
			Скорость газа — 0,3 *м/сек*				
98,3	30	0,560	1,05	1,28	62,5	94,8	0,0280
95,5	30	0,552	0,87	1,03	52,7	92,2	0,0220
90,0	30	0,560	0,75	0,73	44,6	87,4	0,0168
98,3	20	0,550	0,86	1,09	52,0	96,0	0,0221
95,5	20	0,550	0,72	1,00	43,6	92,2	0,0163
90,0	20	0,560	0,51	0,69	34,0	87,0	0,0128
98,3	14	0,560	0,72	0,74	42,7	96,5	0,0162
95,5	14	0,520	0,52	0,67	33,2	92,8	0,0126
90,0	14	0,520	0,40	0,60	25,0	87,6	0,0053

На основании полученных данных нами установлено, что оптимальная скорость находится в пределах 0,1—0,2 *м/сек*.

Константа скорости реакции окисления окиси азота азотной кислотой определяется по уравнению

$$K = \frac{\rho}{\tau} 2{,}3 \log \frac{1}{1-\alpha},$$

где ρ — гидравлический радиус насадки, равный отношению свободного объема насадки к ее поверхности, *см*;

τ — время окисления, *сек*;

α — степень окисления NO, доли единицы.

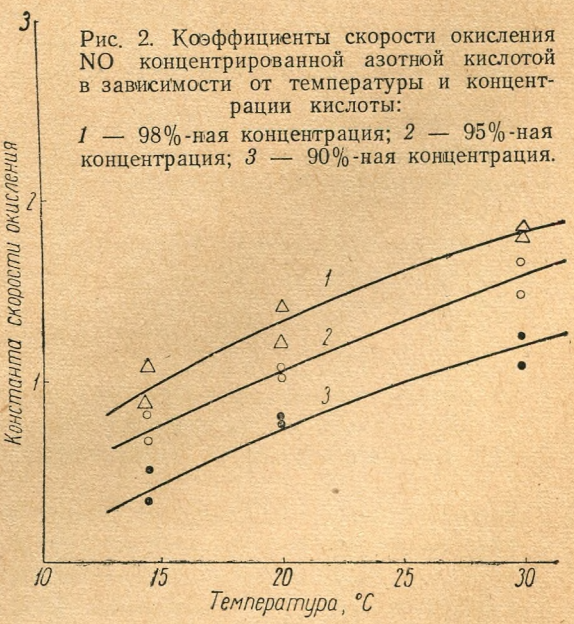

Рис. 2. Коэффициенты скорости окисления NO концентрированной азотной кислотой в зависимости от температуры и концентрации кислоты:

1 — 98%-ная концентрация; *2* — 95%-ная концентрация; *3* — 90%-ная концентрация.

На рис. 2 графически изображено изменение значения коэффициентов скорости реакции K окисления NO азотной кислотой в зависимости от температуры и концентрации азотной кислоты.

Как следует из полученных данных, скорость окисления окиси азота концентрированной азотной кислотой увеличивается с повышением температуры и концентрации кислоты.

Гетерогенное окисление окиси азота азотной кислотой желательно вести в области повышенных температур, в то время как гомогенное окисление окиси азота кислородом необходимо проводить при пониженных температурах.

ВЫВОДЫ

1. С повышением концентрации азотной кислоты скорость окисления окиси азота увеличивается.
2. С повышением температуры скорость окисления окиси азота увеличивается.
3. Оптимальная скорость газового потока находится в пределах: от 0,1 до 0,2 *м/сек.*
4. При определении константы скорости реакции установлено, что скорость реакции подчиняется уравнению 1-го порядка.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Сапожников. ЖРФО, 1900, № 32, 748.
2. Chaembers and Sherwood. Amer. Chem. Soc., 1937, № 59, 2, 316.
3. Bodenstein. Phys. Chem., 1922, № 100, 63.
4. В. И. Атрощенко, С. И. Каргин. Технология азотной кислоты. Изд-во ХГУ, Харьков, 1962.
5. В. И. Атрощенко и др. Технология связанного азота, гл. XIII, стр. 216. Изд-во ХГУ, Харьков, 1962.