

К.А. КУЧЕР, Министерство промышленной политики Украины

В.И. СОЗОНТОВ, докт. техн .наук, **В.В. КАЗАКОВ**, докт. техн .наук,
 ЗАО "Северодонецкое объединение Азот", г. Северодонецк, Украина

Г.И. ГРИНЬ, докт. техн .наук, НТУ "ХПИ", г. Харьков. Украина

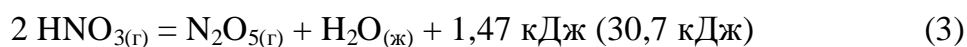
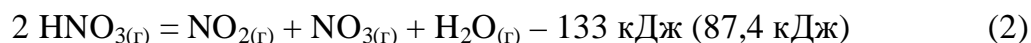
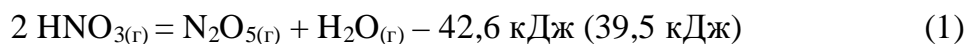
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

На підставі теоретичних досліджень показана можливість отримання розчинів $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_5$ методом термічного розкладання концентрованої азотної кислоти і ректифікації продуктів, що виникають. Розраховані термодинамічні константи і концентрації компонентів в умовах хімічної рівноваги можливих реакцій, що протікають в процесі розкладання азотної кислоти.

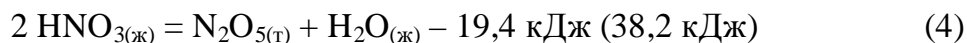
Based on theoretical research, a possibility is shown to produce $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_5$ solutions through thermal decomposition of nitric acid and rectification of obtained products. Thermodynamic constants and concentrations of components are calculated in conditions of chemical equilibrium of possible reactions observed during nitric acid decomposition.

Структура азотной кислоты и склонность ее к самоионизации с образованием ионов NO_2^+ и NO_3^- при высоких концентрациях указывают на то, что эти свойства могут служить основой для разработки технологии получения растворов $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_5$ методом термического разложения HNO_3 при температуре ее кипения под атмосферным давлением.

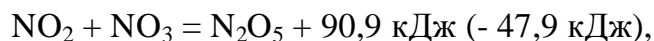
В газовой фазе N_2O_5 образуется по уравнениям (в скобках указаны значения изменений стандартных свободных энергий) [1, 2]:



Наряду с реакцией самоионизации в жидкой фазе протекает также реакция:



Образующиеся по реакции (2) NO_2 и NO_3 реагируют по уравнению:

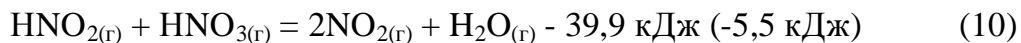
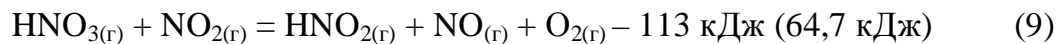
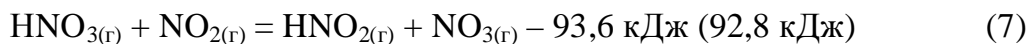
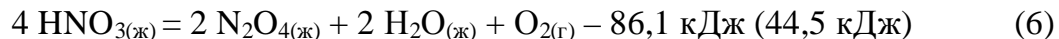
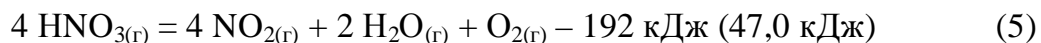


равновесие которого значительно смещено в правую сторону, так как энергия Гиббса отрицательна и составляет 47,9 кДж/моль.

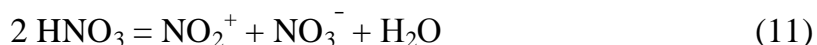
Однако следует отметить, что разложение азотной кислоты по реакции (2) наименее вероятно, поскольку у нее изменение свободной энергии положительное и в 2,2 – 2,9 раза больше по сравнению с другими реакциями.

Эндотермические реакции (1) и (4) имеющие близкие положительные значения энергии Гиббса, равные 39,5 и 38,2 кДж/моль соответственно, вероятны в равной мере, поскольку первая протекает в газовой фазе, а вторая – в жидкости. Наиболее вероятно разложение азотной кислоты по реакции (3), имеющей энергию Гиббса 30,7 кДж/моль, с образованием газообразного N_2O_5 , сопровождающегося конденсацией паров H_2O , которая дает незначительный отрицательный тепловой эффект, т.е. реакция идет с небольшим выделением тепла.

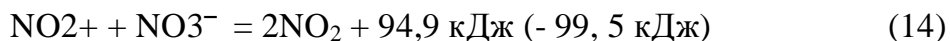
Для успешной реализации технологического процесса получения растворов $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_5$ необходима ректификация азотной кислоты сверхазеотропной концентрации. При атмосферном давлении в процессе ректификации массовая концентрация HNO_3 будет понижаться до 70 %, а температура повышаться до 122 °С. В результате этого будет наблюдаться разложение азотной кислоты и, следовательно, снижается степень ее использования. Нежелательное разложение HNO_3 может протекать по уравнениям:



Не исключено разложение HNO_3 в жидкой фазе по уравнению:



с последующим переносом электрона по реакции и распадом оксидов азота по уравнениям:



Отсутствие термодинамических констант для NO_2^+ не позволяет определить изменение свободных энергий и тепловых эффектов реакций (11) и (12) и, следовательно, направление процессов.

Реакции разложения азотной кислоты в газовой (5) и жидкой (6) фазах, сопровождающиеся образованием NO_2 и N_2O_4 , имеют сравнительно большие положительные энергии Гиббса, указывающие на смещение равновесий в левую сторону. Равновесия реакций взаимодействия HNO_3 с образующимся NO_2 (7) и (9) еще сильнее смещены влево, так как их энергии Гиббса положительны и в 1,5 – 2,0 раза больше, чем реакций (5) и (6). Распад неустойчивого NO_3 по уравнению (8) будет способствовать смещению вправо равновесия реакции (7), а взаимодействие азотистой и азотной кислот (10) – реакции (9). Все реакции, связанные с процессом разложения азотной кислоты, идут с поглощением тепла, поэтому при повышении температуры их равновесия будут смещаться в правую сторону. При разработке технологического процесса получения растворов HNO_3 – N_2O_5 методом термического разложения азотной кислоты и ректификации образующихся продуктов необходимо учитывать побочные реакции, в том числе и распада N_2O_5 , ведущие к снижению выхода готового продукта и степени полезного использования исходного сырья.

Исходя из механизма разложения азотной кислоты, пентаоксид диазота образуется по реакциям (1) – (4). Константы равновесий этих реакций при стандартных условиях соответственно равны $1,3 \cdot 10^{-7}$; $5,6 \cdot 10^{-10}$; $4,5 \cdot 10^{-6}$; $2,1 \cdot 10^{-7}$, что характеризует смещение равновесий в левую сторону. Все реакции, за исключением (2), протекают без изменения объема.

Так как реакция (2) наиболее вероятна, то процесс термического разложения HNO_3 целесообразно проводить при атмосферном давлении и температуре кипения концентрированной азотной кислоты, равной 85 °С.

Константы равновесий реакций разложения HNO_3 при указанной температуре составляют $2,3 \cdot 10^{-6}$; $4,6 \cdot 10^{-12}$; $4,0 \cdot 10^{-6}$ и $7,6 \cdot 10^{-7}$.

Константа равновесия экзотермической реакции (3), сопровождающаяся конденсацией паров воды, с повышением температуры незначительно понижается. В то время как константы равновесий других реакций, протекающих с поглощением тепла, при увеличении температуры возрастают.

Для определения количеств разложившейся азотной кислоты и образовавшегося N_2O_5 используем реакцию (1), константа равновесия которой имеет вид [3]:

$$K_p = P_{N_2O_5} \cdot P_{H_2O} / P_{HNO_3}^2 \quad (15)$$

Из взятого 1 моля HNO_3 разлагается x молей. При достижении равновесия в газовой фазе будет содержаться: $1 - x$ молей HNO_3 ; $0,5x$ молей N_2O_5 и $0,5x$ молей H_2O .

Общее число молей равно 1.

При атмосферном давлении константа равновесия разложения HNO_3 равна:

$$2,3 \cdot 10^{-6} = 0,5x \cdot 0,5x / (1 - x)^2 \quad (16)$$

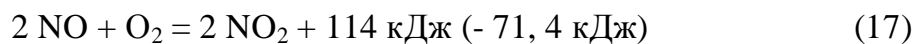
Число молей разложившейся азотной кислоты составляет $3,03 \cdot 10^{-3}$, а образовавшегося N_2O_5 – $1,52 \cdot 10^{-3}$ моля. Так как из 1 моля HNO_3 разложилось $3,03 \cdot 10^{-3}$ молей, то можно отметить, что степень разложения при достижении равновесия равна приблизительно 0,3 %, а объемная концентрация N_2O_5 в газовой смеси составляет 0,15 %. Увеличение концентрации N_2O_5 можно получить за счет ректификации образующихся продуктов при эффективных технологических и гидродинамических параметрах процесса.

Наряду с реакциями, приводящими к образованию N_2O_5 , протекают побочные реакции разложения HNO_3 и N_2O_5 . Разложение N_2O_5 будет происходить в укрепляющей части ректификационной колонны. При температуре кипения безводной азотной кислоты константа равновесия реакции разложения N_2O_5 в газовой фазе возрастает на порядок и составляет $2,2 \cdot 10^4$. С целью снижения степени разложения N_2O_5 необходимо создание определенных условий, предотвращающих достижение равновесия, а также уменьшение температуры.

В исчерпывающей части ректификационной колонны будет разлагаться азотная кислота по реакциям (5) – (10). При стандартных условиях константы равновесия реакций разложения HNO_3 в газовой (5) и жидкой (6) фазах соот-

ветственно равны $6,2 \cdot 10^{-9}$ и $1,7 \cdot 10^{-8}$. В процессе ректификации азотной кислоты ее концентрация будет понижаться до азеотропного состава, а температура повышаться до $122 \text{ }^\circ\text{C}$. Константы равновесий этих реакций будут составлять при данной температуре $1,0$ и $8,4 \cdot 10^{-5}$, т.е. разложение азотной кислоты проходит преимущественно в газовой фазе.

Рассматривая механизм разложения HNO_3 по реакциям (7) – (10), видно, что константа равновесия реакции взаимодействия HNO_3 и NO_2 при $122 \text{ }^\circ\text{C}$ составляет $6,6 \cdot 10^{-13}$. Смещению равновесия вправо этой реакции способствует распад NO_3 по реакции (8), константа равновесия которой равна $5,4 \cdot 10^5$ и реакция взаимодействия азотной и азотистой кислот (10), константа равновесия которой составляет $4,6 \cdot 10^2$. Константа равновесия реакции взаимодействия HNO_3 и NO_2 , протекающая по уравнению (9), равна $3,6 \cdot 10^{-7}$. На смещение равновесия этой реакции будет оказывать реакция (10) и взаимодействие NO и O_2 по уравнению (17), константа равновесия которого



при этих условиях составляет $3,7 \cdot 10^7$.

Количество разложившейся азотной кислоты находим из уравнения константы равновесия, которое имеет вид:

$$K_p = P_{\text{NO}_2}^4 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot P_{\text{O}_2} / P_{\text{HNO}_3}^4 \quad (18)$$

Если взять 1 моль HNO_3 , из которого разложилось x молей, то равновесные числа молей компонентов газовой фазы будут соответственно равны: $1-x$ молей HNO_3 ; x молей NO_2 ; $0,5x$ молей H_2O и $0,25x$ молей O_2 .

Общее число молей составляет $1 + 0,75x$.

При общем давлении, равном 1, константа равновесия описывается уравнением:

$$1 = (x/1+0,75x)^4 \cdot (0,5x/1+0,75x)^2 \cdot 0,25x/1+0,75x : (1-x/1+0,75x)^4, \quad (19)$$

из которого находим число молей разложившейся HNO_3 , равное $0,774$, т.е. степень разложения составляет $77,4 \%$.

В равновесном состоянии газовая фаза будет содержать $14,3 \%$ HNO_3 ; $48,9 \%$ NO_2 ; $24,5 \%$ H_2O и $12,3 \%$ O_2 .

Таким образом, теоретически определены условия разложения HNO_3 с образованием N_2O_5 и протекания побочных реакций, снижающих степень ис-

пользования исходного сырья, и показано, что при установлении химического равновесия степень разложения HNO_3 по реакциям, ведущим к получению N_2O_5 , составляет 0,3 %, а к образованию NO_2 – 77,4 %.

Установлено, что для повышения выхода продукта и степени использования HNO_3 необходимо обеспечение оптимальных технологических и гидродинамических параметров процесса термического разложения концентрированной азотной кислоты и ректификации образующихся продуктов.

Список литературы: 1. *Атрощенко В.И.* Технология азотной кислоты / *В.И. Атрощенко, С.Н. Каргин.* – М.: Химия, 1970. – 496 с. 2. *Карпетьянц М.Х.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ / *М.Х. Карпетьянц, М.Л. Карпетьянц.* – М.: Химия, 1968. – 470 с. 3. *Бурмистрова О.А.* Практикум по физической химии / *О.А. Бурмистрова, М.Х. Карпетьянц;* под ред. *С.В. Горбачева.* – М.: Высшая школа, 1974. – 496 с.

Поступила в редколлегию 22.03.10

УДК 661.566.081.2

Н.А. МОРОЗ, Б.К. ГАРМАШ, М.И. ВОРОЖБИЯН, докт. техн. наук,
УкрГАЖТ, г. Харьков, Украина
А.Я. ЛОБОЙКО, докт. техн. наук, **Н.Б. МАРКОВА**,
НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина

К ВОПРОСУ О СОВЕРШЕНСТВОВАНИИ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

У статті розглянуті деякі технічні рішення, спрямовані на покращання роботи промислових агрегатів виробництва азотної кислоти. На підставі одержаних результатів обстеження та проведених досліджень була запропонована реконструкція абсорбційної колони, приведені зрівняльні характеристики роботи агрегату до і після реконструкції.

Some technical decisions, directed to work improvement of industrial production aggregates of nitric acid were examined in this article. The reconstruction of absorption column was offered at the base of received investigation results and made researches, comparative work aggregate characteristics before and after reconstruction were shown.

Совершенствование производства азотной кислоты с точки зрения энергосбережения и уменьшения выбросов оксидов азота в окружающую