

УДК 661.56+533.2+661.98

РАВНОВЕСНОЕ ДАВЛЕНИЕ ПАРОВ ОКСИДОВ АЗОТА И АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ НАД НИТРОЗОЙ С МАССОВОЙ ДОЛЕЙ ИСХОДНОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ 73 %

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

ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»,
Н. Новгород, e-mail: lab202@dfngtu.nnov.ru

Определены парциальные давления паров оксидов азота (II) и (III), азотной кислоты и суммарное давление над нитрозами, содержащими 73% исходной серной кислоты, в интервале температур 293 – 433К и нитрозности раствора 0,5 – 4,0% N_2O_3 и 0,10 – 1,04% HNO_3 . Приведены графики зависимости парциального давления оксидов азота (II) и (III), азотной кислоты и суммарного давления паров от температуры при нитрозности 0,5 – 4,0% N_2O_3 и 0,10 – 1,04% HNO_3 . По полученным экспериментальным данным были выведены эмпирические уравнения для расчета равновесного парциального 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 (II) и (III), азотной кислоты и суммарного давления в изученных интервалах изменения нитрозности раствора и температуры. 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 EQUILIBRIUM VAPOR PRESSURE OF NITROGEN OXIDES AND NITRIC ACID OVER NITROSOL SOURCE WITH A MASS FRACTION OF SULPHURIC ACID 73 %

Kim P.P., Petrovskiy A.M., Chubenko M.N., Komarov V.A.

FSBEI HE «Nizhny Novgorod state technical University n.a. R. E. Alekseev», N. Novgorod,
e-mail: lab202@dfngtu.nnov.ru

Defined partial pressure of the vapors of nitrogen oxides (II) and (III) acid, nitric acid and the total pressure over nitrosated derivatives containing 73% of the original sulphuric acid, in the temperature range 293 – 433K and nitronate solution of 0,5 – 4,0% of N_2O_3 and 0,10 – 1,04% HNO_3 . The dependences of partial pressure of nitrogen oxides (II) and (III) acid, nitric acid and total vapor pressure on temperature at nitronet 0,5 – 4,0% N_2O_3 and 0,10 – 1,04% HNO_3 . The experimental data obtained have been deduced empirical equations for the calculation of equilibrium partial pressures of vapors of nitrogen oxides (II), (III), nitric acid and the total pressure. A table of values of coefficients in empirical equations. According to the derived equations can calculate the partial pressure of nitrogen oxides (II) and (III) acid, nitric acid and the total pressure in the investigated intervals of changes in nitrosodi of the solution and temperature. The obtained experimental data can be used to calculate equipment of denitration process and clarify the mechanism of acid hydrolysis nitroglycerine.

Keywords: sulfuric acid, nitrose, partial pressure, oxides of nitrogen, nitric acid, denitration

Проблема утилизации диоксида серы из отходящих газов весьма актуальна как с экологической, так и с экономической точки зрения. Для решения этой задачи было предложено и разработано много технических мероприятий, часть из которых осуществлены на крупных промышленных объектах. Однако в настоящее время еще нет универсального метода извлечения и использования диоксида серы, который при любых условиях обладал бы бесспорными преимуществами перед другими. Для разных промышленных объектов в зависимости от конкретных технико-экономических условий наиболее эффективными оказываются различные методы. Появились качественно новые источники отходящих газов, содержащие концентрированный сернистый газ. Такие сернистые газы получают главным образом на предприятиях цветной металлургии. Наибольшее внимание заслуживают отходящие газы, получаемые при кислородно-взвешенной

плавке медных концентратов и кислородно-взвешенной циклонной электротермической плавки свинцово-цинковых концентратов. Концентрация диоксида серы в таких отходящих газов доходит до 80 – 90%. Такие газы эффективно и с максимальной выгодой можно использовать, комбинируя производство серной и азотной кислот [3].

В производствах серной кислоты нитрозным способом и азотной кислоты существует очевидная родственность, как в аппаратурном оформлении, так и в самом химизме процесса. Усилия, направленные отдельно в каждой отрасли промышленности, мешали учесть и использовать взаимные выгоды совмещения этих производств.

Проведенные исследования по денитрации нитрозной серной кислоты, содержащей 1,76 – 4,00% N_2O_3 , концентрированным сернистым газом показали, что уменьшение массовой доли серной кислоты до 74 – 73% вызывает значительное увеличение интен-

сивности переработки диоксида серы нитрозой [1]. Ниже этой концентрации рост указанной величины замедляется и ход кривых меняет свое направление. Благоприятное влияние на регенерацию оксидов азота в башенной системе при уменьшении концентрации нитрозы до содержания 73% H_2SO_4 отмечали также и другие исследователи [5].

В связи с исследованием денитрации нитрозной серной кислоты с использованием отходящих концентрированных сернистых газов предприятия цветной металлургии и расчета оборудования процесса денитрации возникла необходимость определения равновесного парциального давления оксидов азота и азотной кислоты над нитрозой, содержащей серную кислоту 73%.

Цель исследования

Исследовать равновесные парциальные давления оксидов азота (II) и (III), азотной кислоты в нитрозе, содержащей 0,5 – 4,0% N_2O_3 , 0,10 – 1,04% HNO_3 , с массовой долей исходной серной кислоты 73% в интервале температур 293 – 433 К.

Материалы и методы исследования

Для расчета колонны денитрации необходимо знание равновесного парциального давления оксидов азота и азотной кислоты над нитрозой с массовой долей серной кислоты 73%. Такое исследование было выполнено в интервале температур 293 – 433 К и нитрозности кислоты 0,5 – 4,0% N_2O_3 . При этом содержание азотной кислоты менялось от 1,04% при нитрозности 4,0% N_2O_3 и 0,58% при нитрозности 2,5% N_2O_3 до 0,18% при нитрозности 1,5% N_2O_3 и 0,10% при нитрозности 0,5% N_2O_3 . В известных источниках информации такие данные отсутствуют.

Растворы для исследования готовили путем растворения кристаллов нитрозилсерной кислоты в серной кислоте с исходной концентрацией 73% H_2SO_4 .

Известно [4], что в нитрозе, исходная серная кислота которой 73% H_2SO_4 , 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.

Установка и методика исследования, анализа и обработки полученных данных описаны ранее [2].

Результаты исследования и их обсуждение

Впервые были определены равновесные парциальные давления не только оксида азота (III) и азотной кислоты, но и оксида азота (II). На рис. 1–4 представлены графики зависимостей парциальных давлений N_2O_3 , HNO_3 , NO и суммарного давления оксидов азота от температуры при концентрации исходной серной кислоты 73%.

При нитрозности раствора 0,5% N_2O_3 и 0,10% HNO_3 повышение температуры с 293 до 373 и 433 К равновесные парциальные давления оксида азота (II) возрастает с 0,01 до 0,05 и 0,09 кПа (в 5 и 9 раз), оксида азота (III) – с 0,2 до 1,4 и 9,1 кПа (в 7 и 45,5 раз), азотной кислоты с 0,06 до 0,5 и 2 кПа (в 8,3 и 33,3 раз), а суммарное давление с 0,27 до 1,95 и 11,19 кПа (в 7,2 и 41,4 раз). При нитрозности 1,5% N_2O_3 и 0,18% HNO_3 при тех же условиях парциальное давление оксида азота (II) возрастает с 0,01 до 0,08 и 0,14 кПа (в 8 и 14 раз), оксида азота (III) – с 0,4 до 2,4 и 11,4 кПа (в 6 и 28,5 раз), азотной кислоты – с 0,1 до 0,8 и 3,6 кПа (в 8 и 36 раз), а суммарное давление с 0,51 до 3,28 и 15,14 кПа (в 6,4 и 29,7 раз).

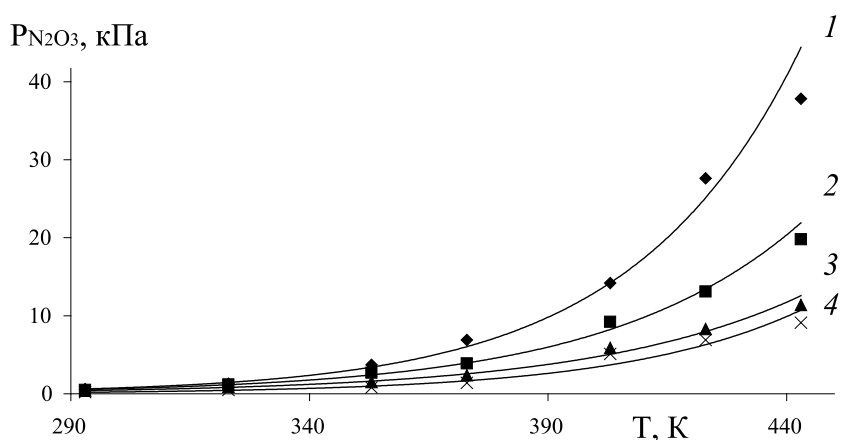


Рис. 1. Зависимость парциального давления паров N_2O_3 от температуры при концентрации серной кислоты 73% и при концентрации N_2O_3 : 1 – 4,0%; 2 – 2,5%; 3 – 1,5%; 4 – 0,5%

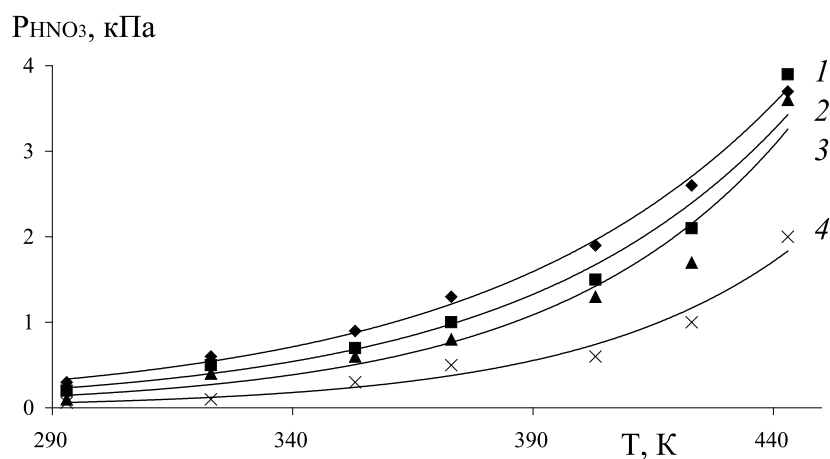


Рис. 2. Зависимость парциального давления паров HNO_3 от температуры при концентрации серной кислоты 73 % и при концентрации N_2O_3 : 1 – 4,0 %; 2 – 2,5 %; 3 – 1,5 %; 4 – 0,5 %

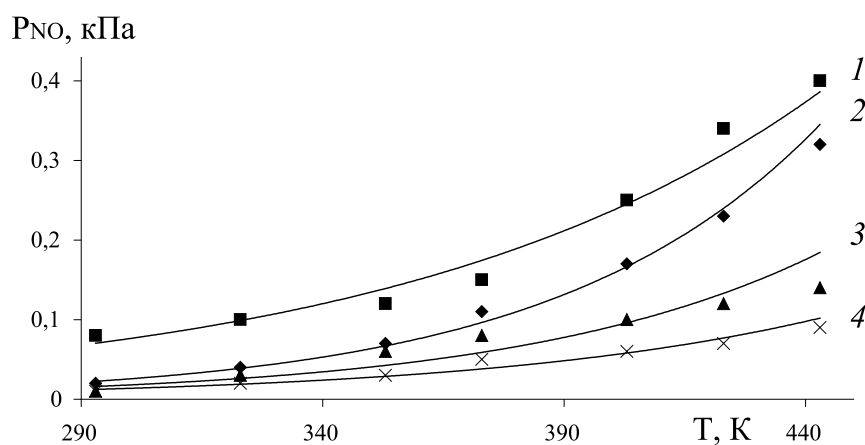


Рис. 3. Зависимость парциального давления паров NO от температуры при концентрации серной кислоты 73 % и при концентрации N_2O_3 : 1 – 4,0 %; 2 – 2,5 %; 3 – 1,5 %; 4 – 0,5 %

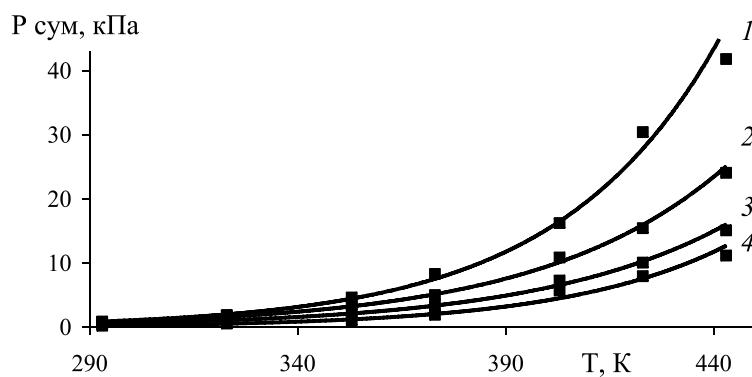


Рис. 4. Зависимость суммарного давления паров от температуры при концентрации серной кислоты 73 % при концентрации N_2O_3 : 1 – 4,0 %; 2 – 2,5 %; 3 – 1,5 %; 4 – 0,5 %

Значения коэффициентов

	a	b	c	d	e	f	g	h
$P_{N_2O_3}$	-0,0003	0,00251	-0,0057	0,0139	-0,1022	0,9068	-2,2881	5,0201
P_{HNO_3}	0,0001	-0,0007	0,0004	0,0098	0,030	-0,1181	-0,4639	4,3343
P_{NO}	0,0011	-0,00677	0,011	0,0022	0,5101	-3,0818	4,6782	2,0722
$P_{сум}$	-0,0002	0,00178	-0,0044	0,013	-0,0473	0,5385	-1,7018	4,5603

При нитрозности 2,5% N_2O_3 и 0,58% HNO_3 парциальные давления оксида азота (II) возрастает с 0,02 до 0,11 и 0,32 кПа (в 5,5 и 16 раз), оксида азота (III) – с 0,5 до 3,9 и 19,8 кПа (в 7,8 и 39,6 раз), азотной кислоты с 0,2 до 1,0 и 3,9 кПа (в 5 и 19,5 раз), а суммарное давление с 0,72 до 5,01 и 24,06 кПа (в 7 и 33,4 раз). При нитрозности 4,0% N_2O_3 и 1,04% HNO_3 парциальные давления оксида азота (II) возрастает с 0,08 до 0,15 и 0,40 кПа (в 1,9 и 5 раз), оксида азота (III) – с 0,6 до 6,9 и 37,8 кПа (в 11,5 и 63 раз), азотной кислоты с 0,3 до 1,3 и 3,7 кПа (в 4,3 и 12,3 раз), а общее давление с 0,98 до 8,35 и 41,90 кПа (в 8,5 и 42,8 раз).

По полученным экспериментальным данным было выведено эмпирическое уравнение для определения как равновесного парциального давления оксидов азота и азотной кислоты, так и суммарного давления паров во всем исследованном диапазоне изменения компонентов.

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

где P – равновесное парциальное давление, кПа; T – температура, К; $C_{N_2O_3}$ – содержание N_2O_3 в нитрозе, % масс.

Значения коэффициентов приведены в таблице.

Максимальное отклонение расчетных данных от экспериментальных не превышает $\pm 8\%$.

Полученные экспериментальные данные можно использовать для расчета оборудования процесса денитрации и выяснения механизма гидролиза нитрозилсерной кислоты.

Выводы

1. Изучены равновесные парциальные давления оксидов азота и азотной кислоты над нитрозой, содержащей 0,5 – 4,0% N_2O_3 , 0,10 – 1,04% HNO_3 , 73% H_2SO_4 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., Ким П.П. Денитрация нитрозы 100% сернистым газом // Журнал Прикладная химия. – 1969. – № 9. – С. 1921–1925.
2. Иошпа И.Е., Перетрутов А.А., Ким П.П. Равновесное давление окислов азота над нитрозами, содержащими свободную азотную кислоту. // Журнал Прикладная химия. – 1973. – № 5. – С. 967–972.
3. Ким П.П., Иошпа И.Е., Малин К.Н. Совместные производства серной и азотной кислот с использованием концентрированного сернистого газа. // Журнал Хим. пром-сть. – 1983. – № 9. – С. 34–36.
4. Малин К.М., Архин Н.Л., Боресков Т.К., Слинко М.Г. Технология серной кислоты. – М. – Л.: Госхимиздат, 1950 – 570 с.
5. Савинкова Е.И., Олесова А.Л. Влияние концентрации серной кислоты на регенерацию окислов азота в башенной системе. // Сборник Химия и технология минеральных удобрений. – Ташкент. Изд. ФАН Узб.ССР, 1966. – С. 65–72.