

УДК 661.25

**ДЕНИТРАЦИЯ ОТРАБОТАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ  
ОКСИДЫ АЗОТА (III), ДЕНИТРИРУЮЩИМИ АГЕНТАМИ,  
ДЕФИКСИРУЮЩИМИ СВЯЗАННЫЙ АЗОТ****Ким П.П., Пастухова Г.В., Чубенко М.Н., Перетрутов А.А., Комаров В.А.***ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,  
Н. Новгород, e-mail: lab202@dfngtu.nnov.ru*

Выполнен термодинамический анализ взаимодействия оксида азота (III) (азотистой кислоты) с гидроксиламином, муравьиной и щавелевой кислотами, глюкозой, карбамидом, сульфатом и сульфитом аммония при температурах 298 и 403 К, который показал, что термодинамически разрешено образование всех предполагаемых продуктов, так как величина энергии Гиббса получилась отрицательной и достаточно большой по абсолютной величине. Судя по величине энергии Гиббса, предпочтительнее протекание реакции с восстановлением соединений азота до элементарного азота и окисление углерода восстановителей до оксидов углерода (II) и (IV). По активности большинство восстановителей, исходя из полученных данных, близки при взаимодействии оксида азота (III) с денитрирующими агентами до элементарного азота и диоксида углерода и при 403 К величина энергии Гиббса находится в пределах 570 – 773 кДж/моль. Исключение составляет гидроксилламин (2088), муравьиная и щавелевая кислоты (1168 и 2923 кДж/моль). Экспериментальное исследование показало, что все испытанные денитрирующие агенты преимущественно восстанавливают до элементарного азота и диоксида углерода для углеродсодержащих восстановителей.

**Ключевые слова:** серная кислота, отработанная серная кислота, оксиды азота, дениитрация, дениитрирующие агенты

**DINITRATE SPENT SULFURIC ACID, CONTAINING NITROGEN OXIDES (III),  
GENERIRUUSHAYA AGENTS DEFICITULUI ASSOCIATED NITROGEN****Kim P.P., Pastuhova G.V., Chubenko M.N., Peretrutov A.A., Komarov V.A.***Nizhny Novgorod state technical University n.a. R.E. Alekseev, N. Novgorod,  
e-mail: lab202@dfngtu.nnov.ru*

Performed thermodynamic analysis of the interaction of nitric oxide (III) (nitrous acid) with hydroxylamine, formic and oxalic acids, glucose, carbamide, sulfate and ammonium sulfite at temperatures of 298 and 403 K, which showed that the thermodynamically allowed the formation of all products alleged as the value of the Gibbs energy has turned negative and sufficiently large in absolute value. Judging by the size of energy of Gibbs, is preferable where the reaction with the restoration of nitrogen compounds to form elemental nitrogen and oxidation of carbon reductant to the oxides of carbon (II) and (IV). Activity most of the reducing agent, based on the data, close in the interaction of nitric oxide (III) with generiruushaya agents to form elemental nitrogen and carbon dioxide and at 403 K the value of the Gibbs energy is in the range of 570 – 773 kJ/mol. With the exception of the hydroxylamine (2088), formic and oxalic acids (1168 and 2923 kJ/mol). A pilot study showed that all tested generiruushaya agents mostly reduced to elemental nitrogen and of carbon dioxide and carbonaceous reducing agents.

**Keywords:** sulfuric acid, spent sulfuric acid, oxides of nitrogen, dinitrate, generiruushaya agents

В производстве энергонасыщенных веществ, процессах алкилирования, концентрирования азотной кислоты с помощью серной кислоты абсолютный расход серной кислоты сравнительно невелик, но большое количество ее выводят из цикла в виде отработанной серной кислоты (ОСК). Одним из путей утилизации такой ОСК является дениитрация и концентрирование с целью повторного использования в основном производстве. Использование ОСК позволяет наряду с частичным обеспечением потребности промышленности в серной кислоте и сокращением единовременных и текущих затрат на развитие сернокислотного производства решать актуальные социально-экономические задачи предотвращения вредных выбросов в окружающую среду. Кроме

того, перспективами развития химической промышленности намечен ускоренный рост производства серной кислоты высокого качества, удовлетворяющий мировым требованиям. Глубокая дениитрация, обеспечивающая повышение сортности кислоты и требуемой степени очистки ОСК, возможно при добавке различных дениитрирующих агентов, восстанавливающих соединения азота. Оксид азота (III) может восстанавливаться с выделением таких продуктов как элементарного азота, оксидов азота (I) и (II), азотистой кислоты. При использовании углеродсодержащих добавок в газовую фазу могут выделиться оксиды углерода (II) и (IV). Термодинамический анализ взаимодействия оксида азота (III) (или азотистой кислоты) и исследования состава газовой

фазы [3, 5] показали, что все испытанные денитрирующие агенты можно разбить на две группы: одни преимущественно восстанавливают соединения азота до элементарного азота, а другие – преимущественно до оксида азота (II).

**Цель исследования**

Целью работы явилось исследование термодинамического анализа взаимодействия оксида азота (III) с денитрирующими агентами, дефиксирующими связанный азот при температурах 298 и 403 К и денитрации нитрозы, содержащей оксиды азота (III) с массовой долей серной кислоты 70%, с испытанными денитрирующими агентами.

**Материалы и методы исследования**

Для исследования нитрозы готовили путем растворения кристаллов нитрозилсерной кислоты в серной кислоте с массовой долей исходной серной кислоты 70%. Методика проведения экспериментов и обработки полученных данных описаны ранее [1, 2, 4, 6].

**Результаты исследования и их обсуждение**

Выполнен термодинамический анализ взаимодействия оксида азота (III) (азотистой кислоты) с восстановителями (табл. 1).

Изучена денитрация серной кислоты с массовой долей серной кислоты 70%, содержащей 0,03% N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, с добавками вышеприведенных восстановителей с одновременной продувкой кислоты воздухом. Нормы восстановителей принимали по стехиометрии из расчета восстановления N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до NO. Наиболее высокой денитрирующей активностью среди изученных добавок обладает гидроксиламин. Так, при 373 К и времени продувки 10 минут достигнута степень денитрации более 99% (остаточное содержание N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> менее 0,0003%). Продувка воздухом без денитрирующих добавок при аналогичных условиях и времени 2 часа и температуре 443 К позволяет удалять не более 55% N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 1). Несколько меньшей активностью обладает карбамид и глюкоза (рис. 2 и 3).

**Таблица 1**

Значение энергии Гиббса при взаимодействии оксида азота (III) (азотистой кислоты) с восстановителями

| Восстановитель     | -ΔG <sup>0</sup> <sub>T</sub> , кДж/моль N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (HNO <sub>2</sub> ). |                                   |                     |                     |                      |             |
|--------------------|---|-----------------------------------|---------------------|---------------------|----------------------|-------------|
|                    | N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>  | N <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> | NO, CO <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> , CO | N <sub>2</sub> O, CO | NO, CO      |
| Температура 298 К  |   |                                   |                     |                     |                      |             |
| Гидроксиламин      | 2174<br>(1080)  | 610<br>(298)                      | 134<br>(61)         | –                   | –                    | –           |
| Муравьиная кислота | 949<br>(467)  | 576<br>(281)                      | 249<br>(112)        | –                   | –                    | –           |
| Щавелевая кислота  | 1141<br>(565)   | 703<br>(345)                      | 313<br>(144)        | –                   | –                    | –           |
| Глюкоза            | 861<br>(424)  | 517<br>(251)                      | 207<br>(97)         | 809<br>(398)        | 482<br>(244)         | 413<br>(88) |
| Карбамид           | 813<br>(400)  | 321<br>(153)                      | 50<br>(26)          | 763<br>(375)        | 727<br>(115)         | 43<br>(14)  |
| Сульфит аммония    | 745<br>(366)  | 286<br>(136)                      | 53<br>(20)          | –                   | –                    | –           |
| Сульфат аммония    | 694<br>(312)  | 235<br>(110)                      | 47<br>(9)           | –                   | –                    | –           |
| Температура 403 К  |   |                                   |                     |                     |                      |             |
| Гидроксиламин      | 2088<br>(1057)  | 594<br>(309)                      | 158<br>(92)         | –                   | –                    | –           |
| Муравьиная кислота | 1168<br>(597)   | 760<br>(393)                      | 706<br>(175)        | –                   | –                    | –           |
| Щавелевая кислота  | 2923<br>(1474)  | 1961<br>(961)                     | 919<br>(460)        | –                   | –                    | –           |
| Глюкоза            | 632<br>(329)  | 370<br>(198)                      | 132<br>(79)         | 424<br>(225)        | 231<br>(128)         | 62<br>(44)  |
| Карбамид           | 773<br>(391)  | 301<br>(164)                      | 85<br>(55)          | 713<br>(396)        | 232<br>(128)         | 50<br>(38)  |
| Сульфит аммония    | 699<br>(362)  | 273<br>(149)                      | 74<br>(50)          | –                   | –                    | –           |
| Сульфат аммония    | 570<br>(298)  | 208<br>(117)                      | 48<br>(201)         | –                   | –                    | –           |

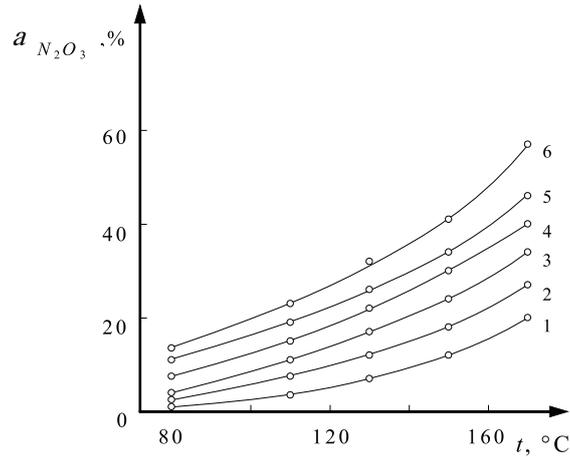


Рис. 1. Ход изменения степени отдувки оксида азота (III) ( $\alpha_{N_2O_3}$ , %) воздухом от температуры ( $t$ ) при продолжительности: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60; 4 – 80; 5 – 100; 6 – 120 минут

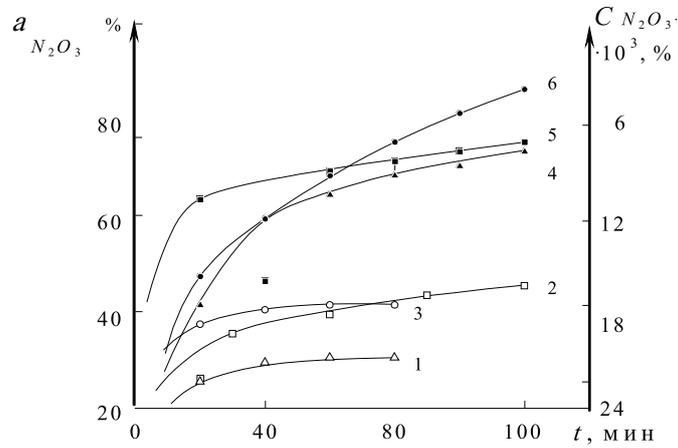


Рис. 2. Зависимость степени денитрации по оксиду азота (III) ( $\alpha_{N_2O_3}$ , %) и остаточной концентрации ( $C_{N_2O_3}$ , %) от времени при введении стехиометрической нормы восстановителя: 1 – щавелевая кислота; 2 – сульфат аммония; 3 – сульфит аммония; 4 – глюкоза; 5 – карбамид; 6 – муравьиная кислота

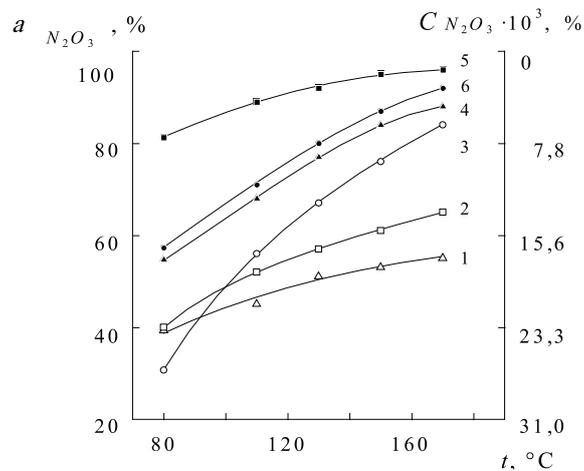


Рис. 3. Влияние температуры ( $t$ ) на степень денитрации ( $\alpha_{N_2O_3}$ , %) и остаточную концентрацию ( $C_{N_2O_3}$ ) при 40 минутах с восстановителями: 1 – щавелевая кислота; 2 – сульфат аммония; 3 – сульфит аммония; 4 – глюкоза; 5 – карбамид; 6 – муравьиная кислота

Воздух, подаваемый на продувку кислоты, способствует как ускорению процесса денитрации, удаляя продукты реакции, так и замедляет процесс вследствие концентрирования серной кислоты. Несколько меньшей активностью обладают карбамид и глюкоза. Обработка кислоты этими восстановителями при 403 К и продолжительности продувки воздухом более 60 мин не позволила достичь степени денитрации выше 65%. Влияние температуры на степень удаления оксида азота (III) карбамидом незначительно. Так, повышение температуры с 353 до 443 К при сорокаминутной продувке воздухом привело к возрастанию степени денитрации меньше, чем на 6% (с 66,4 до 72,0%). При этих же условиях при очистке глюкозой степень денитрации возрастает с 36% до 70%.

Остальные восстановители (сульфат и сульфит аммония, щавелевая кислота) денитрируют серную кислоту при 403 К и времени обработки 80 мин менее, чем на 40%. Повышение температуры на 40 градусов только в случае использования сульфата аммония привело к увеличению степени денитрации до 63,7% (остаточное содержание 0,011%  $N_2O_3$ ).

Одним из основных факторов, влияющих на степень очистки кислоты, является количество введенного восстановителя (рис. 4). Двукратная стехиометрическая норма  $CO(NH_2)_2$  при 423 К и времени продувки 40 мин позволила практически полностью удалить оксид азота (III) из кислоты. Введение двойной нормы глюкозы при 443 К привело к достижению степени денитрации (при продувке кислоты в течение 40 мин) 97,4% (остаточное содержание  $N_2O_3$  – 0,0008%).

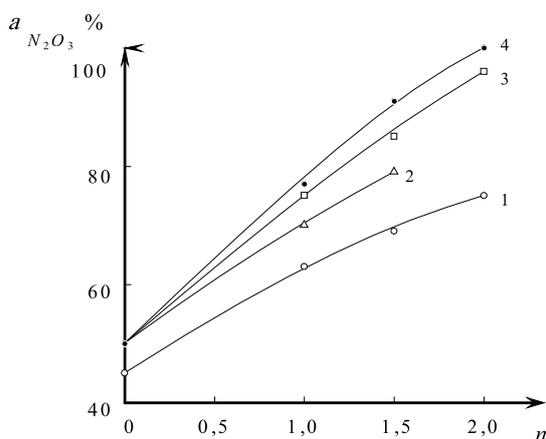


Рис. 4. Влияние расхода восстановителя (n) на степень денитрации оксида азота (III) ( $\alpha_{N_2O_3}$ , %) при времени 40 минут: 1 – сульфат аммония, 443 К; 2 – муравьиная кислота, 443 К; 3 – глюкоза, 443 К; 4 – карбамид, 423 К

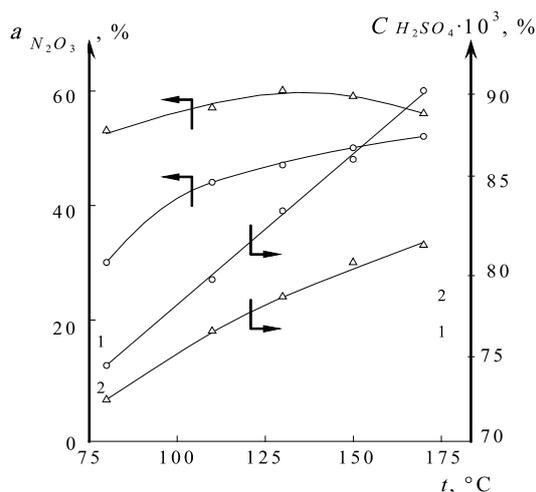


Рис. 5. Влияние температуры (t) на упаривание серной кислоты ( $C_{H_2SO_4}$ , %) и степень денитрации ( $\alpha_{N_2O_3}$ , %) при очистке стехиометрической нормой сульфата аммония и времени 2ч при свободном сечении тарелки: 1 – 5%; 2 – 10%

Использование для продувки нитрозной серной кислоты холодного воздуха (293 К) при температуре кислоты 403 К привело к повышению степени денитрации. Например, при продувке горячим воздухом (403 К) в течение 20 мин и восстановлении  $N_2O_3$  стехиометрической нормой сульфата аммония степень денитрации равна 28,1%, тогда как при продувке холодным воздухом – 68,0%. При введении стехиометрической нормы карбамида в кислоту при 403 К и продувке кислоты холодным воздухом в течение 20 мин степень денитрации составила 79,4% против 63,8%, достигаемых при продувке горячим воздухом. Следовательно, преобладающее влияние на денитрацию нитрозной серной кислоты оказывает концентрирование серной кислоты, что также подтвердили опыты по денитрации серной кислоты сульфатом аммония на колонках с разным свободным сечением (рис. 5). Степень денитрации в колонке, свободное сечение которой равно 10%, на 5-18% выше, чем на колонке со свободным сечением тарелки 5%, где серная кислота закрепляется более интенсивно.

Таким образом, снижение содержания оксида азота (III) в серной кислоте менее 0,0008% может быть получено при использовании стехиометрической нормы сульфата гидроксилamina, проведении процесса при 373 К и продолжительности продувки воздухом 10 мин, либо введением двойной нормы карбамида и денитрации при 423 К и 20 мин, либо глюкозы при 443 К и 60 мин. Глубокую денитрацию кислоты, содержащей 0,03%  $N_2O_3$ , восстановителями

с одновременной продувкой воздухом целесообразно проводить в условиях, исключающих значительное концентрирование серной кислоты. Продувку кислоты можно осуществлять воздухом без предварительного подогрева.

При разработке технологической схемы с использованием денитрирующих агентов, фиксирующего связанного азота, восстановители этой группы вводят в коллектор денитрированной кислоты, либо в днище колонны денитрации. При этом выделяющиеся газы не требуют аспирации, поскольку в них преимущественно содержится элементный азот.

Таким образом, выполненные исследования позволили оценить возможности денитрирующих агентов и сформулировать основные теоретические положения, необходимые для дальнейших исследований процессов глубокой денитрации ОСК и разработки технологических процессов с учетом экологических требований.

#### Выводы

1. Выполнен термодинамический анализ взаимодействия оксида азота (III) (азотистой кислоты) с гидроксиламином, муравьиной и щавелевой кислотами, глюкозой, карбамидом, сульфитом и сульфатом аммония.

2. Проведено экспериментальное исследование процесса денитрации серной кислоты с массовой долей исходной серной кислоты 70%, содержащей 0,03%  $N_2O_3$ .

3. Полученные данные будут использованы для расчета процесса денитрации и оборудования при разработке технологической схемы денитрации отработанной серной кислоты.

#### Список литературы

1. Иошпа И.Е., Перетрутов А.А., Ким П.П. и др. Равновесное давление окислов азота над нитрозами, содержащими свободную азотную кислоту. // Журнал Прикладная химия. 1973, № 5, С. 967 – 972.
2. Катраев А.Н., Ким П.П., Пастухова Г.В., Перетрутов А.А. Десорбция соединений азота из отработанной серной кислоты // Вопросы спецмашиностроения. – М.: 1987, № 9, С.41-45.
3. Ким П.П., Катраев А.Н., Пастухова Г.В. Химизм процесса денитрации серной кислоты восстановителями. // Журнал Прикладная химия, 1987, № 4, С. 927-929.
4. Ким П.П., Пастухова Г.В., Перетрутов А.А. Использование сернокислых отходов, содержащих уротропин и формальдегид, для регенерации отработанной серной кислоты. // Журнал прикладная химия, 2000, № 7, С. 1220-1223.
5. Ким П.П., Пастухова Г.В., Перетрутов А.А. Исследования состава газовой фазы при денитрации отработанной серной кислоты восстановителями. // Журнал Химическая промышленность, 1998, № 11, С. 28 – 30.
6. Ким П.П., Тимин К.И., Казанцев Б.П., Перетрутов А.А. Денитрация отработанной серной кислоты паровоздушной смесью. // Журнал Химическая промышленность, 1999, № 5, С. 307 – 308.