МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»
ПРИВАТНЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО
«СЄВЄРОДОНЕЦЬКИЙ ОРГХІМ»

ЕКОЛОГІЧНО ЧИСТІ ТЕХНОЛОГІЇ ОКСИДІВ НІТРОГЕНУ ТА ПРОДУКТІВ НА ЇХ ОСНОВІ

Монографія

Сєвєродонецьк, 2021

УДК 661.8'022:502/504
Е 40

Рекомендовано Вченою радою Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (протокол № 6 від 22.12.2020 р.).

Рецензенти:

Ворожбіян М. І., доктор технічних наук, професор, професор Харківського національного університету міського господарства імені О.М. Бекетова.

Панасенко В. О., доктор технічних наук, професор, начальник науково-технічного відділу, вчений секретар ДУ «НІОХІМ».

Авторський колектив:

В. Г. Созонтов, Г. І. Гринь, М. В. Кошовець, В. В. Казаков, І. В. Кравченко, О. В. Суворін, О. М. Близнюк, Є. І. Зубцов, М. І. Азаров, В. М. Москалик, А. Б. Шестозуб, О. А. Босов, С. О. Гринь.

Під редакцією *В. Г. Созонтова*

Е40 **Екологічно чисті технології оксидів нітрогену та продуктів на їх основі :** монографія / Авт. кол. ; під ред. В. Г. Созонтова. – Сєвєродонецьк : вид-во СНУ ім. В. Даля, 2021. – 612 с., 172 рис., 180 табл., 558 бібліогр. назв.

ISBN 978-617-11-0188-3

У монографії викладені фізико-хімічні властивості оксидів нітрогену і продуктів на їх основі, узагальнено теоретичні та експериментальні дослідження, спрямовані на розробку і створення технологічних процесів отримання оксидів нітрогену, продуктів на їх основі, відновлення N_2O в хімічних виробництвах, а також регенерації та утилізації відпрацьованих каталізаторів.

Книга може бути корисна науковим співробітникам, працівникам підприємств і установ, студентам та аспірантам вищих навчальних закладів, що займаються проблемами технологій неорганічних речовин та екології.

В авторській редакції.

УДК 661.8'022:502/504

© В. Г. Созонтов, Г. І. Гринь, М. В. Кошовець, В. В. Казаков, І. В. Кравченко, О. В. Суворін, О. М. Близнюк, Є. І. Зубцов, М. І. Азаров, В. М. Москалик, А. Б. Шестозуб, О. А. Босов, С. О. Гринь, 2021
© Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля, 2021

ISBN 978-617-11-0188-3

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА.....7

ВСТУП..... 11

Розділ 1. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДІВ НІТРОГЕНУ ТА КОМПОНЕНТІВ, ЩО ВХОДЯТЬ ДО СКЛАДУ АБО ВИКОРИСТОВУЮТЬСЯ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ПРОДУКТІВ НА ЇХ ОСНОВІ 21

1.1. Фізико-хімічні властивості безводної нітратної кислоти 21

1.2. Фізико-хімічні властивості водних розчинів нітратної кислоти 27

1.3. Фізико-хімічні властивості оксиду нітрогену (IV) 37

1.4. Фізико-хімічні властивості розчинів концентрованої нітратної кислоти та оксиду нітрогену (IV) 63

1.5. Фізико-хімічні властивості оксиду нітрогену (II) 76

1.6. Фізико-хімічні властивості оксиду нітрогену (III) та системи $NO–NO_2–N_2O_3–N_2O_4$.....85

1.7. Взаємодія рідких оксидів нітрогену з водними розчинами нітратної кислоти та фізико-хімічні властивості утворюваних сумішей, що розшаровуються.....94

1.8. Рівновага в системі оксиди нітрогену – нітратна кислота – вода.....98

1.9. Фізико-хімічні властивості оксиду нітрогену (I) 104

1.10. Фізико-хімічні властивості нітритної кислоти та нітриту натрію.....127

1.11. Фізико-хімічні властивості аміачної селітри 129

1.12. Фізико-хімічні властивості пентаоксиду динітрогену 148

1.13. Фізико-хімічні властивості розчинів $HNO_3–N_2O_5–N_2O_4$.....181

1.14. Фізико-хімічні властивості озону 189

1.15. Фізико-хімічні властивості ортофосфатної кислоти та системи $H_3PO_4–H_2O$.....194

1.16. Фізико-хімічні властивості фтористого водню та розчинів $HF–H_2O$ (*Рысс*, 1956).....205

1.17. Фізико-хімічні властивості йоду та його кисневих сполук (*Ксензенко & Стасиневич*, 1995).....221

1.18. Способи отримання оксиду динітрогену та його відновлення у викидних газах.....228

1.19. Способи отримання рідких сумішей $N_2O_3–N_2O_4$ 230

1.20. Способи отримання N_2O_5 і розчинів $HNO_3–N_2O_5$.....233

Розділ 2. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ПРОЦЕСІВ ОТРИМАННЯ ОКСИДІВ НІТРОГЕНУ ТА ПОХІДНИХ ПРОДУКТІВ.....235

2.1. Термодинаміка процесів отримання N_2O та його відновлення до молекулярного азоту 235

2.2. Теоретичні основи процесів отримання рідких сумішей $N_2O_3–N_2O_4$.....239

2.3. Термодинаміка процесу утворення розчинів HNO_3–N_2O_5.....246
2.4. Хімічні рівноваги в реакціях отримання розчинів HNO_3–N_2O_5 250
2.4.1. Розрахунки рівноважної реакції окиснення оксиду нітрогену (IV) озоном і поглинання N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою.....252
2.4.2. Хімічні рівноваги в реакціях термічного розкладання нітратної кислоти.....254
2.5. Кінетика хімічних реакцій отримання розчинів HNO_3–N_2O_5 257
2.5.1. Кінетика і механізм реакцій окиснення оксиду нітрогену (IV) озоном та поглинання N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою ..257
2.5.2. Кінетика і механізм термічного розкладання нітратної кислоти.....261
2.6. Механізм реакцій взаємодії нитратів алюмінію та кальцію з компонентами системи HNO_3–N_2O_4–H_2O.....262
2.7. Хімічні рівноваги в реакціях, що протікають при розчиненні йоду в розчинах концентрованої нітратної кислоти та оксидів нітрогену 266
Розділ 3. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ОКСИДІВ НІТРОГЕНУ ТА ПОХІДНИХ ПРОДУКТІВ.....270
3.1. Розробка складу та технології приготування оксидних каталізаторів окиснення аміаку.....270
3.2. Дослідження кінетики та математичний опис процесу окиснення аміаку на оксидних каталізаторах.....278
3.3. Розробка оксидного каталізатора окиснення аміаку та дослідження технологічних параметрів отримання оксиду динітрогену 282
3.4. Дослідження процесу окиснення аміаку щодо зниження концентрації оксиду динітрогену в газах.....285
3.5. Дослідження рівноваги в системі оксиди нітрогену – нітратна кислота – вода, що розшаровується.....297
3.6. Вивчення процесу ректифікації водних розчинів нітратної кислоти та оксидів нітрогену, що розшаровуються.....321
3.6.1. Постановка завдання ректифікації багатокомпонентних систем 321
3.6.2. Теоретичні основи процесу взаємодії рідкого оксиду нітрогену (IV) з водними розчинами нітратної кислоти і ректифікації утворюваних сумішей.....323
3.6.3. Розрахунок флегмового числа і числа теоретичних тарілок ректифікаційної колони 325
3.6.4. Вплив навантаження по газу і по рідині на ефективність роботи колони ректифікації.....327
3.6.5. Вивчення залежності числа теоретичних тарілок від величини флегмового числа.....329
3.6.6. Вплив вихідного співвідношення N_2O_4:H_2O на склад дистиляту і кубового розчину.....332
3.6.7. Вплив початкової концентрації нітратної кислоти на склад дистиляту.....334
3.6.8. Вплив температури на склад дистиляту і кубового розчину.....334
3.7. Методи отримання і вивчення властивостей п’ятиоксиду динітрогену.....336
3.8. Вивчення способів отримання і фізико-хімічних властивостей п’ятиоксиду динітрогену та його розчинів в нітратній кислоті 340

Розділ 4. ВІДНОВЛЕННЯ ОКСИДУ ДИНІТРОГЕНУ В ПРОМИСЛОВИХ АГРЕГАТАХ ВИРОБНИЦТВА НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ 396
4.1. Джерела утворення оксиду динітрогену у виробництві нітратної кислоти 396
4.2. Вплив складу каталізаторів та технологічних параметрів на окиснення аміаку до N_2O 397
4.3. Визначення виходу оксиду динітрогену при окисненні аміаку 400
4.3.1. Методика експерименту і аналізу 400
4.3.2. Вплив технологічних параметрів на вихід оксиду динітрогену 403
4.4. Механізм утворення N_2O при каталітичному окисненні аміаку 406
4.4.1. Вплив складу каталізатора на вихід N_2O 406
4.4.2. Оптимізація технологічних параметрів та вихід N_2O. Вплив швидкості газового потоку на утворення N_2O в процесі контактного окиснення аміаку 410
4.4.3. Домішки аміачно-повітряної суміші та утворення N_2O 412
4.4.4. Фільтруючі матеріали та їх вплив на вихід N_2O 413
4.5. Аналіз впливу технологічних параметрів на утворення оксиду динітрогену в промислових умовах 414
4.5.1. Аналіз роботи технологічної схеми 415
Розділ 5. ТЕХНОЛОГІЧНІ СХЕМИ ОТРИМАННЯ ОКСИДІВ НІТРОГЕНУ ТА ПРОДУКТІВ НА ЇХ ОСНОВІ 427
5.1. Розробка технологічної схеми отримання оксиду динітрогену методом селективного окиснення аміаку в реакторі з турбулентним псевдозрідженим шаром каталізатора 427
5.2. Розробка технологічної схеми отримання оксиду динітрогену термічним розкладанням аміачної селітри в диспергованому потоці 434
5.3. Розробка технологічної схеми відновлення оксиду динітрогену в складі діючого агрегату виробництва неконцентрованої нітратної кислоти 439
5.4. Розробка технологічної схеми отримання рідких сумішей N_2O_3–N_2O_4 методом гідролізу оксиду нітрогену (IV) та ректифікації багатокомпонентної системи, що розшаровується, оксиди нітрогену – нітратна кислота – вода 444
5.5. Розробка технологічної схеми отримання рідких сумішей N_2O_3–N_2O_4 методом конденсації оксидів нітрогену з подальшою їх ректифікацією 455
5.6. Розробка технологічної схеми отримання рідких сумішей N_2O_3-N_2O_4 з інверсійних газів 462
5.7. Технологічна схема газорідинного окиснення оксиду нітрогену (IV) озоном і поглинання N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою 470
5.8. Дослідно-промислові випробування технологічної схеми розкладання концентрованої нітратної кислоти і ректифікації продуктів, що утворюються 475
5.9. Технологічна схема отримання інгібованих сумішей концентрованої нітратної кислоти та оксидів нітрогену 482
5.10. Виробництво концентрованої нітратної кислоти за допомогою сульфатної кислоти 485

5.11. Виробництво концентрованої нітратної кислоти нітратномагнієвим способом 500
5.12. Виробництво концентрованої нітратної кислоти через отримання і ректифікацію кислоти надазеотропної концентрації 514
5.13. Прямий синтез концентрованої нітратної кислоти 522
5.14. Отримання нітратної кислоти особливої чистоти 534
5.15. Технологічна схема отримання N_2O та нітратної кислоти з молекулярного N_2 543
5.16. Фотохімічне виробництво нітратної кислоти 547
Розділ 6. ТЕХНОЛОГІЇ УТИЛІЗАЦІЇ НІТРОЗНИХ ГАЗІВ ТА МЕТАЛОВМІСНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ 550
ЛІТЕРАТУРА 573
Додаток А. Розрахунок реактору для газорідинного окиснення оксиду нітрогену (IV) озоно-кисневою сумішшю 608

ПЕРЕДМОВА

Розвиток хімічної промисловості в значній мірі буде пов'язаний із синтезом нових сполук нітрогену. В умовах науково-технічного прогресу оксиди нітрогену, що широко застосовуються в різноманітних технологічних процесах, забезпечують отримання широкого асортименту нових продуктів. Розв'язання цієї важливої та актуальної проблеми можливо лише шляхом створення теоретичної основи отримання нових сполук нітрогену. Поряд з ростом ефективності виробництв оксидів нітрогену та продуктів на їх основі ставиться найважливіша задача підвищення якості продукції. При створенні нових, модернізації та експлуатації існуючих виробництв оксидів нітрогену та продуктів на їх основі приймаються активні заходи для захисту довкілля від забруднення. Все це можливе за умови проведення інтенсивних теоретичних та експериментальних досліджень й інженерних рішень, спрямованих на удосконалення технологій та апаратури у виробництві оксидів нітрогену та продуктів на їх основі, розробки фізико-хімічних властивостей нових речовин, фізико-хімічних основ процесів, впровадження у промислове виробництво та проведення дослідно-промислових випробувань.

Розроблений відповідно до Кіотського протоколу потенціал глобального потепління для оксиду динітрогену дорівнює 310, тобто по впливу на навколишнє середовище 1 т N_2O еквівалентна 310 т CO_2. Внесок оксиду динітрогену в сумарний парниковий ефект оцінюється на рівні 6% і його вплив досить великий. Основними джерелами надходження N_2O в атмосферу є процеси нітрифікації і денітрифікації, теплові електростанції, автомобільний транспорт, сільське господарство, деякі хімічні виробництва, в тому числі й нітратнокислотні агрегати. У зв'язку з виявленням парникового ефекту оксиду динітрогену знадобилися дослідження умов утворення і можливостей зниження концентрації N_2O в реакторі окиснення аміаку та розподілення N_2O по технологічній лінії від контактного апарату до викиду газів, відкидних, що відходять.

Аналіз літературних даних, теоретичні дослідження та наявність сировинних ресурсів показали, що рідкі суміші N_2O_3–N_2O_4 необхідної якості доцільно отримувати з використанням технічного тетраоксиду динітрогену і водних розчинів нітратної кислоти. Перспективним та економічним способом отримання розчинів N_2O_3–N_2O_4 є контактне окиснення аміаку повітрям або парокисневе окиснення NH_3 з наступною конденсацією оксидів нітрогену та водних розчинів нітратної кислоти і ректифікацією системи

N_2O_3–N_2O_4–HNO_3–H_2O. Отримання рідких сумішей N_2O_3–N_2O_4 необхідної якості може бути засновано також на гідролізі рідкого тетраоксиду динітрогену з наступною ректифікацією утворених продуктів.

Однією з перспективних нітруючих композицій є розчин п'ятиоксиду динітрогену в нітратній кислоті. Наукові дослідження показали, що розчини HNO_3–N_2O_5 необхідної якості доцільно отримувати з використанням технічного тетраоксиду динітрогену, озоно-кисневої суміші та технічної концентрованої нітратної кислоти. Перспективним і економічним способом отримання розчинів HNO_3–N_2O_5 є газорідинне окиснення оксиду нітрогену (IV) озоном і поглинання N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою. Отримання розчинів HNO_3–N_2O_5 необхідної якості може бути засноване на термічному розкладанні концентрованої нітратної кислоти при температурі її кипіння за атмосферного тиску з подальшою ректифікацією продуктів, що утворюються. Цей спосіб в порівнянні з попереднім, який може бути вдало реалізований тільки з прив'язкою до цеху виробництва концентрованої нітратної кислоти методом прямого синтезу, не залежить від інших джерел допоміжних матеріалів, і його доцільно включати безпосередньо в технологічний процес отримання нітропохідних, що дуже важливо з погляду транспортування нестабільних розчинів HNO_3–N_2O_5.

Відомості загального характеру, історія питання, а також різні довідникові дані зібрані і опубліковані в різних літературних джерелах. У цій книзі «Технологія зв'язаного нітрогену. Синтез оксидів нітрогену і продуктів на їх основі» автори ставили перед собою завдання викласти результати оригінальних досліджень і розробок, виконаних різними колективами вчених і проектувальників в останній період та пройшли промислову перевірку. Представлений матеріал поділений на п'ять частин, спосіб його викладення — монографічний.

У ***розділі 1*** наведено фізико-хімічні властивості оксидів нітрогену і компонентів, що входять до складу різних систем і використовуються для одержання продуктів на їх основі. На підставі вивчених матеріалів визначені можливості і шляхи вирішення завдання отримання оксидів нітрогену і продуктів на їх основі.

Розділ 2 присвячений теоретичним основам одержання оксидів нітрогену і продуктів на їх основі. Термодинамічними розрахунками підтверджена можливість отримання N_2O різними способами, сумішей N_2O_3–N_2O_4 з максимальним виходом N_2O_3, насиченого розчину HNO_3–N_2O_5 методом окиснення оксиду нітрогену (IV) озоном і поглинання N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою, а також розкладанням HNO_3 з наступною ректифікацією одержаних продуктів. Теоретично визначені умови процесів, при яких може бути досягнуто практично повне відновлення оксиду динітрогену до молекулярного азоту, отримано суміші N_2O_3–N_2O_4 і HNO_3–N_2O_5 необхідної якості.

У розділі 3 розглянуті фізико-хімічні основи технологічних процесів накопичення та відновлення оксиду динітрогену на селективних оксидних каталізаторах, отримання сумішей N_2O_3–N_2O_4 і HNO_3–N_2O_5. Показано, що високоякісний продукт (N_2O) доцільно отримувати методом низькотемпературного окиснення аміаку на селективному каталізаторі типу Mn–Ni–Bi–Li–O, і одержання максимальної концентрації NO при мінімальному вмісті N_2O в нітрозному газі можливе на термостійких селективних каталізаторах складу Zr–Co–Cr–Li–O та Zr–Fe–Mn–Bi–O, а також відновлення оксиду динітрогену аміаком на низькотемпературному селективному каталізаторі типу Fe–Cr–Co–Mg–O. Експериментально встановлені концентрації початкових реагентів, температурний режим на всіх стадіях процесів, лінійні швидкості пари, щільності зрошування, значення флегмового числа і теоретичних тарілок, які дозволяють отримувати суміші N_2O_3–N_2O_4 і HNO_3–N_2O_5 необхідної якості. Запропоновано математичні моделі для розрахунку технологічних параметрів процесу окиснення аміаку киснем повітря, взаємодії тетраоксиду динітрогену з водними розчинами нітратної кислоти, газорідинного окиснення N_2O_4 озоном і поглинання N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою, термічного розкладання HNO_3 і ректифікації продуктів, що утворюються.

Розділ 4 присвячений промисловим випробуванням процесу відновлення оксиду динітрогену в технологічній лінії виробництва неконцентрованої нітратної кислоти. Показано, що для підтримки високого виходу NO при веденні процесу окиснення аміаку під тиском і забезпечення мінімальної концентрації N_2O в нітрозному газі необхідне створення оптимальних технологічних та гідродинамічних параметрів. Встановлена доцільність застосування платиноїдних сіток з підвищеним вмістом паладію та зниженим вмістом родію. Запропоновано використовувати двошарову каталітичну систему, що складається з платиноїдних сіток та оксидного каталізатора.

У розділі 5 наведені описи технологічних схем отримання та відновлення оксиду динітрогену, одержання сумішей N_2O_3–N_2O_4, розчинів HNO_3–N_2O_5 та нітратної кислоти масовою концентрацією 56–98% різними способами. Показані переваги процесів виробництва N_2O методами селективного низькотемпературного окиснення аміаку в реакторі з турбулентним псевдозрідженим шаром оксидного каталізатора і термічного розкладання аміачної селітри в диспергованому потоці. Розглянуто стадії відновлення оксиду динітрогену в технологічній лінії діючого агрегату виробництва неконцентрованої нітратної кислоти. Представлені результати дослідно-промислових випробувань виробництва сумішей N_2O_3–N_2O_4 та розчинів HNO_3–N_2O_5, які підтвердили результати лабораторних досліджень та дозволили отримувати продукти, що задовольняють вимоги споживача. Розглянуті техніко-економічні показники технологічних схем отримання рідких оксидів нітрогену та нітруючих сумішей, і показано, що їх підвищення може

бути досягнуто при створенні установок у складі виробництва концентрованої нітратної кислоти методом прямого синтезу.

Розділ 6 висвітлює розробку технологій суміщеного хемосорбційно-екстракційного процесу утилізації двох видів промислових відходів — викидних нітрозних газів та відпрацьованих металовмісних каталізаторів. Проаналізовано зміни в промислових умовах фізико-хімічних властивостей і технічних характеристик свіжих та відпрацьованих каталізаторів, встановлені причини дезактивації каталізаторів. Приведена термодинамічна оцінка та кінетичні дослідження реакцій взаємодії компонентів відпрацьованих каталізаторів з оксидами нітрогену у водних розчинах. Розроблені математичні моделі процесів сумісної утилізації відпрацьованих каталізаторів і нітрозних газів з отриманням каталізаторної сировини. Успішними дослідно-промисловими випробуваннями технології й установки суміщеного процесу хемосорбції оксидів нітрогену з газів, що відходять і екстракції металів з відпрацьованих алюмонікелєвих та алюмопаладієвих каталізаторів нанесеного типу підтверджено досягнення розрахункових ступенів хемосорбції оксидів нітрогену (≈ 70%) і екстракції металів з відпрацьованих каталізаторів (не менше 96%).

Автори сподіваються, що наведені відомості та рекомендації допоможуть швидше освоювати і вдосконалювати виробництва оксидів нітрогену та продуктів на їх основі, що створюються або реконструюються, підвищувати якість продукції. Вважаємо своїм приємним обов'язком висловити глибоку вдячність всім тим, хто сприяв оформленню рукопису, брав участь в підготовці і обговоренні окремих розділів книги. Автори будуть вдячні фахівцям в даній області та читачам за всі зауваження і пропозиції, спрямовані на поліпшення змісту книги.

ВСТУП

Для розвитку сучасного суспільства необхідні нові речовини, матеріали і продукти, які можуть бути виготовлені з оксидів нітрогену: N_2O, NO, NO_2, N_2O_3, N_2O_4, N_2O_5.

Оксид динітрогену (N_2O, оксид нітрогену (I), нітрогену геміоксид, оксонітрид нітрогену (I), закис нітрогену) був вперше синтезований в 1772 році англійським хіміком і священнослужителем Джозефом Прістлі. Після проведених Хамфрі Деві в 1799 році досліджень дії на людину оксиду динітрогену, йому дають назву «звеселяючий газ» і з середини XIX ст. N_2O набуває популярності й поширення в якості м'якого анестетика. В даний час в медицині він використовується переважно в суміші з іншими, більш потужними інгаляційними анестетиками. Завдяки нетоксичності та добрій розчинності в ліпофільних середовищах оксид динітрогену знайшов застосування в харчовій промисловості в якості піноутворюючого газу. Оксид динітрогену одна з трьох, виявлених в міжзоряному просторі, сполук, що містить зв'язки N–O.

Протягом останніх декількох десятиліть вплив оксиду динітрогену на навколишнє середовище став предметом пильного інтересу з боку вчених-екологів. Насамперед це пов'язано з тим, що стала прояснюватися роль N_2O в атмосферних процесах, яка призводять до руйнування озонового шару і створення парникового ефекту. Як показали дослідження, середня тривалість перебування оксиду динітрогену в нижніх шарах атмосфери становить близько 120 років, оскільки там немає умов для його хімічних перетворень. З тропосфери оксид динітрогену поступово дифундує в стратосферу, де руйнується внаслідок фотолітичної дисоціації, а також при взаємодії з реакційноздатними частинками атомарного оксигену й гідроксил-радикала, що утворюються при фотолізі. В ході однієї з реакцій утворюється монооксид нітрогену (NO), який може реагувати з озоном, утворюючи кисень та діоксид нітрогену (NO_2). Під дією сонячної енергії NO_2 диспропорціонує на NO та O, і аналогічний цикл багаторазово повторюється.

Оксид динітрогену є третім за поширеністю мінорним компонентом атмосфери після діоксиду вуглецю і метану. Ці гази разом з озоном та фреонами відіграють важливу роль в процесах, що забезпечують тепловий баланс на Землі. Їх молекули адсорбують тепло, яке віддається Землею у вигляді інфрачервоного випромінювання, що призводить до помітного підвищення температури в тропосфері й парниковому ефекту. І хоча внесок ок-

сиду динітрогену в сумарний парниковий ефект становить близько 6%, він в 310 разів потужніший «парниковоутворюючий» газ, ніж діоксид вуглецю.

Вміст оксиду динітрогену в атмосфері протягом останньої тисячі років залишався відносно стабільним. З середини XVIII століття розвиток індустріального виробництва супроводжується стійким зростанням концентрації N_2O в атмосфері, що становить 0,2–0,3% на рік.

Станом на 2010 р. підраховано, що майже 29,5 млн т N_2O (а це 18,8 млн т зв'язаного нітрогену) щорічно потрапляє в атмосферу, з яких 36% антропогенного походження. Основними природними джерелами надходження N_2O в атмосферу є процеси нітрифікації та денітрифікації в ґрунтах тропічних й помірних регіонів, а також у водах Світового океану. В якості головних джерел антропогенного походження були визнані теплові електростанції, автомобільний транспорт (18%), деякі хімічні виробництва (12%) та сільське господарство (70%).

В даний час робляться зусилля, спрямовані на скорочення обсягів емісії оксиду динітрогену в атмосферу. Так найбільші світові виробники адипінової кислоти уклали угоду, за якою зобов'язалися обладнати свої підприємства спеціальними технологічними циклами та скоротити об'єми викидів N_2O в атмосферу більш ніж на 90%. Для розкладання оксиду динітрогену розробляють нові каталізатори та каталітичні системи. Однак головним джерелом надходження N_2O в атмосферу залишається сільське господарство, де добитися скорочення емісії можна за рахунок помірного споживання нітрогенвмісних добрив, а також за рахунок скорочення посівів рису, де на затоплених ділянках протікають анаеробні процеси утворення оксиду динітрогену. Реалізація цих заходів утруднена, оскільки постійне зростання чисельності населення Землі змушує вирішувати продовольчі проблеми, а сучасні високопродуктивні сільськогосподарські культури вимагають внесення нітратних добрив.

Очищення газових викидів від оксиду динітрогену є одним з важливих кроків, спрямованих на скорочення його надходження в атмосферу. Одним з оптимальних варіантів прийнято вважати каталітичне розкладання N_2O.

Протягом тривалого часу дослідження в цій області велися з позицій фундаментальної науки. Розроблені системи часто не відповідали жорстким вимогам, які висуваються до промислових каталізаторів очищення газів. Великі світові виробники адипінової кислоти розробили власні технології утилізації (розкладання) оксиду динітрогену. Існуючі каталітичні композиції далеко не ідеальні, а різноманіття індустріальних джерел емісії N_2O і умови їх експлуатації, що варіюються в широких межах, змушують дослідників шукати нові, досконаліші каталізатори. Крім того, з'ясувалося, що установки, які застосовуються для знешкодження NO і NO_2 в газах, можуть самі бути джерелом утворення N_2O. Денітрифікація газових викидів в подібних промислових установках здійснюється за рахунок селективного відно-

влення оксидів нітрогену (NO_x) аміаком або вуглеводнями в присутності каталізаторів. Умови та параметри такої взаємодії оксиду динітрогену з відновником також стали предметом інтенсивних досліджень. Оскільки температури, при яких досягається максимальний ступінь відновлення NO та N_2O в N_2, різні, можливість одночасного видалення цих газів є одним з важливих критеріїв при оцінці ефективності каталізаторів очищення газових викидів від оксидів нітрогену.

Слід зазначити, що поки каталітичні методи очищення газових викидів від оксидів нітрогену, в тому числі й N_2O, більш переважні як з економічної точки зору, так і з позицій ефективності зниження вмісту NO_x до рівня граничнодопустимих концентрацій. Використання адсорбційних методів може бути ще одним способом вирішення проблеми утилізації оксиду динітрогену. За допомогою деяких цеолітів можна селективно витягувати оксид динітрогену з газових потоків, що містять 0,1–0,2% N_2O, а суміш, збагачену до 5% N_2O, потім після десорбції використовувати в якості реагенту (або вихідної сировини) в різних технологічних процесах, або направляти на очисні установки для подальшого його розкладання.

За останні півстоліття в області окисного каталізу домоглися значних успіхів, проте досягнення в здійсненні реакцій окисного гідроксилювання парафінів та ароматичних сполук залишаються поки скромними. Якщо в якості окисника використовувати повітря або молекулярний кисень, то реакції проходять з малою селективністю. Існує кілька основних підходів до вирішення цієї проблеми: застосування реакторів мембранного типу, окреме проведення реакцій відновлення і реокиснення поверхні каталізатора, використання альтернативних окисників. В останньому випадку головні надії пов'язують із застосуванням пероксиду водню на титаносилікатних каталізаторах та оксиду динітрогену на цеолітних каталізаторах.

Використання N_2O в якості окисника в гетерогенному каталізі можливе в реакціях селективного окиснення аліфатичних (ароматичних) вуглеводнів та окиснювальної конденсації нижчих алканів. Однак остання реакція видається менш корисною, ніж інші окисні перетворення вуглеводнів. Важливими процесами є пряме окиснення бензолу в фенол та метану в метанол. Дотепер для отримання фенолу використовують окиснення кумолу, а для отримання метанолу — конверсію метану через синтез-газ. Для прямого окиснення бензолу та метану було випробувано величезну кількість каталітичних систем, в тому числі і з використанням N_2O в якості окисника, але, на жаль, селективне перетворення метану в метанол здійснити поки не вдалося.

Найбільший прогрес досягнутий щодо реакції окиснення бензолу в фенол. Розроблено і створено новий процес синтезу фенолу, який базується на застосуванні Fe-вмісних цеолітів ZSM-5, що мають як високу селективність по фенолу (97–98%), так і ступінь перетворення по оксиду динітрогену

(85%). На основі результатів досліджень, проведених на пілотній установці, побудований завод (США) потужністю 140 тис. т фенолу на рік.

Висока каталітична активність цеолітів в реакції окиснення бензолу обумовлена взаємодією N_2O з поверхнею цеоліту Fe–ZSM-5, що призводить до утворення особливої форми поверхневого оксигену, умовно названої α-оксигеном. За своїми властивостями α-оксиген істотно відрізняється від відомих поверхневих форм оксигену і не може бути утворений при адсорбції молекулярного O_2. Припускають, що існує деяка подібність між α-оксигеном і активним оксигеном монооксигеназ, для яких гідроксилювання С–Н-зв'язків є типовою реакцією.

Відомо, що метан при кімнатній температурі практично кількісно реагує з α-формою оксигену, яка утворюється при розкладанні N_2O на цеолітах Fe–ZSM-5, однак утворений метанол міцно зв'язується з поверхнею цеоліту і не десорбується в газову фазу. Підвищення температури до 250–300°С призводить до інтенсивного виділення СО в результаті вторинних перетворень продукту.

Пошук можливих каталізаторів селективного окиснення вуглеводнів не обмежується цеолітами. Вдалося здійснити окиснювальне карбонілювання метану на каталізаторі $Rh/FePO_4$ при температурі 300–400°С в присутності СО та N_2O з утворенням MeOH, $MeCO_2H$, $MeCO_2Me$. Парціальне окиснення метану оксидом динітрогену в умовах плазмового розряду призводить до утворення HCHO та MeOH з сумарним виходом 10%, що дорівнює результатам, отриманим при використанні кращих каталітичних систем. В цілому, проблема прямого окиснення метану в метанол ще далека від остаточного розв’язання.

Аналіз літератури показав, що переважна більшість робіт, що так чи інакше стосуються оксиду динітрогену, виконано в рамках або екологічної хімії, або гетерогенного каталізу. Слід зазначити, що ці напрямки досить тісно пов'язані.

Таким чином з одного боку існує необхідність скорочення обсягів емісії оксиду динітрогену на ~70–80%, для того щоб зупинити зростання його вмісту в атмосфері. Оснащення автотранспорту, теплоелектростанцій, промислових виробництв новими селективними каталізаторами розкладання N_2O має в певній мірі сприяти цьому. З іншого боку, є підстави припускати, що в майбутньому оксид динітрогену може стати одним з окисних реагентів в промисловості. В даний час розробляють технології отримання оксиду динітрогену прямим каталітичним окисненням аміаку. У найближчому майбутньому основні зусилля дослідників, що працюють в цій області, будуть спрямовані на вирішення проблем каталітичної активації (деструкції) N_2O та екологічного моніторингу оксиду динітрогену в атмосфері.

Для розвитку сучасної атомної енергетики необхідний великий асортимент рідких теплоносіїв і робочих тіл, які мають специфічні комплекси

реологічних, теплофізичних, корозійних, токсичних та інших властивостей. Дуже високі вимоги до теплоносія пред'являються за інтенсивністю теплознімання. Вода ― традиційний теплоносій енергоустановок — цим вимогам не задовольняє.

Технологія використання рідких лужних металів, що мають особливо високі теплопровідність і охолоджуючу здатність, представляє значні складності внаслідок несумісності цих металів з повітрям і водою. При розгерметизації контуру і викидах розплавленого металу на повітря можливе його загоряння, а при взаємодії з водою — вибух. Незначні порушення герметичності контуру з рідким металом і потрапляння в нього мікрокількостей води спричиняє утворення лужних розплавів та розчинів, що в температурних режимах контуру неминуче викликає інтенсивну лужну корозію обладнання.

Важливим новим негорючим теплоносієм для найбільш перспективних напрямів великої енергетики є рідкий тетраоксид динітрогену, який в порівнянні з рідкими лужними металами має ряд теплофізичних і експлуатаційних переваг, що дозволяють інтенсифікувати знімання і створити одноконтурну схему енергетичної установки великої одиничної потужності. Головною експлуатаційною перевагою тетраоксиду динітрогену, як теплоносія, є його повна пожежо- та вибухобезпека при контакті з повітрям і водою, і низька корозійна активність до багатьох металів та їх сплавів. Однак, в присутності домішок (нітратної кислоти і пентаоксиду динітрогену), наявність яких обумовлена процесом виробництва тетраоксиду динітрогену існуючими способами, спостерігається різке підвищення корозійної активності теплоносія, що супроводжується збільшенням масопереносу металу по контуру. Зниження корозійної активності може бути досягнуто шляхом введення в тетраоксид динітрогену різних інгібіторів, які не повинні знижувати теплофізичних властивостей теплоносія. Як інгібітор корозії, що задовольняє цим вимогам, може бути використаний монооксид нітрогену (NO), який при взаємодії з пентаоксидом динітрогену (N_2O_5) перетворюється в тетраоксид динітрогену, а при взаємодії з нітратною кислотою — в тетраоксид динітрогену і воду.

За кількістю виділеного кисню (~70% від маси хімічно чистої речовини) і за фізичними властивостями тетраоксид динітрогену є сильним окисником. Основні його недоліки: корозійна активність, обумовлена наявністю HNO_3 і N_2O_5, токсичність, відносно невисокі енергетичні показники (в порівнянні з рідким киснем), а також досить висока температура кристалізації, яка дорівнює −10,8°С. Зниження температури замерзання окисника може бути досягнуто шляхом введення в N_2O_4 монооксиду нітрогену (NO) до 20–25%. При цьому знижується і корозійна активність компонента.

Отримання розчинів N_2O_3–N_2O_4 нерозривно пов'язане з виробництвом нітратної кислоти проміжної концентрації, а отже, і міцною HNO_3 без використання для цих цілей чистого кисню і високих тисків.

До теперішнього часу у вітчизняній промисловості N_2O_3 і розчини N_2O_3–N_2O_4 не виробляли, а наявні в патентній і технічній літературі описи методів його отримання носять загальний характер і не розкривають фізико-хімічних основ процесу. У той же час аналіз літературних даних вказує на можливість організації технологічних процесів в промислових умовах різними способами. Необхідність створення промислових установок для отримання розчинів N_2O_3–N_2O_4 зажадала всебічного дослідження фізико-хімічних властивостей багатокомпонентних систем і технологічних параметрів процесів. Відсутність необхідних для розробки технологій даних стала приводом для широких досліджень.

Для розвитку сучасного суспільства необхідні нові речовини, матеріали та продукти, які не можуть бути виготовлені традиційними способами. Отримання широкого спектру органічних і неорганічних сполук нерозривно пов'язане з процесами нітрації. Нітратна кислота в сукупності з такими водовіднімаючими речовинами, як сульфатна кислота і оцтовий ангідрид вже давно застосовувалася при отриманні нітросполук.

Використання відомих нітруючих сумішей приводить до утворення багатьох небажаних побічних продуктів, що вимагає додаткових витрат на їх регенерацію та утилізацію, і не дозволяє отримувати речовини, що мають різні специфічні властивості: безводні нітрати, комплекси нітрато-металів, нітроамід.

Значний інтерес для перспективних напрямів хімічної промисловості представляють пентаоксид динітрогену і його розчини в нітратній кислоті, які в порівнянні з традиційними нітруючими сумішами мають низку переваг, що дозволяють інтенсифікувати процеси нітрації і створювати виробництва нових продуктів. N_2O_5 та його розчини в нітратній кислоті, річна потреба в яких становить близько 5000 т, є надзвичайно активними, ефективними і безпечними нітруючими реагентами для аліфатичних амінів, крохмалів, пектинів й інших органічних і неорганічних сполук.

N_2O_5 є ангідридом нітратної кислоти і є порівняно стійким оксидом нітрогену. Для ефективного застосування в технологічних процесах його необхідно розчинити в якому-небудь абсорбенті, який би дозволив значно знизити швидкість розкладання N_2O_5. Одним з таких абсорбентів є концентрована нітратна кислота, в якій швидкість розкладання N_2O_5 у багато разів менше в порівнянні зі швидкістю його розкладання в газовій фазі.

До теперішнього часу N_2O_5 і розчини HNO_3–N_2O_5 в промисловому масштабі не виробляли. Наявні в літературі відомості носять загальний характер, не розкривають фізико-хімічних основ процесу і можуть бути використані тільки для отримання N_2O_5 та його розчинів в нітратній кислоті в лабо-

раторних умовах. В той же час аналіз літературних даних вказує на можливість організації технологічних процесів в промислових умовах різними способами.

Необхідність створення промислових установок для отримання складних нітруючих сумішей потребує всебічного дослідження фізико-хімічних властивостей багатокомпонентних систем і технологічних параметрів процесів. Оскільки реакція синтезу N_2O_5 перебігає в рідкій і газовій фазах, то це ускладнює вибір умов, які забезпечують максимальний вихід продукту. На вихід N_2O_5 істотно впливають концентрація озону в газовій суміші і співвідношення вихідних компонентів реакції, температура процесу, швидкість газового потоку, полімеризація NO_2. Не вивчені процеси витягнення N_2O_5 з нітрозного газу і кінетика його абсорбції концентрованою нітратною кислотою, кінетика термічного розкладання HNO_3 і розчинів HNO_3–N_2O_5, процеси ректифікації багатокомпонентних сумішей. Авторами зроблена спроба узагальнити існуючу науково-технічну інформацію, необхідну для розробки та проектування і досвід створення агрегатів для отримання складних нітруючих сумішей.

Нітратна кислота з давніх давен використовувалась людьми в господарських цілях. Це, мабуть, було задовго до письмового згадування в арабських джерелах VIII ст., які наводять опис її одержання.

В сучасній хімічній промисловості нітратна кислота є однією з вихідних речовин для отримання багатьох продуктів — ефективною ланкою в складному ланцюгу перетворення атмосферного азоту в різноманітні товарні продукти. Переважна її кількість витрачається для виробництва мінеральних добрив. Водночас нітратна кислота застосовується при отриманні вибухових речовин майже всіх видів, нітратів і ряду інших технічних солей; в промисловості органічного синтезу; в ракетній техніці та в багатьох інших галузях народного господарства.

Накопичення знань про фізико-хімічні властивості нітратної кислоти, методи її одержання (на рівні науки та техніки того часу) інтенсивно відбувалося в середні віки в період розквіту алхімії.

Основи сучасного промислового виробництва та застосування нітратної кислоти були закладені в кінці XIX та першій половині XX сторіч і зумовлені успіхами в зв’язуванні атмосферного азоту, в першу чергу, синтезом аміаку методом Габера-Боша.

До теоретичної та практичної розробки цих основ причетні такі відомі вчені та виробничники як Кавендиш, Кюльман, Оствальд, Сапожников, Андреєв, Тихонов, Жаворонков, Атрощенко та ін.

Сучасні методи промислового виробництва нітратної кислоти базуються на переробці газів контактного окиснення синтетичного аміаку й відносяться до багатотоннажних виробничих процесів із найбільш вивченою та вдосконаленою технологією.

Нітратну кислоту виробляють у вигляді декількох товарних продуктів, основні з яких:

- нітратна кислота неконцентрована (ОСТ 113-03-270-90, ТУ У-0468773.051-2000);
- нітратна кислота концентрована (ГОСТ 701-89);
- меланж кислотний (ГОСТ 1500-78).

Основна кількість нітратної кислоти випускається у вигляді неконцентрованої (45–62% HNO_3) й використовується для одержання мінеральних добрив та технічних солей.

Виробляється реактивна нітратна кислота й нітратна кислота особливої чистоти.

Неконцентрована нітратна кислота (ННК) наразі виробляється в багатотоннажних енерготехнологічних агрегатах, які удосконалюються й розвиваються в традиційних напрямках — збільшення одиничної потужності, підвищення надійності, зниження витрат сировини й енергії, покращення екологічних показників. В Україні переважають агрегати серії УКЛ-7, що працюють під єдиним тиском 0,716 МПа (7,3 ата) на основних стадіях та мають порівняно невелику проектну потужність 120000 т/рік. Кожен із цих агрегатів експлуатується вже понад 20 років, піддавався деякій модернізації. І хоча більшість згаданих агрегатів працездатні, вони вже застаріли морально. Але, не зважаючи на значні напрацювання науковців та проектувальників із розробки аналогічного нового агрегату (АК-2005), до сьогодні його реальне створення не розпочато. Певно, в теперішніх умовах невизначеного розвитку нітратної промисловості, значних коливань попиту на кислоту, росту цін на природний газ продовження експлуатації агрегатів УКЛ-7 є виправданим.

Концентрована нітратна кислота (КНК) та меланж кислотний (суміш концентрованих нітратної та сульфатної кислот) не є такими багатотоннажними хімічними продуктами, як неконцентрована чи сульфатна кислоти. Тим не менше вони широко застосовуються при виробництві вибухових речовин, нітропохідних вуглеводневих сполук для одержання синтетичних барвників та фармацевтичних продуктів, синтетичних волокон та гербіцидів.

Важлива роль концентрованої нітратної кислоти як основної складової частини багатьох окисників рідинних ракетних палив, що забезпечили визначні досягнення людства в підкоренні космосу.

У зв’язку з останнім та тим, що концентрована нітратна кислота є незамінною сировиною при отриманні порохів, вибухових речовин, її виробництво тісно пов’язане з військовою промисловістю, що дещо обмежувало відкрите опублікування відомостей про неї. Перспективи виробництва концентрованої нітратної кислоти пов’язані якраз із вищезгаданими напрямками її використання, а також із досягненнями хімічного машинобудування.

Останні дозволили підвищити надійність та безпечність устаткування, що, в свою чергу, дозволило суттєво збільшити потужність установок, одержувати продукт необхідної якості, створювати енерготехнологічні установки. Але все ж виробництво концентрованої нітратної кислоти не потребує таких потужних однопотокових технологічних установок, як при виробництві неконцентрованої нітратної кислоти. Тому економічно вигідніше застосування модульного принципу на основних стадіях її виробництва. Це не тільки підвищує надійність виробництва, а й дає йому необхідну гнучкість, доцільну в умовах ринкової економіки.

У зв'язку з останнім переважними здаються перспективи установок із одержанням кислоти надазеотропної (75–90% HNO_3) концентрації, котрі легко можуть переналагоджуватися на випуск декількох різних продуктів (неконцентрованої нітратної кислоти, концентрованої нітратної кислоти, 75–90%-вої нітратної кислоти, зріджених оксидів нітрогену). Крім того, використання 75–90%-вої кислоти має значні переваги при одержанні деяких добрив, особливо чистої нітратної кислоти, сфера використання якої повинна розширюватися, та деяких інших продуктів.

Основними методами одержання концентрованої нітратної кислоти в промисловості є концентрування неконцентрованої нітратної кислоти методами екстрактивної дистиляції, безпосереднє одержання концентрованої нітратної кислоти з використанням кисню та ректифікація 75–90%-вої нітратної кислоти, одержаної без застосування кисню.

Більшість провідних світових хімічних фірм мають виробництва концентрованої нітратної кислоти.

Сучасне світове виробництво нітратної кислоти оцінюється в 750–800 млн т. При цьому близько 80–85% нітратної кислоти використовується виробниками мінеральних добрив, адипінової кислоти й інших хімікатів.

Серед країн СНД найбільшого розвитку виробництво концентрованої нітратної кислоти досягло в Росії, де порівняно недавно створено великі потужності в Новомосковську та Березняках, крім тих потужностей, що існували в Самарській області, Ставропольському краї, м. Кемерово та ін.

В Україні виробництва концентрованої нітратної кислоти побудовані протягом 1985–1990 років із застосуванням досягнень науки й техніки того часу. Вони зосереджені в Дніпродзержинську, Сєвєродонецьку та Горлівці і створювались за провідної участі науковців Харківського політехнічного інституту, Сєвєродонецького ДНДПІ "Хімтехнологія", Дніпродзержинського УкрДІАП. В цих установах накопичено великий досвід розробок виробництв концентрованої нітратної кислоти на рівні, що відповідає, а де в чому й перевищує, світовий рівень.

Після приєднання України до Договору про нерозповсюдження ядерної зброї та до Договору про скорочення і обмеження стратегічних наступаль-

них озброєнь і ліквідації стратегічних ракет та авіації зусилля науковців та виробничників зосередились на вирішенні питань використання та знешкодження великої кількості небезпечних речовин, які залишились у війську, зокрема, нітратнокислотних окисників ракетних палив. Завдяки цим зусиллям розроблені оригінальні технології й установки утилізації окисників та перероблена їх значна кількість у концентровану нітратну кислоту, неконцентровану нітратну кислоту та деякі інші корисні продукти.

Розвиток виробництв основного органічного і неорганічного синтезу, нафтопереробки та "екологічного" каталізу потребує збільшення потужності виробництв і розширення асортименту каталізаторів. Дефіцит і високі ціни на традиційну сировину викликали необхідність використання компонентів металовмісних відпрацьованих каталізаторів для виробництва свіжих.

Для України, що не має промислових запасів руд кольорових металів, актуальним є суміщення процесів в технології утилізації двох видів промислових відходів — відпрацьованих каталізаторів і нітрозних газів з отриманням каталізаторної сировини — розчинів нітратів металів, а також регенерації каталізаторів. Це дозволить замкнути промисловий цикл з аніонної та катіонної складових сировини й підвищить екологічну безпеку каталізаторних виробництв.

Таким чином є оптимістичні сподівання, що науковці та виробничники України не залишаться на узбіччі світового поступу виробництв оксидів нітрогену, нітратної кислоти та продуктів на їх основі.

Розділ 1.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДІВ НІТРОГЕНУ ТА КОМПОНЕНТІВ, ЩО ВХОДЯТЬ ДО СКЛАДУ АБО ВИКОРИСТОВУЮТЬСЯ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ПРОДУКТІВ НА ЇХ ОСНОВІ

1.1. Фізико-хімічні властивості безводної нітратної кислоти

Чиста безводна нітратна кислота — безбарвна, легко рухлива рідина з їдким запахом, малостійка, розкладається при звичайних температурах, димить. Вона є сильною одноосновною кислотою, яка існує в трьох агрегатних станах.

Молекула HNO_3 має будову, представлену на рис. 1.1.

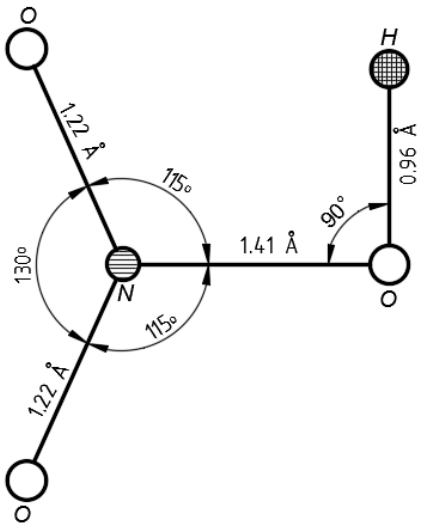


Рис. 1.1. Будова молекули HNO_3

Відносна молекулярна маса HNO_3 при 0°С і 101,3 кПа становить 63,016 кг/кмоль, а мольний об'єм пари — 24,58 $м^3$/кмоль.

В газовій фазі молекула HNO_3 є плоскою. Температура кристалізації HNO_3 дорівнює −41,58°С. При цій температурі кристали мають білосніжний вигляд. Елементарна комірка кристалічної ґратки нітратної кислоти містить 16 молекул HNO_3. Щільність кристалічної HNO_3 1895 кг/м^3.

У межах від −30 до +50°С густину нітратної кислоти можна визначити за рівнянням, запропонованим (*Антипенко, Белецкая, & Крылова*, 1958):

$$\rho = 1549{,}2 - 1{,}83t\,, \qquad (1.1)$$

де ρ — густина, кг/м^3;

t — температура, °С.

Густина рідкої HNO_3 збільшується з підвищенням тиску. При 20°С і тиску 0,1; 10,2 та 34,0 МПа вона становить відповідно 1512,6; 1526,4 та 1547,0 кг/м^3.

В'язкість рідкої HNO_3 при нормальних умовах становить 1,105 кПа·с, а поверхневий натяг — 4,356 Н/м. В'язкість і поверхневий натяг безводної нітратної кислоти з підвищенням температури знижуються.

Температура кипіння чистої безводної нітратної кислоти під атмосферним тиском становить 82,6°С.

З табл. 1.1 видно, що температура кипіння 99,7%-вої нітратної кислоти суттєво підвищується з ростом тиску. І якщо при тиску, рівному 6,266 кПа, вона становить 22,0°С, то при 101,325 кПа досягає 86,9°С.

Таблиця 1.1

Залежність температури кипіння 99,7%-вої HNO_3 від тиску

P, кПа	6,266	7,999	14,665	27,064	38,663	66,661	89,992	101,325
t, °С	22,0	26,0	36,4	50,0	57,0	72,6	82,4	86,9

Питома ізобарна теплоємність пари HNO_3 при нормальних умовах становить 53,38 Дж/(моль·град), а рідкої HNO_3 — 110,87 кДж/(моль·град) (*Афанасьева & Тихонова*, 1978).

Мольну теплоємність пари HNO_3 в інтервалі температур 230–300°С можна визначити за рівнянням:

$$C_{p\ пара} = 12{,}05 + 16{,}94\cdot10^{-2}T - 10{,}08\cdot10^{-5}T^2, \qquad (1.2)$$

а теплоємність рідкої HNO_3 за рівнянням:

$$C_{p\ рід} = 107,35 + 5,975 \cdot 10^{-2} T - 1,712 \cdot 10^{-5} T^2, \qquad (1.3)$$

де C_p — мольна теплоємність HNO_3, Дж/(моль·град);
T — температура, К.

Тиск насиченої пари чистої безводної нітратної кислоти при 0, 10, 20 і 30°С становить відповідно 1,93; 3,57; 60,32 і 10,18 кПа.

Густина, в'язкість, тиск пари та поверхневий натяг рідкої безводної нітратної кислоти при різній температурі можуть бути знайдені з робіт (*Moson, Patker & Vango*, 1955), (*Kay & Stern*, 1955), (*Robertson, Mason & Corcoran*, 1955), (*Stern, Mullhaupt & Kay*, 1960), (*Bump*, 1955), (*Ellis & Thwaites*, 1957), (*Атрощенко & Перлов*, 1972) (рис. 1.2).

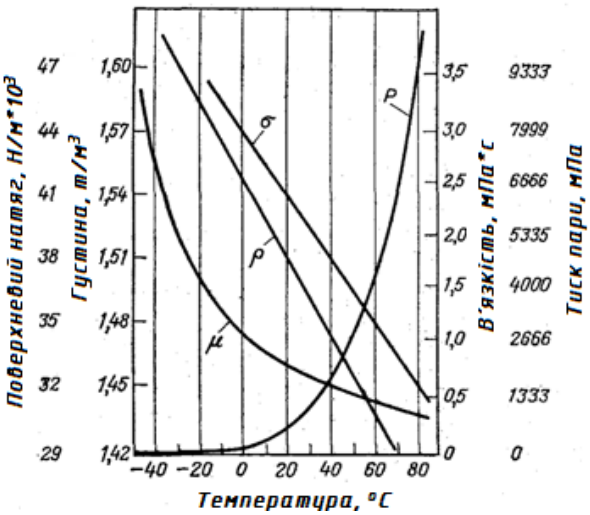


Рис. 1.2. Залежність густини, в'язкості, тиску пари та поверхневого натягу безводної нітратної кислоти від температури

Теплота плавлення безводної нітратної кислоти при 20°С і атмосферному тиску становить 10,48 кДж/моль, теплота випаровування — 39,47 кДж/моль, а теплота розведення — 31,60 кДж/моль.

Стандартні термодинамічні константи для агрегатних станів безводної нітратної кислоти представлені в табл. 1.2 (*Карапетьянц & Карапетьянц*, 1968).

Коефіцієнт теплопровідності безводної нітратної кислоти при 17°С дорівнює 0,244 Вт/(м·град). У табл. 1.3 представлена залежність коефіцієнта теплопровідності 95–99%-вої HNO_3 від температури. Як випливає з наведе-

них даних, підвищення температури збільшує теплопровідність, яка в інтервалі −34,4÷149°С змінюється від 0,826 до 1,128 Вт/(м·град).

Таблиця 1.2

Значення стандартних термодинамічних констант безводної HNO_3

Агрегатний стан	ΔH^o_{298}, кДж/моль	ΔG^o_{298}, кДж/моль	S^o_{298}, Дж/(моль·град)
Газ	−135,15	−73,495	265,19
Рідина	−173,12	−79,675	155,70
Кристали	−176,68	–	–

Таблиця 1.3

Вплив температури на коефіцієнт теплопровідності 95–99%-вої нітратної кислоти

Температура, °С	–34,4	–17,8	10,0	37,8	65,6	93,3	121,0	149,0
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·град)	0,826	0,861	0,895	0,930	0,988	1,035	1,081	1,128

Таблиця 1.4

Залежність питомої електропровідності безводної нітратної кислоти від температури

Температура, °С	0	10	15	25	30
Електропровідність, $C_{м/м}$	3,558	3,653	3,678	3,735	3,690

З табл. 1.4 видно, що питома електропровідність безводної нітратної кислоти незначно залежить від зміни температури. Зміна питомої електропровідності безводної HNO_3 в залежності від температури пояснюється її самоіонізацією, що протікає за реакцією з утворенням іонів нітронію та нітрату:

$$2\ HNO_3 \rightleftarrows NO_2^+ + NO_3^- + H_2O. \qquad (1.4)$$

Ступінь самоіонізації при 0°С досягає приблизно 5%.

Розкладання нітратної кислоти відбувається з виділенням води, оксидів нітрогену та кисню:

$$4HNO_3 \rightarrow 4NO_2 + 2H_2O + O_2. \qquad (1.5)$$

Термічне розкладання безводної нітратної кислоти за реакцією (1.5) в рідкій фазі протікає тим глибше, чим вище температура. Енергія активації розкладання HNO_3 дорівнює 134–155 кДж/моль (*Миниович*, 1961), (*Черныше в & др*., 1971). Рівноважний ступінь рідиннофазного розкладання нітратної кислоти в замкнутому просторі приведений в табл. 1.5 (*Kay & Stern*, 1955), (*Robertson, Mason & Corcoran*, 1955).

Таблиця 1.5

Вплив температури на рівноважний ступінь розкладання нітратної кислоти в рідкій фазі

Температура, °С	86	100	130	160	190	220	250	256
Ступінь розкладання, %	9,53	11,77	18,19	28,96	49,34	72,07	93,03	100,0

При нагріванні безводна нітратна кислота розкладається більш інтенсивно за реакцією:

$$2HNO_3 \rightarrow N_2O_3 + H_2O + O_2. \qquad (1.6)$$

При температурі близько 256°С (табл. 1.5) вона розкладається повністю. Нітратну кислоту концентрацією вище 99,55% HNO_3 при 160°С неможливо отримати шляхом простої дистиляції. Присутність в нітратній кислоті невеликої кількості води надає їй підвищену стійкість.

Існує також надніт ратна кислота HNO_4, яку отримують при обробці 100%-вої нітратної кислоти пероксидом водню при низькій температурі:

$$HNO_3 + H_2O_2 \rightarrow HNO_4 + H_2O\ . \qquad (1.7)$$

Надніт ратна кислота розкладається з вибухом.

Швидкість розкладання нітратної кислоти різко збільшується при підвищенні температури і концентрації HNO_3. За даними деяких авторів механізм розкладання нітратної кислоти в газовій фазі можна представити в такому вигляді:

$$2HNO_3 \rightarrow N_2O_5 + H_2O; \qquad (1.8)$$

$$N_2O_5 \rightarrow NO_3 + NO_2; \qquad (1.9)$$

$$NO_3 + NO_2 \rightarrow NO_2 + NO + O_2\ ; \qquad (1.10)$$

$$NO_3 + NO \rightarrow 2NO_2; \qquad (1.11)$$

$$NO_3 + NO_3 \rightarrow 2NO_2 + O_2. \qquad (1.12)$$

З наведених реакцій (1.9–1.11) виходить, що NO_3 є проміжною сполукою.

Безводна нітратна кислота може бути отримана розкладанням нітратів сульфатною кислотою, ректифікацією концентрованої нітратної кислоти і дробною кристалізацією. Для отримання безводної нітратної кислоти з нітратів застосовують чисті безводні $NaNO_3$ і KNO_3 та 100%-ву H_2SO_4. Реакції ведуть при температурі близько 0°С і нижче без доступу повітря в апаратурі, захищеній від дії світла.

Ректифікація концентрованої HNO_3 проводиться під вакуумом за умови охолодження дистиляту нижче точки замерзання. Кислота має вигляд білих кристалів, що плавляться з утворенням безбарвної рідини, концентрація якої становить 99,95–100%. Ректифікація концентрованої нітратної кислоти ведеться при 2–3 об'ємах 100%-вої сульфатної кислоти і температурі 0°С.

При дробній кристалізації 98,5%-вої нітратної кислоти отримують 99,67–99,79%-ву HNO_3.

В процесі зберігання безводної HNO_3 в закритій посудині через деякий час в ній підвищується тиск, що є наслідком часткового розкладання кислоти. Вводячи в кислоту деяку кількість води та NO_2, можна зменшити ступінь розкладання HNO_3 і звести до мінімуму виділення кисню.

За даними (*Moson, Patker & Vango,* 1955) нітратна кислота, що димить, найбільш стійка при вмісті NO_2 12–14% та води 2,0–3,5%.

При продуванні через нітратну кислоту повітря, що містить близько 5% озону, кислота стає прозорою і протягом багатьох місяців не розкладається. Озонована кислота зберігає стійкість до термічного та фотохімічного розкладання.

Нітратна кислота має сильні окиснювальні властивості за рахунок віддачі оксигену.

За винятком платини, паладію, іридію та золота всі метали, які часто застосовуються в практиці, перетворюються при взаємодії з концентрованою нітратною кислотою у відповідні оксиди або нітрати. Деякі метали (залізо, алюміній та хром) через деякий час взаємодії з концентрованою HNO_3 припиняють розчинятися, що пояснюється утворенням на їх поверхні шару оксиду, який не піддається дії кислоти.

Концентрована нітратна кислота також енергійно діє на неметали.

Багато органічних речовин при впливі концентрованої HNO_3 руйнуються, завуглецьовуються і навіть спалахують (папір, солома, деякі масла, бавовняні пачоси тощо).

Концентрована нітратна кислота (або в суміші з сульфатною кислотою) діють на циклічні сполуки, утворюючи нітросполуки.

При дії концентрованої HNO_3 на органічні сполуки, що мають гідроксильну групу, утворюються нітратнокислі етери.

При змішуванні 1 ч. концентрованої нітратної кислоти з 3,6 ч. концентрованої хлоридної кислоти утворюється розчин («царська горілка»), який є найсильнішим окисником внаслідок утворення нітрозилхлориду та хлору за реакцією:

$$HNO_3 + 3HCl \rightarrow NOCl + Cl_2 + 2H_2O\ . \qquad (1.13)$$

Під дією «царської горілки» благородні метали — золото та платина розчиняються з утворенням відповідних хлоридних сполук:

$$Au + HNO_3 + 3HCl \rightarrow AuCl_3 + NO + 2H_2O; \qquad (1.14)$$

$$3Pt + 4HNO_3 + 12HCl \rightarrow 3PtCl_4 + 4NO + 8H_2O\ . \qquad (1.15)$$

Нітратна кислота утворює солі, які цілком стійкі в звичайних умовах та добре кристалізуються — нітрати, розчинні у воді.

Безводна нітратна кислота є хорошим розчинником для деяких солей і вільних кислот. Утворені розчини майже завжди мають високу електропровідність, що вказує на наявність іонізації:

$$KNO_3 + HNO_3 \rightleftarrows K^+[H(NO_3)_2]^-\ . \qquad (1.16)$$

Реакції окиснення за участі нітратної кислоти відносяться до аутокаталітичних процесів. Роль каталізатора грає діоксид нітрогену.

1.2. Фізико-хімічні властивості водних розчинів нітратної кислоти

Діаграма кристалізації бінарної системи HNO_3–H_2O, представлена на рис. 1.3, вказує на існування тригідрату $HNO_3 \cdot 3H_2O$ (53,8% HNO_3) з температурою кристалізації −18°С та моногідрату $HNO_3 \cdot H_2O$ (77,8% HNO_3) з температурою кристалізації −38°С (*Robertson, Mason & Corcoran*, 1955).

Досить переконливо обґрунтовано існування напівгідрату $HNO_3 \cdot 0{,}5H_2O$ (87,5% HNO_3) та чверть гідрату $HNO_3 \cdot 0{,}25H_2O$ (92,5% HNO_3).

На кривій кристалізації бінарної системи HNO_3–H_2O є три евтектичні точки: при −66,3°С (89,95% HNO_3), при −42°С (70,5% HNO_3) та при −43°С (32,7% HNO_3).

Температура кипіння водних розчинів нітратної кислоти (рис. 1.4) при збільшенні концентрації HNO_3 підвищується, досягаючи максимального значення, рівного 121,9°С при 68,4% HNO_3 (Р = 0,1 МПа), потім знову знижується.

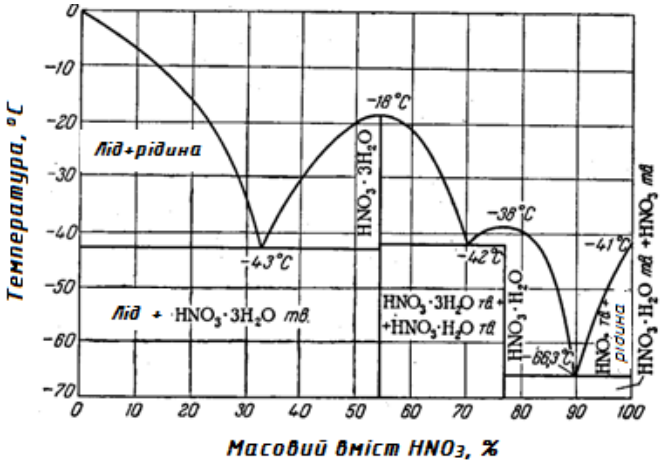


Рис. 1.3. Діаграма кристалізації бінарної системи HNO_3–H_2O

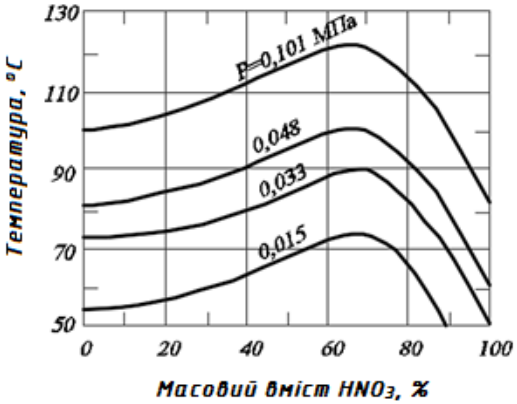


Рис. 1.4. Залежність температури кипіння водних розчинів нітратної кислоти від вмісту HNO_3 при різних тисках

Розчин, що містить 68,4% HNO_3, є азеотропним, оскільки парова фаза має такий самий склад, як і рідка фаза.

Тиск пари над водними розчинами нітратної кислоти з підвищенням концентрації HNO_3 зменшується, досягаючи мінімуму при вмісті 68,4% HNO_3, а потім знову підвищується (рис. 1.5).

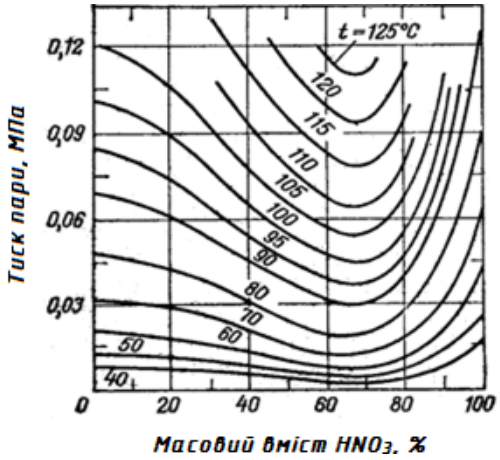


Рис. 1.5. Залежність загального тиску пари над водними розчинами нітратної кислоти при різних температурах

Залежності парціальних тисків пари HNO_3 та H_2O від температури і складу рідкої фази представлені на рис. 1.6.

У табл. 1.6, на рис. 1.7 та 1.8 представлені залежності температур кипіння і масового складу парової фази від масового вмісту рідкої фази бінарної системи HNO_3–H_2O (*Ellis & Thwaites*, 1957).

Таблиця 1.6

Вплив складу рідкої фази бінарної системи HNO_3–H_2O на температуру кипіння і склад парової фази при атмосферному тиску

Температура кипіння, °С	Масовий вміст HNO_3, %		Температура кипіння, °С	Масовий вміст HNO_3, %	
	В рідині	В парі		В рідині	В парі
100,0	0	0	120,05	68,4	68,4
104,0	18,5	1,25	116,1	76,8	90,4
107,0	31,8	5,06	113,4	79,1	93,7
111,8	42,5	13,4	110,8	81,0	95,3
114,8	50,4	25,6	96,1	90,0	99,2
117,5	57,3	40,0	88,4	94,0	99,9
119,9	67,6	67,0	83,4	100,0	100,0

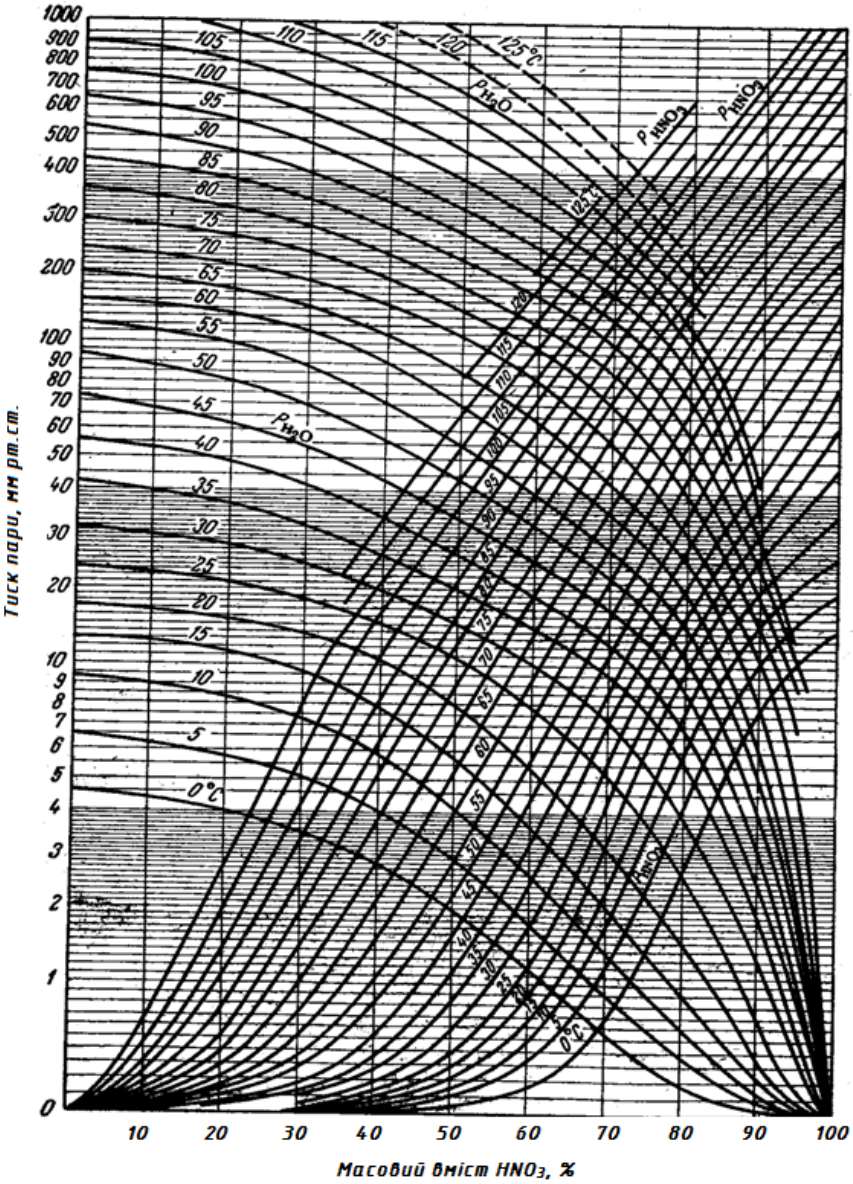


Рис. 1.6. Залежність парціальних тисків HNO_3 і H_2O над водними розчинами нітратної кислоти при різних температурах

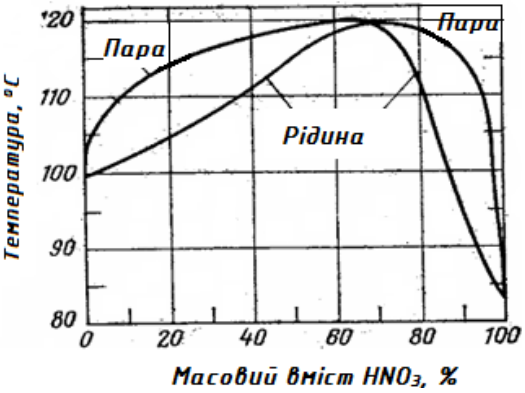


Рис. 1.7. Залежність температури кипіння і масового вмісту HNO_3 в паровій фазі від масового вмісту HNO_3 в рідкій фазі при атмосферному тиску

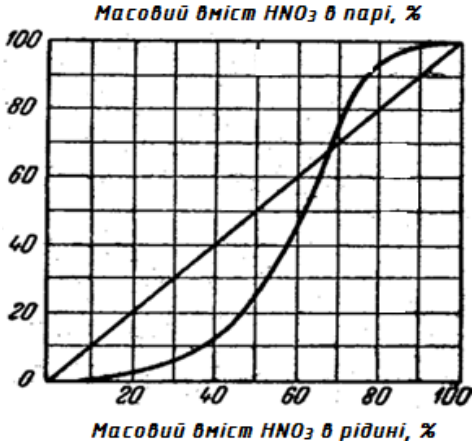


Рис. 1.8. Залежність складу парової фази від складу рідкої фази в системі HNO_3–H_2O при атмосферному тиску

Як випливає з даних, наведених в табл. 1.6 і на рис. 1.7, 1.8 при кипінні розчину, що містить менше 68,4% HNO_3, в паровій фазі буде знаходитися більше пари води і менше пари нітратної кислоти. Якщо концентрація нітратної кислоти в розчині вище 68,4%, то при кипінні в паровій фазі буде більше пари нітратної кислоти, ніж води. Таким чином, при ректифікації нітратної кислоти вище азеотропного складу в дистиляті буде отримана концентрована HNO_3, а в кубовому залишку 68,4%-ва HNO_3.

Зміна тиску при ректифікації водного розчину нітратної кислоти практично не впливає на співвідношення складів парової та рідкої фаз. З табл. 1.7 видно, що при підвищенні тиску від 15,0 до 101,3 кПа склад азеотропної суміші змінюється від 66,8% до 68,4% HNO_3.

Таблиця 1.7

Вплив тиску на температуру кипіння і склад азеотропної суміші HNO_3–H_2O

Тиск, кПа	15,0	48,0	98,0	101,3
Температура, °С	74,2	89,9	120,5	121,7
Масовий вміст HNO_3, %	66,80	67,15	68,0	68,4

Фізико-хімічні властивості системи HNO_3–H_2O, які можуть бути використані при інженерних розрахунках або в науковій практиці, наведені на рис. 1.8–1.12 та в табл. 1.8, 1.9. Теплоти розведення нітратної кислоти різної концентрації (0–100% HNO_3) представлені на рис. 1.9.

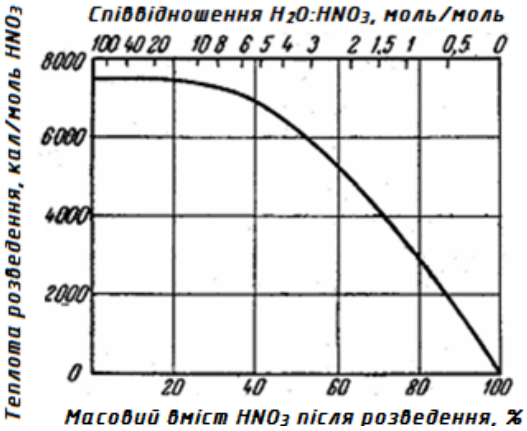


Рис. 1.9. Залежність теплоти розведення нітратної кислоти водою від масового вмісту HNO_3 в розчині після розведення

Розрізняють інтегральну та диференціальну теплоти розчинення. Інтегральна теплота розчинення — кількість тепла, що виділяється при розчиненні 1 кг-моль речовини в n кг-моль розчинника з утворенням розчину з молярним вмістом речовини $X = 1 / (1 + n)$. Вимірюють інтегральну теплоту розчинення в ккал/кг розчину.

Диференціальна теплота розчинення — кількість тепла, що виділяється при розчиненні 1 кг-моль речовини в нескінченно великій кількості розчину

складу $X = 1 / (1 + n)$. Вимірюють диференціальну теплоту розчинення в ккал/кг розчиненої речовини (або на моль речовини).

Теплоту розчинення HNO_3 у воді визначають за формулою:

$$Q = m\frac{8{,}974n}{n+1{,}737}, \qquad (1.17)$$

де Q — теплота розчинення HNO_3 у воді, кал/моль;
m — число молей HNO_3, що розчиняються у воді, г/моль;
n — число молей H_2O, що припадають на 1 г/моль HNO_3, г/моль.

Зміна теплоємності водних розчинів нітратної кислоти в залежності від концентрації HNO_3 показана на рис. 1.10 (*Landolt & Börnstein*, 1923), з якого видно, що при підвищенні температури і зниженні вмісту HNO_3 в розчині відбувається закономірне зростання теплоємності.

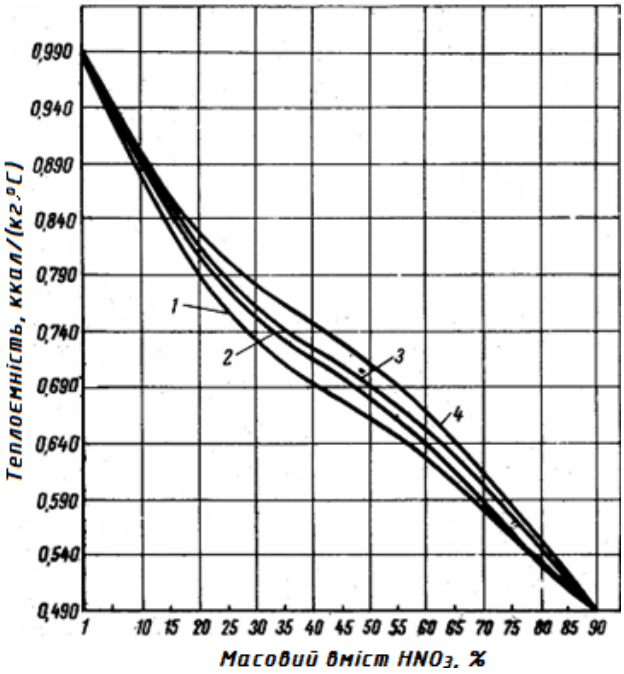


Рис. 1.10. Залежність теплоємності від масового вмісту нітратної кислоти в системі HNO_3–H_2O при різних температурах (°С):
1 – 2,53; *2* – 21,07; *3* – 39,49; *4* – 61,11

На рис. 1.11 представлена залежність питомої електропровідності водних розчинів нітратної кислоти від масового вмісту HNO_3 і температури (*Чануквадзе*, 1947), (*Robertson, Moson & Sage*, 1952). Максимальну електропровідність мають водні розчини нітратної кислоти, що містять 30–42% HNO_3. За межами цих концентрацій електропровідність розчинів зменшується. Закономірним є підвищення електропровідності розчинів HNO_3–H_2O в залежності від зростання температури.

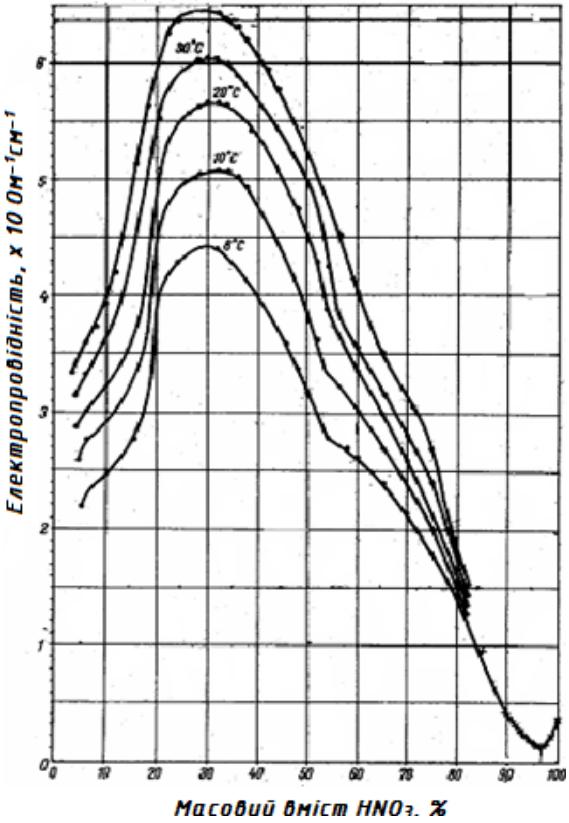


Рис. 1.11. Залежність питомої електропровідності водних розчинів нітратної кислоти від масового вмісту HNO_3 і температури

З табл. 1.8 видно, що підвищення концентрації HNO_3 і зниження температури призводить до збільшення густини водних розчинів нітратної кислоти (*Миниович*, 1961).

Таблиця 1.8

Вплив концентрації HNO_3 і температури на густину (кг/м^3) водних розчинів нітратної кислоти

Масова концентрація HNO_3, %	Температура, °С							
	5	10	20	30	40	60	80	100
5	1029,0	1028,2	1025,6	1022,2	1018,2	1008,4	996,5	892,9
10	1059,4	1057,8	1054,3	1053,3	1045,5	1034,7	1022,1	1008,3
20	1123,4	1120,6	115,0	1109,4	1103,1	1089,9	1075,4	1059,8
30	1191,7	1187,6	1180,0	1172,7	1164,5	1148,2	1130,7	1112,2
40	1261,3	1256,0	1246,3	1237,0	1227,0	1206,9	1185,8	1163,8
50	1327,7	1321,5	1310,0	1298,7	1286,7	1262,8	1237,7	1211,8
60	1386,8	1380,1	1366,7	1353,3	1339,8	1312,4	1283,9	1254,7
65	1412,8	1405,5	1391,3	1377,0	1363,0	–	–	–
70	1436,2	1428,5	1413,4	1398,3	1383,7	–	–	–
75	1457,3	1449,4	1433,7	1418,0	–	–	–	–
80	1476,4	1468,3	1452,1	1435,7	–	–	–	–
85	1493,6	1485,2	1468,6	1451,8	–	–	–	–
90	1508,5	1499,7	1482,6	1465,6	–	–	–	–
95	1519,8	1510,9	1443,2	1476,1	–	–	–	–
100	1537,8	1529,3	1512,6	1494,8	–	–	–	–

Криві в'язкості водних розчинів нітратної кислоти за даними різних авторів (*Moson, Patker & Vango*, 1955), (*Чануквадзе*, 1947), (*Küster & Kremann*, 1904), (*Brigham & Stone*, 1927), (*Малькова*, 1954) представлені на рис. 1.12. При постійній температурі в'язкість водних розчинів нітратної кислоти зростає з підвищенням концентрації HNO_3, досягаючи максимального значення при 60–70%-вій кислоті. В інтервалі температур 80–100°С вплив концентрації HNO_3 на в'язкість водних розчинів нітратної кислоти значно менше, ніж при низьких температурах. З ростом температури в'язкість водних розчинів нітратної кислоти знижується.

У табл. 1.9 відображена залежність поверхневого натягу водних розчинів нітратної кислоти від температури і концентрації HNO_3. З ростом температури та вмісту HNO_3 в розчині поверхневий натяг зменшується.

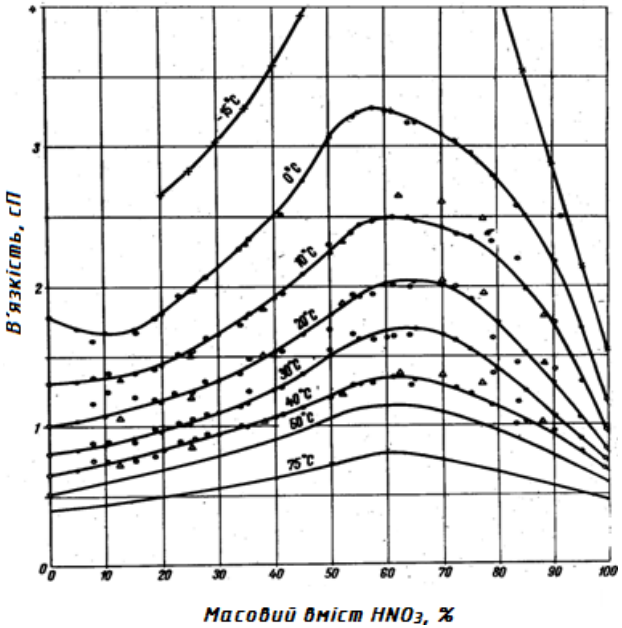


Рис. 1.12. Залежність в'язкості водних розчинів нітратної кислоти від масового вмісту HNO_3 при різних температурах

Таблиця 1.9

Вплив температури і концентрації HNO_3 на поверхневий натяг (мН/м) водних розчинів нітратної кислоти

Масова концентрація HNO_3, %	Температура, °С							
	−20	0	20	40	60	80	100	120
100	48,3	44,8	41,4	38,2	35,2	32,4	29,8	27,4
50	–	68,2	65,4	62,2	58,8	55,2	51,5	47,5
0	–	75,6	72,8	69,6	66,6	62,6	58,9	54,5

Криві теплопровідності водних розчинів нітратної кислоти наведені на рис. 1.13. За даними роботи (*Варгафтик & Осьминин*, 1956) теплопровідність водних розчинів нітратної кислоти до масової концентрації HNO_3, рівній 75%, з підвищенням температури зростає, а при масовій концентрації HNO_3, рівній 75–100% ― зменшується. За даними роботи (*Bump & Sibbit*, 1955) з підвищенням температури значення теплопровідності водних розчинів нітратної кислоти зростає для всіх концентрацій HNO_3.

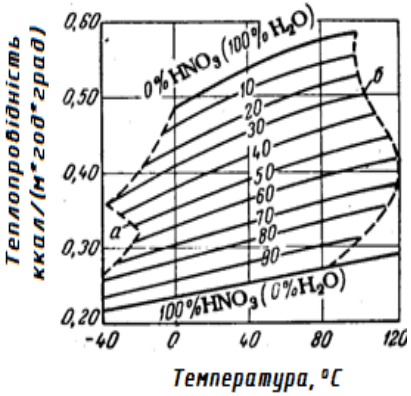


Рис. 1.13. Залежність теплопровідності водних розчинів нітратної кислоти від температури при різних масових концентраціях HNO_3

1.3. Фізико-хімічні властивості оксиду нітрогену (IV)

Оксид нітрогену (IV), що має характерний задушливий запах, існує у вигляді коричнево-червоної сполуки NO_2 та його безбарвного димера — N_2O_4, що пов'язано з процесом полімеризації діоксиду нітрогену:

$$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4 + 56{,}9 \text{ кДж}. \qquad (1.18)$$

Охолоджений при атмосферному тиску до 21,5°С тетраоксид динітрогену конденсується в рідину коричнево-червоного кольору. При 10°С рідина набуває жовтого кольору, при −10,8°С утворюються безбарвні кристали.

Молекула NO_2 в основному електронному стані є нелінійною симетричною молекулою та належить до типу асиметричних дзиг (рис. 1.14). Всі три невироджені основні частоти NO_2 активні і в спектрі комбінаційного розсіювання, і в інфрачервоному спектрі (*Smith & Hedberq*, 1956).

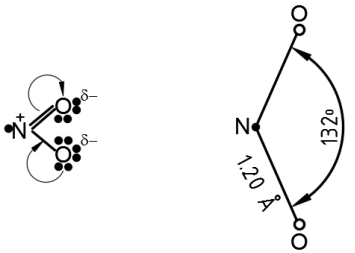


Рис. 1.14. Структура молекули NO_2

Кожна молекула NO_2 має один неспарений електрон при атомі нітрогену, внаслідок чого вона знаходиться в збудженому активному стані. З цим, мабуть, пов'язана коричнево-червоне забарвлення діоксиду нітрогену.

Молекула N_2O_4 в газовій фазі — плоска нелінійна симетрична молекула (рис. 1.15) (*Малько, Михалевич, Нестеренко & др.*, 1980). Зв'язок N–N не міцний, для розриву однієї молекули N_2O_4 на дві молекули NO_2 потрібно лише 56,9 кДж, але все ж таки молекула тетраоксиду динітрогену більш стійка і тому менш активна, ніж молекула діоксиду нітрогену.

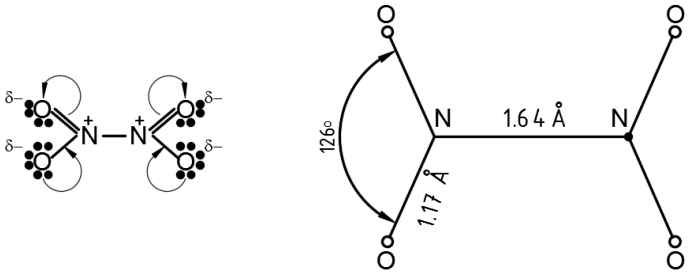


Рис. 1.15. Структура молекули N_2O_4

Деякі автори вважають, що тетраоксид динітрогену відповідно до структури нітропохідного органічних сполук R–NO_2 має будову O_2N–NO_2, а відповідно до структури нітритних сполук R–ONO може мати структуру O_2N–ONO. Стабільною формою є перша.

Залежно від концентрації діоксиду нітрогену, тиску і температури газу співвідношення NO_2 та N_2O_4 в газовій фазі буде змінюватися. Рівновагу реакції (1.18) в межах 9–13°С вивчав (*Bodenstein*, 1922) шляхом вимірювань тиску, який змінюється при дисоціації N_2O_4. Залежність знайденої таким способом константи рівноваги

$$K = P_{NO_2}^2 / P_{N_2O_4}^2 \qquad (1.19)$$

від температури виражається таким рівнянням

$$lgK = -2692/T + 1{,}75lgT + 4{,}84\cdot10^{-3}T - 7{,}144\cdot10^{-6}T^2 + 3{,}062\,, \qquad (1.20)$$

де K — константа рівноваги, атм;

P_{NO_2} — парціальний тиск NO_2, атм;

$P_{N_2O_4}$ — парціальний тиск N_2O_4, атм;

T — температура, К.

(*Verhock & Daniels*, 1931) встановили, що константа рівноваги залежать не тільки від температури, але і в значній мірі від вмісту оксидів нітрогену в газі:

$$\text{при } 25°\text{C} \qquad K = 0{,}1426 - 0{,}7588 \cdot C_{N_2O_4}, \tag{1.21}$$

$$\text{при } 35°\text{C} \qquad K = 0{,}3183 - 1{,}591 \cdot C_{N_2O_4}, \tag{1.22}$$

$$\text{при } 45°\text{C} \qquad K = 0{,}6706 - 3{,}382 \cdot C_{N_2O_4}, \tag{1.23}$$

де $C_{N_2O_4}$ — вміст оксидів нітрогену в перерахунку на N_2O_4, кмоль/м^3.

Залежність константи рівноваги реакції полімеризації діоксиду нітрогену від його початкової концентрації показана на рис. 1.16.

Рис. 1.16. Залежність константи рівноваги реакції полімеризації NO_2 від його концентрації при різних температурах

Ступінь дисоціації чистого тетраоксиду динітрогену при атмосферному тиску наведена в табл. 1.10, з якої випливає, що полімеризація NO_2 починається при температурі нижче 200°С.

Таблиця 1.10

Вплив температури на ступінь дисоціації чистого тетраоксиду динітрогену при атмосферному тиску

Температура, °С	–20	–10	0	10	30	70	100	150	200	290
Ступінь дисоціації, %	8,00	9,00	11,00	13,00	22,16	61,99	87,48	98,65	99,35	99,96

Швидкість дисоціації N_2O_4 або полімеризації NO_2 дуже велика:

$$\frac{dP_{N_2O_4}}{d\tau} = k \cdot P_{NO_2}^2 \,. \tag{1.24}$$

За деякими даними при 25°С і атмосферному тиску рівновага встановлюється за 10^{-4} с.

Детальний аналіз експериментальних результатів по кінетиці та механізму оборотної реакції (1.18) виконаний в роботах (*Нестеренко, Малько & Нечипор*, 1971), (*Малько & Нестеренко*, 1974). Реакція (1.18) в газовій фазі являє собою мономолекулярний процес, що протікає за механізмом:

$$N_2O_4 + M \leftrightarrow N_2O_4^* + M, \tag{1.25}$$

$$N_2O_4^* \rightarrow 2NO_2 \,, \tag{1.26}$$

де $N_2O_4^*$ — збуджена молекула N_2O_4;

M — молекула N_2O_4, NO_2 або атом інертного газу, що активує молекулу N_2O_4 при зіткненні.

Відповідно до розрахунків (*Малько, Нестеренко & Петруненко*, 1969), (*Мишина, Нестеренко, & Петруненко*, 1969) час релаксації по реакції (1.18) в газовій фазі при $T \geq 300$ К і $P \geq 0{,}1$ МПа становить $\tau \leq 10^{-6}$ с, тобто цей процес протікає практично квазірівноважно. Тому при розгляді різних термодинамічних процесів кінетичні характеристики реакції (1.18) можна не враховувати, і всі розрахунки проводити у припущенні про існування термохімічної рівноваги між N_2O_4 та NO_2.

Термічна дисоціація діоксиду нітрогену в газовій фазі — істотно більш тривалий процес.

Встановлено, що це гомогенний процес, який протікає за механізмом:

$$2NO_2 \rightleftarrows 2NO + O_2; \tag{1.27}$$

$$2NO_2 \rightleftarrows O_2NO + NO; \tag{1.28}$$

$$O_2NO + M \rightleftarrows O_2 + NO + M; \tag{1.29}$$

$$2NO_2 \rightleftarrows NO_3 + NO; \tag{1.30}$$

$$NO_3 + NO_2 \rightleftarrows NO_2 + NO + O_2. \tag{1.31}$$

Як показано в роботі (*Нестеренко, Малько, & Нечипор*, 1971), вклади реакцій (1.27)–(1.31) залежать від температури і співвідношенні в парціальних тисках NO та NO_2.

При $P_{NO} << P_{NO_2}$ ($P_{NO}/P_{NO_2} < 10^{-2}$) основний внесок в швидкість оборотної реакції дисоціації NO_2 дає механізм (1.30), (1.31), що протікає через утворення проміжної сполуки нітрат-радикала NO_3, який має високу фізичну і невисоку хімічну стабільність.

При $P_{NO} \sim P_{NO_2}$ и $T \sim 300$ К основну роль грає механізм за участю фізично нестабільного пероксирадикала O_2NO, тобто реакційний шлях (1.28), (1.29).

В області середніх і високих температур (T > 600–700 К) основний внесок в швидкість сумарного процесу дає реакційний шлях (1.27).

Час встановлення рівноваги по оборотній дисоціації NO_2 змінюється від 10^3 с при $P \sim 0{,}1$ МПа та $T \sim 300$ К до 10^{-3}с при $P \sim 10$ МПа та $T \sim 1000$ К (*Мишина, Нестеренко & Петруненко*, 1969), (*Нестеренко & Тверковкин*, 1980).

Особливістю системи, яка полімеризується $2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$, є то, що її компоненти в роздільному вигляді не існують. Вони завжди складають рівноважну суміш і тому не можна експериментально визначити критичні параметри NO_2 та N_2O_4 і вивчити їх теплофізичні та фізико-хімічні властивості. У зв'язку з цим у всіх експериментальних дослідженнях теплофізичних та фізико-хімічних властивостей діоксиду нітрогену в діапазоні перебігу реакції (1.18) отримані дослідні дані відносяться до системи, яка полімеризується. Система, що хімічно реагує, веде себе як єдина речовина, а не як суміш двох видів молекул, тобто вона має однакові точки плавлення та кипіння, критичні параметри, єдину лінію насичення тощо.

Фізико-хімічні властивості оксиду нітрогену (IV), який представляє собою рівноважну суміш NO_2 та N_2O_4, наведені в табл. 1.11.

Густина тетраоксиду динітрогену в твердій фазі визначалася безпосереднім вимірюванням та за допомогою γ-променів при температурах 20; 78; 104; 194; 233 К й дорівнює відповідно 2000; 1981; 1940; 1902; 1950 кг/м^3 (*Bibart & Ewing*, 1974), (*Gray & Yoffe*, 1955), (*Vegard*, 1931).

Експериментальне дослідження густини рідкого оксиду нітрогену (IV) проведено в роботах (*Reamer & Sage*, 1952), (*Цымарный*, 1979), (*Витюк, Головский & Табачников*, 1979) методом безбаластного п'єзометра постійного об'єму. Згідно з даними роботи (*Reamer & Sage*, 1952) густина рідкого оксиду нітрогену (IV) при тисках 1–42 МПа і температурах 294–428 К становить 1510–580 кг/м^3. В роботі (*Schlinger & Sage*, 1950) автор встановив, що при тисках 2,6–60 МПа і температурах 299–510 К густина рідкого оксиду нітрогену (IV) змінюється від 1450 до 800 кг/м^3. За даними роботи (*Витюк, Головский & Табачников*, 1979) при тисках 2,3–6,0 МПа і температурах 262–327 К значення густини рідкого оксиду нітрогену (IV) знаходяться в інтервалі 1540–1400 кг/м^3.

Таблиця 1.11

Основні фізико-хімічні властивості оксиду нітрогену (IV)

Найменування властивості	Одиниця виміру	Значення
Відносна молекулярна маса	кг/кмоль	
NO_2		46,008
N_2O_4		92,016
Мольний об'єм N_2O_4 при н.у.	$м^3$/кмоль	22,370
Густина рідкого оксиду нітрогену (IV) при °С	$кг/м^3$	1490,5
Стандартна енергія Гіббса	кДж/моль	
NO_2 (г)		51,87
N_2O_4 (г)		97,89
N_2O_4 (р)		97,51
N_2O_4 (кр)		99,58
Стандартна енергія	Дж/(моль·град)	
NO_2 (г)		240,32
N_2O_4 (г)		304,38
N_2O_4 (р)		209,34
N_2O_4 (кр)		150,39
Ізобарна теплоємність при стандартних умовах	Дж/(моль·град)	
NO_2 (г)		37,93
N_2O_4 (г)		79,13
N_2O_4 (р)		142,80
Критичні параметри		
температура	°С	158,2
тиск	МПа	9,807
об'єм	$м^3/кг$	$1{,}817 \cdot 10^{-3}$
густина	$кг/м^3$	557,0
Температура при 0,1013 МПа	°С	
плавлення		−11,2
кипіння		21,15
Теплота при −11°С	кДж/кг	
плавлення		159,10
випаровування		414,49
Питома теплоємність рідини при −10÷20°С	кДж/(кг·град)	1,5072
В'язкість при 0°С	мПа·с	0,5275
Тиск насиченої пари	Па	
при 0°С		35010
при 20°С		93163
Поверхневий натяг при 20°С	Н/м	$2{,}65 \cdot 10^{-2}$

Результати робіт (*Reamer & Sage*, 1952), (*Цымарный*, 1979), (*Витюк, Головский & Табачников*, 1979) узгоджуються між собою в межах похибок експериментальних вимірювань, рівних 0,13–0,20%. Максимальне відхилення (понад 1%) даних робіт спостерігається в одній точці на ізотермі 410,93 К. Аналіз, проведений в роботі (*Табачников & Межерицкий*, 1969), при аналітичному описі результатів (*Reamer & Sage*, 1952) показав, що ізотерма 410,93 К через незадовільну графічну обробку поблизу лінії насичення має конфігурацію, відмінну від загальної закономірності ходу ізотерм.

Густина рідкого оксиду нітрогену (IV) при температурах 0–21°С і атмосферному тиску може бути обчислена за рівнянням:

$$\rho = 1490{,}5 - 2{,}15t, \tag{1.32}$$

де ρ – густина, кг/м^3;

t — температура, °С.

Експериментальному дослідженню густини оксиду нітрогену (IV) в газовій фазі методом безбаластного п'єзометра постійного об'єму присвячені роботи (*Schlinger & Sage*, 1950), (*Бубнов, Гусаров & Кулешов*, 1969), (*Цымарный*, 1967), (*Вержинская & Хасаншин*, 1970), (*Клепацкий & Шанкин*, 1975). Точність експериментальної методики досить висока, в дослідженні використовувався очищений оксид нітрогену (IV). Середня похибка дослідних точок не перевищувала 0,5%.

В роботі (*Вержинская & Хасаншин*, 1970) була зроблена спроба розширити діапазон вимірювання густини в області температур до 830 К. Однак тривала витримка оксиду нітрогену (IV) при температурах вище 650 К приводила до термічного розкладання досліджуваної речовини, появлення в ньому азоту, оксиду нітрогену (I), кисню. Отримані результати погано узгоджувалися з даними (*Schlinger & Sage*, 1950), (*Бубнов, Гусаров & Кулешов*, 1969), (*Цымарный*, 1967). Розбіжності до 3% значно перевищували розрахункову похибку роботи (*Вержинская & Хасаншин*, 1970).

Авторами роботи (*Цымарный*, 1967) були проведені дослідження при температурах до 608 К і тиску до 60 МПа з похибкою в середньому 0,3%. При зіставленні результатів робіт (*Schlinger & Sage*, 1950), (*Бубнов, Гусаров & Кулешов*, 1969), (*Цымарный*, 1967) спостерігалися розбіжності до 1% і більше. Аналіз даних (*Цымарный*, 1967) показав, що при роботі поблизу лінії насичення до газової області віднесені точки, що лежать на лінії насичення в двофазній області.

Найбільш точними слід визнати результати роботи (*Клепацкий & Шанкин*, 1975), в якій похибка дослідних даних становила 0,25%.

Густина оксиду нітрогену (IV) на лінії насичення представлена в табл. 1.12.

Таблиця 1.12

Вплив температури на густину оксиду нітрогену (IV) в рідкій та паровій фазах на лінії насичення

Температура, К	Тиск, МПа	Густина, кг/м^3	
		рідина	пара
295	0,104	1440	3,4
317	0,271	1390	7,8
333	0,521	1344	14,2
345	0,782	1316	20,7
378	3,339	1201	58,4
400	4,480	1087	114,6
411	6,070	1005	163,0
422	8,140	887	248,0
431	10,300	–	552,0

Густина газоподібного оксиду нітрогену (IV) при різних температурах і тисках показана в табл. 1.13 и 1.14.

Таблиця 1.13

Залежність густини (кг/м^3) газоподібного оксиду нітрогену (IV) від температури при різних тисках

Температура,	Тиск, кПа			Температура,	Тиск, кПа		
К	101,3	74,98	33,44	К	101,3	74,98	33,44
290	3,414	3,352	3,152	400	1,428	1,422	1,411
300	3,130	3,053	2,819	420	1,346	1,343	1,339
320	2,540	2,449	2,216	440	1,280	1,278	1,276
340	2,043	1,974	1,828	460	1,221	1,221	1,220
360	1,726	1,688	1,621	490	1,145	1,145	1,145
380	1,542	1,526	1,499	–	–	–	–

Таблиця 1.14

Вплив температури і тиску на ортобаричну густину оксиду нітрогену (IV)

Температура, К	Тиск, МПа	Густина, кг/м^3
329,6	0,442	14,29
349,3	0,909	24,27
365,8	1,580	40,42
377,4	2,220	57,99
391,5	3,445	87,49
400,5	4,470	116,1
413,6	6,359	177,6
414,3	6,486	182,5
423,2	8,204	256,4

В'язкість оксиду нітрогену (IV), який дисоціює, досліджена в інтервалі температур 254–1280 К і тисків 0,003–40 МПа в рідкій та газовій фазах різними методами:

- кулі, що котиться;
- вантажу, що падає;
- спірального капіляра;
- диску, що коливається (*Richter, Reamer & Sage*, 1953), (*Беляева, Тимофеев & Шупаев*, 1980), (*Beer*, 1965), (*Petker & Mason*, 1964), (*Тимрот, Середницкая & Трактуева*, 1969), (*Беляева, Максимов, Нестеренко & др*., 1968), (*Беляева, Тимофеев & Ягодницын*, 1974), (*Максимов, Мишина, Серебряный & др., 1969*), (*Табачников & Межерицкий*, 1968), (*Беляева & Тимофеев*, 1972).

Найбільш точні результати отримані методом вантажу, що падає.

Порівняння наявних даних про в'язкість рідкого оксиду нітрогену (IV) показало, що розбіжність експериментальних значень носить систематичний характер і збільшується з підвищенням температури. При 320 К дані практично збігаються. На дослідній ізотермі 410,9 К при тиску 6 МПа в'язкість дорівнює 0,663 10^{-4} Па·с (*Richter, Reamer & Sage*, 1953). Дані про в'язкість при високій температурі ставилися під сумнів, так, наприклад, екстраполяція їх на лінію насичення не погоджується з результатами розрахунку в'язкості сухого насичення пари (*Табачников & Межерицкий*, 1968). Інтерполяція по таблиці дослідних величин (*Беляева, Тимофеев & Шупаев*, 1980) дає значення в'язкості при цих же параметрах $0{,}11\cdot10^{-3}$ Па·с, тобто розбіжність становить 65,9%.

Значення в'язкості в рідкій фазі в діапазоні температур 280–425 К і тиску 0,1–140 МПа, включаючи лінію насичення з боку рідини, розраховані за системою рівнянь:

$$P = P_s + \left(T - T_s\right)\sum_{i=0}^{4} a_i \left(\mu - 0{,}385\cdot10^{-4}\right)^i , \qquad (1.33)$$

$$T_s = 431{,}35 + \left(\mu - 0{,}385\cdot10^{-4}\right)^2 \sum_{i=1}^{5} \frac{A_i}{\mu^i} , \qquad (1.34)$$

де μ — в'язкість, Па·с;

P — тиск, МПа;

P_s — тиск насичення, МПа, який відповідає температурі T, К;

T_s — температура насичення, К, для ізолінії в'язкості (μ = const), яка визначається за рівнянням (1.34).

Коефіцієнти рівнянь (1.33) та (1.34) наведені в табл. 1.15.

Система рівнянь (1.33) і (1.34) описує прийняті за основу дослідні дані з похибкою 2,7%. Похибка даних (*Richter, Reamer & Sage*, 1953) по в'язкості при температурі 280 К становить не менше 8%.

Таблиця 1.15

Коефіцієнти i, a_i, A_i у рівняннях (1.33) та (1.34)

i	a_i	A_i
0	0,2333738	–
1	$0{,}1065330\cdot10^{5}$	$-0{,}5198257\cdot10^{5}$
2	$-0{,}8989857\cdot10^{5}$	$-0{,}1985251\cdot10^{5}$
3	$0{,}3336955\cdot10^{12}$	$0{,}2262255\cdot10^{-1}$
4	$-0{,}3608091\cdot10^{15}$	$-0{,}3481852\cdot10^{-6}$
5	–	$-0{,}2723510\cdot10^{-10}$

Розрахунок в'язкості за системою рівнянь (1.33) та (1.34) при тиску вище 14 МПа дає результати, які добре узгоджуються з графічною екстраполяцією дослідних ізотерм. В області температур 430–480 К при надкритичних тисках значення в'язкості отримані графічним узгодженням різних ізоліній. Похибка даних в цій області досягає 10%. У газовій фазі значення в'язкості розраховані з використанням найбільш надійних дослідних даних (*Тимрот, Середницкая & Трактуева*, 1969), на підставі яких отримані мікропараметри σ і ε/k компонентів N_2O_4 та NO_2 (*Серебряный*, 1972) (табл. 1.6), а також результатів роботи (*Беляева, Тимофеев & Ягодницын*, 1974) в діапазоні температур 300–700 К та тисків 0,1–14,0 МПа з похибкою 3%.

Таблиця 1.16

Значення мікропараметрів компонентів системи $N_2O_4 \leftrightarrows NO_2 \leftrightarrows 2NO + O_2$

Компоненти	ε/k, К	σ, нм
N_2O_4	516,4	4,306
NO_2	273,3	3,546
NO	64,9	3,709
O_2	108,8	3,446

Область в'язкості в газовій фазі в діапазоні температур 600–700 К і тисків 0,1–14,0 МПа описується двопараметричним поліномом:

$$\mu/\mu_{от} = 1 + \sum_{i=1}^{5} a_i \rho_i^* + \frac{1}{T^*} \sum_{i=1}^{5} b_i \rho_i^* + \frac{1}{T^* 2} \sum_{i=1}^{5} c_i \rho_i^* + \frac{1}{T^* 3} \sum_{i=1}^{5} d_i \rho_i^*, \quad (1.35)$$

де $\rho^* = \dfrac{\sigma_{сум}^3}{M_{сум}}$; $T^* = \dfrac{T}{(\varepsilon / k)_{сум}}$; $M_{сум} = \sum_{i=1}^{4} x_i \cdot M_i$;

$$\mu_{от} \cdot 10^7 = 26{,}69 \cdot \frac{\sqrt{T \cdot M_{сум}}}{\sigma_{сум}^2 \cdot \Omega^{*2,2} \cdot T^*}; \quad \left(\varepsilon/k\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sigma_{сум}^{\frac{2}{3}} = \sum_{i=1}^{4} x_i \cdot \left(\varepsilon/k\right)_i^{\frac{1}{2}} \cdot \sigma_i^{\frac{2}{3}};$$

$$\sigma_{ij} = 0{,}5 \cdot \left(\sigma_i + \sigma_j\right); \quad \sigma_{сум}^3 = \sum_{i=1}^{4}\sum_{i=1}^{4} x_i \cdot x_j \cdot \sigma_{ij}^2.$$

Мольні долі компонентів N_2O_4, NO_2, NO та O_2 (x_1, x_2, x_3 та x_4) визначалися через ступінь дисоціації α_{10} та α_{20} першої і другої стадій реакцій для випадку ідеального газового стану. Коефіцієнти полінома (1.35) наведено в табл. 1.17.

Таблиця 1.17

Коефіцієнти i, a_i, b_i, c_i, та d_i в поліномі (1.35)

i	a_i	b_i	c_i	d_i
1	$0{,}30511 \cdot 10^1$	$0{,}86695 \cdot 10^1$	$-0{,}27417 \cdot 10^2$	$0{,}12377 \cdot 10^2$
2	$-0{,}64257 \cdot 10^3$	$0{,}10523 \cdot 10^4$	$0{,}48854 \cdot 10^2$	$-0{,}28907 \cdot 10^3$
3	$0{,}20054 \cdot 10^5$	$-0{,}45795 \cdot 10^5$	$0{,}31552 \cdot 10^5$	$-0{,}91020 \cdot 10^4$
4	$-0{,}16724 \cdot 10^6$	$0{,}19969 \cdot 10^6$	$0{,}20770 \cdot 10^6$	$-0{,}23427 \cdot 10^6$
5	$0{,}40022 \cdot 10^6$	$0{,}96054 \cdot 10^6$	$-0{,}43603 \cdot 10^7$	$0{,}31666 \cdot 10^7$

Похибка опису експериментальних значень в'язкості, отриманих авторами в роботі (*Petker & Mason*, 1964) становить 1,8%.

В області температур 700–1000 К і тисків 14–20 МПа в'язкість оксиду нітрогену (IV) розрахована за методикою, запропонованою в роботі (*Максимов, Мишина, Серебряный & др.*, 1969), з урахуванням реального складу газу, який дисоціює, за рівнянням:

$$\Delta\mu^* = \mu_{рт}^* - \mu_{от}^* = \sum_{i=1}^{5} a_i \rho_i^*, \qquad (1.36)$$

де $\mu_{от}^* = \dfrac{5 \cdot \sqrt{T^*}}{16 \cdot \sqrt{\pi} \cdot \Omega^{*2,2} \cdot T^*} f_\mu^*\left(T^*\right)$.

Максимальна похибка значень в'язкості в зазначеному діапазоні параметрів становить 7%. Коефіцієнти рівняння (1.36) представлені в табл. 1.18.

Таблиця 1.18

Коефіцієнти i, ρ^* в рівнянні (1.36)

i	$\rho^* \le 0{,}1$	$\rho^* > 0{,}1$
1	0,19365	0,21766
2	0,65487	0,30772
3	1,2544	4,9815
4	137,67	12,503
5	1035,4	10,333

В'язкість оксиду нітрогену (IV) при атмосферному тиску і різних температурах представлена в табл. 1.19, а при різних тисках в табл. 1.20.

Таблиця 1.19

Вплив температури на в'язкість (μ) оксиду нітрогену (IV) при атмосферному тиску

Температура, К	В'язкість, $\mu \cdot 10^5$, Па·с	Температура, К	В'язкість, $\mu \cdot 10^5$, Па·с
300	1,33	900	4,03
400	2,13	1000	4,34
500	2,58	1100	4,64
600	2,98	1200	4,92
700	3,35	1280	5,15
800	3,70		

Таблиця 1.20

Вплив тиску на в'язкість (μ) оксиду нітрогену (IV) при 300 та 600 К

Тиск, Па	В'язкість, $\mu \cdot 10^5$, Па·с	
	300 К	600 К
1013,25	1,62	2,98
10132,5	1,49	2,98
$0{,}1013 \cdot 10^6$	1,33	2,98
$0{,}98067 \cdot 10^6$	1,25	2,98
$9{,}8067 \cdot 10^6$	1,23	2,98

Поверхневий натяг оксиду нітрогену (IV) вивчений досить детально (*Ramsay & Schields*, 1983), (*Scheuer*, 1911), (*Razouk & Walmsley*, 1974), (*Gray & Yoffe*, 1955), (*Hopper*, 1974), (*Муратов & Скрипов*, 1975), (*Гайфуллин, Ермоленко & Левчук*, 1976), (*Муратов & Скрипов*, 1976), (*Максимов & Моисеенко*, 1975), (*Каут & Дмитриева*, 1971). Перші роботи, присвячені експериментальному дослідженню поверхневого натягу оксиду нітрогену (IV), про-

водилися при температурах до точки нормального кипіння. В роботі (*Ramsay & Schields*, 1983) автори методом підняття рідини в капілярі отримали дві експериментальні точки при температурах 274,75 і 293 К. Автором роботи (*Scheuer*, 1911) було отримано декілька експериментальних значень при температурах до 293 К. В роботі (*Razouk & Walmsley*, 1974) статичним методом визначення максимального тиску бульбашки в рідині виміряний поверхневий натяг в області температур 263,15–288,15 К. Експериментальні значення описані виразом:

$$\sigma = 76,45 \cdot 10^{-3} \cdot \left(1 - T / 431,2\right)^{0,939}, \qquad (1.37)$$

де σ — поверхневий натяг, Н/м;
T — температура, К.

В роботі (*Каут & Дмитриева*, 1971) при дослідженні розчинів оксидів нітрогену та нітратної кислоти виміряний поверхневий натяг оксиду нітрогену (IV) при 263,15; 273,15 і 293,15 К методом продавлювання повітряної бульбашки через поверхню розділу. Похибка методу оцінюється в 6% при зіставленні результатів паралельних визначень, а також при порівнянні знайдених значень з даними (*Миниович*, 1961).

Дослідження поверхневого натягу оксиду нітрогену (IV) при температурах вище точки нормального кипіння проведено в роботах (*Гайфуллин, Ермоленко & Левчук*, 1976), (*Муратов & Скрипов*, 1976). Вимірювання поверхневого натягу N_2O_4 та його сумішей з HNO_3 і NO в інтервалі температур 293,2–353,2 К проводилось методом капілярного підняття. Поверхневий натяг розраховувався за формулою:

$$\sigma = 0,5 \cdot h \cdot \Delta\rho \cdot g \cdot r_к \cdot cos\theta, \qquad (1.38)$$

де σ — поверхневий натяг, Н/м;
h — висота підняття рідини в капілярі, м;
$\Delta\rho$ — різниця ортобаричних густини рідини та пари, кг/м^3;
g — прискорення сили тяжіння, м/с^2;
$r_к$ — радіус капіляра, м;
$cos\theta$ — крайовий кут змочування, од.

Вивчення капілярної постійної a^2 трикапілярним варіантом диференціального капілярного методу, що дозволив отримати два незалежних значення a^2_{12} та a^2_{13}, проведено в роботі (*Муратов & Скрипов*, 1976) при температурах 295–407 К. Поверхневий натяг розраховувався в припущенні повного змочування за рівнянням:

$$\sigma = 0{,}5 \cdot g \cdot a^2 \cdot \Delta\rho . \qquad (1.39)$$

Дані по поверхневому натягу оксиду нітрогену (IV) при температурах до точки нормального кипіння наведені в табл. 1.21. Як випливає з таблиці, отримані в експериментах величини суттєво різняться між собою. Значення поверхневого натягу (табл. 1.22), отримані при більш високих температурах, добре узгоджуються між собою і є найбільш надійними і повними. З аналізу експериментальних даних випливає, що при низьких температурах $T \leq 293$ К найбільш достовірні результати робіт (*Ramsay & Schields*, 1983), (*Razouk & Walmsley*, 1974), (*Gray & Yoffe*, 1955).

Таблиця 1.21

Поверхневий натяг ($\sigma \cdot 10^3$, Н/м) оксиду нітрогену (IV) при температурах до точки нормального кипіння

T, К	Література							
	Scheuer, 1911	*Каут & Дмитриева*, 1971	*Ramsay & Schields*, 1983	*Razouk & Walmsley*, 1974			*Миниович*, 1961	*Hodgman*, 1955–1956
263,15	26,24	25,3	–	31,6	31,2	32,1	–	–
273,15	24,63	25,2	–	29,8	29,4	30,3	–	–
274,75	–	–	29,52	–	–	–	31,0	30,6
283,15	–	–	–	28,0	27,6	28,5	–	–
292,95	–	–	26,56	–	–	–	28,0	27,5
293,15	21,58	24,3	–	26,25	25,9	26,8	–	–

Таблиця 1.22

Поверхневий натяг ($\sigma \cdot 10^3$, Н/м) оксиду нітрогену (IV) на межі розділу рідина – пара

T, К	Література					
	Гайфуллин, Ермоленко & Левчук, 1976	*Муратов & Скрипов*, 1976	*Максимов & Моисеенко*, 1975	*Razouk & Walmsley*, 1974	*Кулешов*, 1972	*Моисеенко*, 1981
1	2	3	4	5	6	7
262	–	–	–	31,38	32,7	31,36
270	–	–	30,4	29,95	30,6	29,94
280	–	–	28,8	28,17	28,5	28,15
290	26,3	–	27,1	26,40	26,2	
300	24,5	24,56	25,4	24,61	24,0	
310	22,7	22,76	23,6	–	21,7	

Продовження табл. 1.22

1	2	3	4	5	6	7
320	20,9	20,96	21,8	–	19,5	
330	19,10	19,15	20,0	–	17,4	
340	17,30	17,33	18,0	–	15,4	
350	–	15,48	15,9	–	13,4	
360	–	13,60	13,9	–	11,4	
370	–	11,67	11,7	–	9,4	
380	–	9,68	9,5	–	7,6	
390	–	7,64	7,3	–	5,8	
400	–	5,54	5,3	–	4,2	
410	–	3,42	3,5	–	2,6	
420	–	1,53	1,8	–	1,2	
425	–	0,71	–	–	–	
430	–	–	0,2	–	0,1	

Аналіз даних свідчить про складну поведінку поверхневого натягу оксиду нітрогену (IV) в залежності від температури, обумовлену термодинамічними властивостями дисоціюючої системи $N_2O_4 \leftrightarrow 2NO_2$, наявністю хімічної взаємодії між компонентами, змінністю складу, складним характером відхилень від ідеальності. Тому спроби напівемпіричного опису поверхневого натягу досліджуваної системи рівняннями, виведеними і застосовуваними для простих речовин, не можуть дати достовірних значень в широкому температурному інтервалі. У роботах (*Красин & Нестеренко*, 1967), (*Кулешов*, 1972) прийнято рівняння Гуггенгейма

$$\sigma = \sigma_o \left(1 - T / T_{кр}\right)^n \qquad (1.40)$$

з n = 11/9, але воно не дає задовільного ні кількісного, ні якісного опису поверхневого натягу оксиду нітрогену (IV) (табл. 1.22). Розбіжність навіть з опорними значеннями досягає 3%. Як вказують автори роботи (*Муратов & Скрипов*, 1976), обробка їх експериментальних даних методом найменших квадратів з використанням апроксимаційного рівняння (1.40) дає значення показника ступеня $n \approx 1$, відмінне від n = 1,20–1,29, яке приписують чистим рідинам. Значення n = 0,8992 для виразу:

$$\sigma = 0{,}362 \cdot 10^{-3} \cdot \left(T_{кр} - T - 8\right)^n \qquad (1.41)$$

приведено в (*Муратов & Скрипов*, 1975), а в (*Razouk & Walmsley*, 1974) за своїми експериментальними даними n = 0,939 для виразу (1.37).

(*Максимов & Моисеенко*, 1975) для розрахунку поверхневого натягу оксиду нітрогену (IV) використали рівняння Вайнауга, Рено і Каца, теоретично обгрунтоване і добре підтверджене на практиці в широкому діапазоні температур стосовно рідких сумішей:

$$\sigma_{сум}^{\frac{1}{4}} = \frac{\rho_p}{M_p}\sum_{i=1}^{2} x_i p_i - \frac{\rho_n}{M_n}\sum_{i=1}^{2} y_i p_i \,. \qquad (1.42)$$

Для системи, що розглядається:

$$\begin{aligned} X_1 &= \left(1-\alpha_p\right)/\left(1+\alpha_p\right), \\ X_2 &= 2\alpha_p/\left(1+\alpha_p\right), \\ У_1 &= \left(1-\alpha_n\right)/\left(1+\alpha_n\right), \\ X_2 &= 2\alpha_n/\left(1+\alpha_n\right), \\ M_p &= M_1/\left(1+\alpha_p\right), \\ M_n &= M_1/\left(1+\alpha_n\right), \end{aligned} \qquad (1.43)$$

де $\sigma_{сум}$ — поверхневий натяг суміші, Н/м;

ρ_p — густина рідини, кг/м^3;

M_p — молекулярна маса рідини, кг/кмоль;

ρ_n — густина пари, кг/м^3;

M_n — молекулярна маса пари, кг/кмоль;

P_i _ парахори компонентів, МПа;

X_i — мольні долі компонентів в рідині, од.;

$У_i$ — мольні долі компонентів в парі, од.;

M_1 — молекулярна маса N_2O_4, кг/кмоль;

індекс 1 відноситься до N_2O_4;

індекс 2 відноситься до NO_2.

Підставляючи (1.43) у (1.42), отримуємо:

$$\sigma_{сум}^{\frac{1}{4}} = \frac{\rho_p}{M_1}\left[p_1\left(1-\alpha_p\right)+2p_2\alpha_p\right] - \frac{\rho_n''}{M_1}\left[p_2\left(1-\alpha_n\right)+2p_2\alpha_n\right]. \qquad (1.44)$$

При $p_1 = 2p_2$ рівняння (1.44) набуває вигляду:

$$\sigma_{сум}^{\frac{1}{4}} = \frac{p_1}{M_1}\left(\rho_p - \rho_n\right). \qquad (1.45)$$

В роботі (*Максимов & Моисеенко*, 1975) за рівнянням (1.44) з використанням співвідношення Леннарда-Джонса і Корнера (*Красин & Нестеренко*, 1967)

$$p_1 / p_2 = \left(\varepsilon_1 - \varepsilon_2\right)^{\frac{1}{4}}\left(d_1 - d_2\right)^{\frac{5}{2}}, \qquad (1.46)$$

де ε_i та d_i — коефіцієнти міжмолекулярної взаємодії потенціалу Леннарда-Джонса, були визначені за експериментальними даними (*Ramsay & Schields*, 1983) p_1 і p_2 та розраховані величини поверхневого натягу оксиду нітрогену (IV). Проведені авторами робіт (*Гайфуллин, Ермоленко & Левчук*, 1976), (*Муратов & Скрипов*, 1976) експериментальні дослідження підтвердили достовірність цих величин в широкому інтервалі рівноваги рідина – пара. Використовуючи ці найбільш надійні та добре узгоджувані між собою дослідні дані із залученням розрахункової методики (*Максимов & Моисеенко*, 1975) та експериментальних даних (*Ramsay & Schields*, 1983), (*Gray & Yoffe*, 1955), автором роботи (*Моисеенко*, 1981) уточнені парахори p_1 та p_2 і отримані значення поверхневого натягу оксиду нітрогену (IV) у всьому інтервалі рівноваги рідина – пара. Достовірність отриманих даних (табл. 1.22) в області експериментально досліджених температур (*Гайфуллин, Ермоленко & Левчук*, 1976), (*Муратов & Скрипов*, 1976) лежить в межах похибок цих експериментів. В області низьких температур похибка оцінюється в 1%.

Експериментальні роботи (*Mc Collum*., 1927), (*Нестеренко, Тимофеев & Ильюхин*, 1966) по вимірюванню теплоємності оксиду нітрогену (IV) в газовій фазі при атмосферному тиску, проведені методом протоки, детально аналізуються в роботах (*Красин & Нестеренко*, 1967), (*Симонов*, 1977). Ізобарна теплоємність при більш високих параметрах досліджувалась в роботах (*Нестеренко & Ильюхин*, 1972), (*Дашук, Гребеньков, Вержинская & др*., 1981) методом проточного калориметрування.

Експериментальні дані по дослідженню ізобарної теплоємності рідкого оксиду нітрогену (IV) наведені в роботах (*Витюк, Головский & Табачников*, 1979), (*Giaque & Kemp*, 1938), (*Sage & Hough*, 1950), (*Саримов*, 1969), (*Дашук, Гребеньков, Вержинская & др*., 1980). Автори роботи (*Giaque & Kemp*, 1938) проводили дослідження при атмосферному тиску методом безпосереднього нагріву в замкнутому просторі. (*Саримов*, 1969) методом проточного калориметрування по розімкнутій схемі вимірював ізобарну теплоєм-

ність рідкого оксиду нітрогену (IV) при атмосферному тиску в інтервалі температур 277–286 К. (*Sage & Hough*, 1950) визначали теплоємність рідкого оксиду нітрогену (IV) на лінії насичення вимірюванням ізохорної теплоємності. (*Дашук, Гребеньков, Вержинская & др*., 1980) досліджували ізобарну теплоємність рідкого оксиду нітрогену (IV) методом стаціонарної проточної калориметрії в замкнутому контурі з динамічним вимірюванням витрати.

Таблиці ізобарної теплоємності оксиду нітрогену (IV) в газовій фазі складені на підставі експериментальних даних (*Нестеренко & Ильюхин*, 1972), (*Нестеренко, Ильюхин, Вержинская & др*., 1972), (*Нестеренко, Сирота & Ильюхин*, 1973), (*Ильюхин, Дашук, Поведайло & др*., 1976), отриманих в діапазоні температур T_s–760 К та 370–760 К для докритичних (0,981; 2,452; 4,903; 7,355; 8,826 МПа) та надкритичних ізобар (11,376; 11,768; 12,749; 14,710; 17,162 МПа) відповідно методом проточної калориметрії.

Рекомендовані значення ізобарної теплоємності оксиду нітрогену (IV) отримані шляхом аналізу всіх результатів вимірювань, заново оброблених з урахуванням значень теплоємності в рідкій фазі. Для складання докладних таблиць ізобарної теплоємності газової фази в області параметрів далеко від лінії насичення та критичної точки застосовувалась графічна інтерполяція по ізобарах та ізотермах теплоємності.

У надкритичній області максимумів теплоємності для інтерполяції дослідних даних використовувалась графоаналітична обробка з побудовою ізоліній $P = const$ та $C_p / C_{pm} = const$ в діаграмах $C_p / C_{pm} – (T–T_m)$, $P – (T–T_m)$. Максимальне значення теплоємності на ізобарах C_{pm} описано з відхиленням $0{,}4 \cdot 10^{-4}$ кДж/(кг·град):

$$C_{pm}^{-1} = \sum_{i=1}^{3} a_i \left(\pi - 1\right)^i , \qquad (1.47)$$

де $\pi = P/P_{кр}$;

$a_1 = 0{,}13638720$;

$a_2 = -0{,}03512695$;

$a_3 = -0{,}02331234$.

При цьому лінія координат максимальних значень T_m зображена з відхиленням 0,017 К у вигляді:

$$ln\ \tau_m = \sum_{i=1}^{3} b_i \left(\pi - 1\right)^i , \qquad (1.48)$$

де $\tau_m = T_m / T_{кр}$;

$b_1 = 0{,}082762300$;

$b_2 = -0{,}006766428$;

$b_3 = -0{,}008675625$.

Поблизу лінії конденсації використовувався аналітичний опис дослідних ізобар в діапазоні $T–T_s \approx 10$ К частинами лінійною залежністю:

$$C_p^{-1}\left[1 + A_p\left(T - T_s\right)\right] = B_p + D_p\left(T - T_s\right) \qquad (1.49)$$

з екстраполяцією до точки $T–T_s = 0$, де коефіцієнти A_p, B_p, D_p та відхилення σ для кожної з дослідних ізобар представлені нижче:

P, МПа	A_p	B_p	D_p	σ
4,903	0,043	0,1169847	$0{,}8536324 \cdot 10^{-2}$	0,052
7,355	0,073	0,0793035	$1{,}334962 \cdot 10^{-2}$	0,040
8,826	0,087	0,0505443	$1{,}633111 \cdot 10^{-2}$	0,048

Дослідні ізобари 2,452 і 0,981 МПа поблизу лінії насичення графічно згладжувались. Теплоємність на лінії конденсації для цих ізобар визначена графічною екстраполяцією.

Отримані значення теплоємності на кривій насичення з боку газу інтерполювалися для тисків менше 0,5 МПа з залученням даних, розрахованих за рівнянням стану (*Цымарный*, 1979).

На підставі даних, отриманих диференціюванням дослідних ізобар ентальпії (*Шейндлин, Горбунова & Сарумов*, 1969), (*Шейндлин, Горбунова & Симонов*, 1977) з подальшою графічною інтерполяцією, складені таблиці ізобарної теплоємності оксиду нітрогену (IV) в рідкій фазі в області температур 290–420 К і тиску 1–18 МПа. У закритичній області ці дані сполучалися по ізобарах з даними теплоємності в газовій фазі на лівих схилах її максимумів.

Дані по ізобарній теплоємності оксиду нітрогену (IV) наведені в табл. 1.23–1.28.

Парціальний тиск насиченої пари оксиду нітрогену (IV) при різних температурах показаний в табл. 1.28.

Таблиця 1.23

Вплив температури і тиску на ізобарну теплоємність (кДж/(кг·град)) оксиду нітрогену (IV)

T, К	Тиск, МПа					
	0,1	1	4	8	12	16
300	5,3989	1,585	1,577	1,567	1,558	1,550
400	1,8125	5,370	7,670	3,390	3,150	2,980
500	0,9697	1,725	2,181	2,946	3,720	4,580
600	1,0078	2,630	2,146	2,042	–	–
700	1,0551	2,692	3,054	2,739	–	–
800	1,0365	–	–	–	–	–
900	1,1237	–	–	–	–	–
1000	1,1484	–	–	–	–	–
1100	1,1660	–	–	–	–	–
1200	1,1815	–	–	–	–	–
1280	1,1928	–	–	–	–	–

Таблиця 1.24

Максимальне значення ізобарної теплоємності (C_{pm}) оксиду нітрогену (IV) в закритичній області

P, МПа	11	12	13	14	15	16	17	18
T, К	434,40	437,87	441,26	444,55	447,73	450,75	453,61	456,26
C_{pm}, кДж/(кг·град)	87,42	41,96	28,34	21,89	18,23	15,95	14,48	13,55

Таблиця 1.25

Вплив температури на ізобарну теплоємність (C_p'') оксиду нітрогену (IV) на лінії конденсації

T, К	C_p'', кДж/(кг·град)	T, К	C_p'', кДж/(кг·град)	T, К	C_p'', кДж/(кг·град)
261,9	3,631	320	5,27	380	6,97
270	3,929	330	5,46	390	7,47
280	4,300	340	5,68	400	8,17
290	4,661	350	5,93	410	9,39
300	4,945	360	6,22	420	12,48
310	5,10	370	6,56	430	71,4

Таблиця 1.26

Вплив тиску на ізобарну теплоємність оксиду нітрогену (IV) на лінії кипіння (C_p') та на лінії конденсації (C_p'')

P, МПа	C_p', кДж/(кг·град)	C_p'', кДж/(кг·град)
0,1	1,565	4,805
0,5	1,795	5,52
1,0	2,022	5,98
2,0	2,431	6,68
3,0	2,876	7,28
4,0	3,431	7,90
5,0	4,115	8,63
6,0	4,975	9,64
7,0	6,05	11,20
8,0	7,49	13,99
9,0	10,20	22,42
10,0	40,0	188,7

Таблиця 1.27

Вплив температури на теплоємність оксиду нітрогену (IV) у твердій та рідкій фазах

T, К	C_p, Дж/(моль·град)	T, К	C_p, Дж/(моль·град)	T, К	C_p, Дж/(моль·град)
20	8,499	140	73,813	240	104,21
40	28,721	160	79,842	260	110,36
60	42,705	180	85,66	270	137,87
80	52,586	200	91,775	280	139,34
100	60,750	220	98,013	290	141,14

Таблиця 1.28

Залежність тиску насиченої пари оксиду нітрогену (IV) від температури

Температура, °С	Тиск, Па	Температура, °С	Тиск, кПа
–100	146,65	21	101,32
–80	706,60	38	207,53
–30	3502,4	66	627,50
–25	9332,5	93	1620,3
–11	18638	121	3750,1
1	35464	149	7997,6
10	60528	159	101280
15	75913	–	–

За даними автора роботи (*Пронин*, 1935) залежність тиску пари оксиду нітрогену (IV) від температури в межах від −20 до +20°С виражається рівнянням:

$$lgP = 14,6 \cdot lgT - 33,15726, \tag{1.50}$$

де P — парціальний тиск, мм рт. ст.;
T — температура, К.

Автори робіт (*Табачников & Межерицкий*, 1969), (*Кулешов*, 1967) проаналізували дослідні дані про криву пружності пари оксиду нітрогену (IV) і показали, що найбільш надійними є дані (*Giaque & Kemp*, 1938) при T = 262–295 К і (*Reamer & Sage*, 1952) при T = 294–431,5 К. В роботі (*Клепацкий & Шанкин*, 1975) отримані дані про криву пружності пари при T = 294–298 К. В результаті проведених графічних погоджень даних, відображених в роботах (*Giaque & Kemp*, 1938), (*Reamer & Sage*, 1952), (*Клепацкий & Шанкин*, 1975), і аналітичної обробки отриманий поліном, що описує експериментальні дані зі середньоквадратичним відхиленням, рівним 0,34%:

$$P = \frac{6,671574 \cdot 10^4}{(T/100)^5} - \frac{1,248080 \cdot 10^5}{(T/100)^4} - \frac{9,655810 \cdot 10^4}{(T/100)^3} - \frac{3,956010 \cdot 10^4}{(T/100)^2} - \\ - \frac{9,021148 \cdot 10^3}{(T/100)} - 1088,574 + 55,8088(T/100) \tag{1.51}$$

де P — тиск пари, МПа;
T — температура, К.

Дані по теплоті випаровування рідкого оксиду нітрогену (IV) при різних тисках і температурах представлені в табл. 1.29, з якої видно, що з підвищенням зазначених параметрів теплота випаровування зменшується.

Експериментальні дослідження теплопровідності оксиду нітрогену (IV) методом коаксіальних циліндрів представлені в роботі (*Нестеренко*, 1976). Необхідність уточнення значень теплопровідності рідкого N_2O_4, наведені в роботі (*Richter & Sage*, 1957), була обґрунтована критичним аналізом в роботі (*Билык, Гладкий, Котелевский & др*., 1973), де показана можлива методична помилка роботи (*Richter & Sage*, 1957). Проведені дослідження теплопровідності підтвердили цей висновок. Нова серія дослідів дозволила провести подальше уточнення теплопровідності рідкого оксиду нітрогену (IV).

Таблиця 1.29

Вплив тиску і температури на теплоту випаровування рідкого оксиду нітрогену (IV)

Тиск, МПа	Температура, °С	Теплота випаровування, кДж/кг	Тиск, МПа	Температура, °С	Теплота випаровування, кДж/кг
0,1013	21	410,73	2,7164	110	418,68
0,1667	32	430,00	3,7461	121	381,84
0,2158	38	435,85	4,3934	127	376,81
0,4119	54	443,38	5,9526	138	330,34
0,6276	66	444,19	7,9924	149	245,77
0,9316	77	461,39	9,2084	154	167,05
1,3533	88	441,29	10,1303	158	0,0
1,9417	99	433,33	–	–	–

Більшість досліджень теплопровідності оксиду нітрогену (IV) в газовій фазі відноситься до області невисоких тисків. В роботі (*Билык, Котелевский & Мишина*, 1971) досліди проведені при підвищеному тиску (P = 0,1–15 МПа; T =315–760 К). Однак ці дані отримані в діапазоні параметрів, в якому вплив неідеальної системи на теплопровідність малий. Основним результатом роботи є визначення впливу кінетики хімічних реакцій на величину теплопровідності при конкретних умовах досліду.

Дослідні дані по теплопровідності рідкого оксиду нітрогену (IV), відображені в роботі (*Билык, Гладкий, Котелевский & др*., 1975), описані з похибкою 1,4% поліномом:

$$\lambda = 0{,}39221 - 0{,}119862\cdot 10^{-2}\cdot T + 0{,}1248\cdot 10^{-5}\cdot T^2 + 0{,}9157\cdot 10^{-3}\cdot P - \\ -0{,}3812\cdot 10^{-5}\cdot T\cdot P + 0{,}7836\cdot 10^{-8}\cdot T^2\cdot P, \quad (1.52)$$

де λ — теплопровідність, Вт/(м·град);

T — температура, К.

За рівнянням розраховані рекомендовані значення теплопровідності рідкого оксиду нітрогену (IV) в діапазоні температур 300–400 К і тиску 2–16 МПа, включаючи лінію насичення з боку рідини та газу (табл. 1.30, 1.31). Похибка рекомендованих даних про теплопровідність рідкого N_2O_4 не перевищує 3%.

У газовій фазі через обмежену кількість експериментальних даних таблиці теплопровідності N_2O_4 отримані розрахунком. Схема розрахунку наведена в роботі (*Нестеренко, Бубнов, Котелевский & др*., 1976). Рекомендова-

ні дані відрізняються від значень теплопровідності, наведених в цій роботі, поблизу і на лінії насичення з боку пари через уточнення розрахунку теплового ефекту реакції дисоціації N_2O_4. Методика розрахунку поправки на неідеальність в ентальпії компонентів, використана в зазначеній роботі, призводить до помилкового заниження теплового ефекту в області низьких температур і підвищених тисків.

Таблиця 1.30

Залежність теплопровідності ($\lambda \cdot 10^3$, Вт/(м·град)) оксиду нітрогену (IV) від температури і тиску

T, К	P, МПа											
	0,1		1		4		8		12		16	
	λ_{12}	λ_1	λ_{12}	λ_1	λ_{12}	λ_1	λ_{12}	λ_1	λ_{12}	λ_1	λ_{12}	λ_1
270	159	159	159	159	160	160	162	162	164	164	166	166
300	115	115	146	146	148	148	149	149	151	151	153	153
400	50	43	119	117	139	139	119	119	121	121	123	123
500	86	36	63	40	69	56	99	93	108	103	120	117
600	186	45	123	44	97	46	88	49	86	53	85	57
700	229	53	193	53	157	53	139	54	130	55	124	57
800	175	61	207	60	195	61	182	61	172	62	165	63
900	122	67	172	67	189	67	189	68	186	69	182	70
1000	99	73	135	73	161	74	170	74	173	75	174	76

Таблиця 1.31

Рекомендовані значення теплопровідності (Вт/(м·град)) оксиду нітрогену (IV) на лінії насичення з боку рідини λ' та газу λ''

T, К	$\lambda' \cdot 10^3$	$\lambda'' \cdot 10^3$	T, К	$\lambda' \cdot 10^3$	$\lambda'' \cdot 10^3$
300	145	106	360	122	136
310	140	114	370	120	137
320	136	120	380	118	137
330	132	125	390	116	136
340	128	130	400	115	135
350	125	134			

Вимірювана теплопровідність визначається не тільки температурою і тиском, а й залежить від конкретних умов досліду. Для дисоціюючого N_2O_4 теплопровідність може змінюватися від значення, що відповідає випадку, коли обидві реакції дисоціації рівнозначні, до значення, відповідного випа-

дку повністю «замороженої» реакції дисоціації NO_2. Тому в табл. 1.30 при кожній температурі і тиску наводяться два значення теплопровідності: λ_{12}, отримане в припущенні, що обидві реакції дисоціації є рівноважними, і λ_1, що не враховує внесок другої реакції в реакційну складову ефективної теплопровідності.

Через відсутність експериментальних даних і методів розрахунку теплопровідності в критичній області в табл. 1.30 не наводяться значення теплопровідності поблизу критичної точки. Теплопровідність на лінії насичення з боку пари λ'' (табл. 1.31) отримана графічною екстраполяцією значень, розрахованих поблизу лінії насичення. Табличні значення теплопровідності в газовій фазі узгоджуються з експериментальними (*Билык, Котелевский & Мишина*, 1971), які охоплюють область параметрів, де практично слабо проявляється неідеальність суміші. Дослідні дані про теплопровідність оксиду нітрогену (IV) в області сильної неідеальності в даний час в літературі відсутні.

Оксид нітрогену (IV) з'єднується з багатьма солями, утворюючи, наприклад, сполуки: $BiCl_3 \cdot NO_2$; $FeCl_3 \cdot NO_2$ тощо. Як правило, неорганічні солі в оксиді нітрогену (IV) не розчиняються. З рідким аміаком оксид нітрогену (IV) при температурі −80°С реагує з вибухом. Рідкий оксид нітрогену (IV) і вода взаємно розчиняються лише обмежено. При цьому спливають такі реакції:

$$N_2O_4 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2, \quad (1.53)$$

$$2N_2O_4 + H_2O \rightarrow N_2O_3 + 2HNO_3. \quad (1.54)$$

Діаграма розчинності системи N_2O_4–H_2O наведена на рис. 1.17, з якого видно, що при 0°С два рідких шари містять 47 і 98% N_2O_4, а при 20°С масова концентрація N_2O_4 становить відповідно 52 та 97,5%.

Критична температура розчинення дорівнює 67°С, якій відповідає масова частка оксиду нітрогену (IV) 89%.

З однорідних водних розчинів при температурах до −50°С кристалізуються лід та оксиди

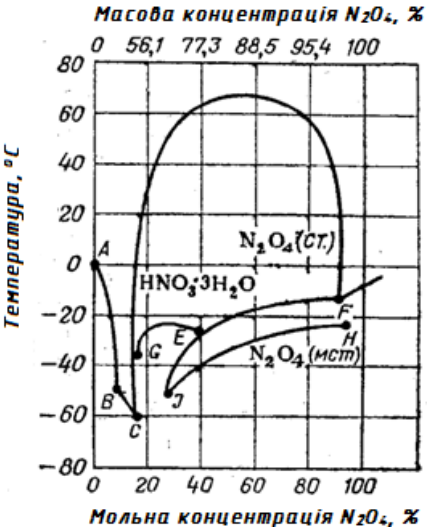


Рис. 1.17. Діаграма розчинності системи N_2O_4–H_2O

нітрогену, що містять до 33% N_2O_4. З шару скрапленого газу кристалізується N_2O_4 в звичайній стабільній формі та в нестійкій формі, яка плавиться при температурі на 11°С нижче першої.

$$N_2O_4 + SO_2(OH)_2 \leftrightarrow SO_2(OH)(ONO) + HNO_3 \qquad (1.55)$$

Оксид нітрогену (IV) легко поглинається концентрованою сульфатною кислотою з утворенням нітрозилсульфатної кислоти:

При взаємодії з лугами утворюються солі нітратної та нітритної кислот

$$N_2O_4 + Na_2CO_3 \rightarrow NaNO_3 + NaNO_2 + CO_2\,, \qquad (1.56)$$

$$2N_2O_4 + 2Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + 2H_2O. \qquad (1.57)$$

Вапно-пушонка (CaO) поглинає оксид нітрогену (IV) при 300–400°С. При цьому в основному утворюється нітрат кальцію.

Активоване вугілля при 20°С поглинає N_2O_4 в кількості близько 20% своєї ваги. Десорбція N_2O_4 при 150°С супроводжується частковим окисненням вугілля.

Газова суміш $CO–NO_2$ в присутності водню самозаймається. Чистий оксид нітрогену (IV) стійкий при атмосферному тиску в інтервалі температур від точки замерзання, яка дорівнює −11,2°С, до точки кипіння 21,15°С.

Деякі неметали добре розчиняються в N_2O_4; бром змішується з N_2O_4 у всіх співвідношеннях; йод розчиняється добре; сірка малорозчинна; хлор, розчиняючись, слабо реагує з N_2O_4.

Аміак реагує бурно навіть з твердим N_2O_4, внаслідок вторинних екзотермічних реакцій розкладання спливає до кінця. Реакція між NH_3 та N_2O_4 призводить до утворення H_2O, NO, N_2, NH_4NO_3, N_2O та NH_4NO_2. Газова реакція між NH_3 та NO_2 при 150–200°С перебігає за рівнянням:

$$2NO_2 + 2NH_3 \rightarrow NH_4NO_3 + N_2 + H_2O. \qquad (1.58)$$

Одержання оксиду нітрогену в лабораторних умовах зручніше проводити шляхом прожарювання сухого нітрату свинцю в суміші з рівним об'ємом прожареного піску:

$$2Pb(NO_3)_2 \rightarrow 2PbO + 4NO_2 + O_2. \qquad (1.59)$$

1.4. Фізико-хімічні властивості розчинів концентрованої нітратної кислоти та оксиду нітрогену (IV)

Оксид нітрогену (IV) в розчині концентрованої нітратної кислоти дисоціює з утворенням іонів нітрату та нітрозонію:

$$N_2O_4 \leftrightarrow NO_3^- + NO^+. \qquad (1.60)$$

При знижених температурах в розчині утворюється досить стійка сполука $N_2O_4 \cdot 2HNO_3$. В системі існує рівновага, яка змінюється в залежності від температури:

$$N_2O_4 + 2HNO_3 \leftrightarrow NO^+ + (HNO_3)_2 \cdot NO_3^-. \qquad (1.61)$$

Масовий вміст оксиду нітрогену (IV) в асоційованій сполуці становить 42%. Утворення цієї сполуки підтверджується характером залежності густини розчину HNO_3–N_2O_4 від концентрації оксиду нітрогену (IV).

Густина розчинів оксиду нітрогену (IV) в концентрованій нітратній кислоти при 15°С представлена в табл. 1.32, а в інтервалі температур від 0 до 40°С на рис. 1.18 (*Potier*, 1956), з яких видно, що максимальна густина розчину відповідає вмісту в ньому приблизно 42% N_2O_4. Це дозволяє стверджувати, що при взаємодії оксиду нітрогену (IV) з концентрованою нітратною кислотою відбувається не просто розчинення, а утворюється асоційована сполука за реакцією (1.61).

Таблиця 1.32

Залежність густини розчинів HNO_3–N_2O_4 від масового вмісту оксиду нітрогену (IV) при 15°С

Масовий вміст N_2O_4, %	Густина, кг/м^3	Масовий вміст N_2O_4, %	Густина, кг/м^3
0	1524,0	50	1644,2
5	1544,2	54	1637,6
10	1564,2	95	1463,3
20	1604,9	97	1461,4
30	1633,8	98,5	1459,3
40	1646,7	100	1457,5
45	1647,6		

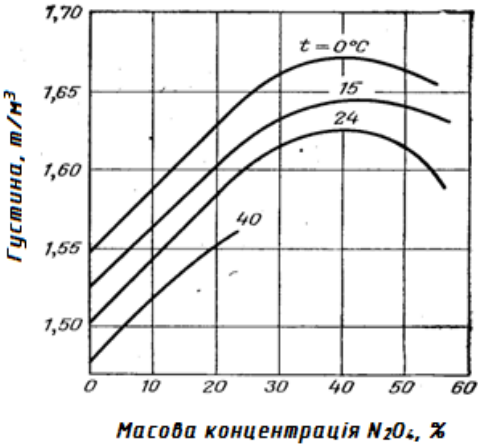


Рис. 1.18. Залежність густини розчинів HNO_3–N_2O_4 від масового вмісту оксиду нітрогену (IV) при різних температурах

В'язкість розчинів HNO_3–N_2O_4 при 0,25 та 40°С представлена на рис. 1.19 (*Moson, Patker & Vango*, 1955), з якого видно, що при температурі 0°С максимальне значення в'язкості розчину досягається при масовому вмісті оксиду нітрогену (IV), який дорівнює близько 42%. Це також підтверджується утворенням стійкої сполуки $N_2O_4 \cdot 2HNO_3$.

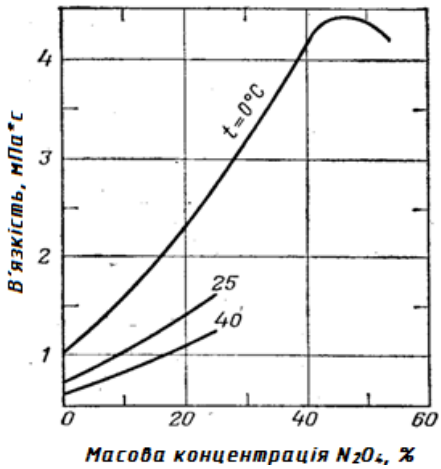


Рис. 1.19. Залежність в'язкості розчинів HNO_3–N_2O_4 від масового вмісту оксиду нітрогену (IV) при різних температурах

На рис. 1.20 показана залежність температури кипіння розчинів HNO_3–N_2O_4 від концентрації N_2O_4, а в табл. 1.33 — температура кипіння розчинів HNO_3–N_2O_4–H_2O. Присутня в кислоті вода (табл. 1.33) знижує температуру кипіння розчину, збільшує парціальний тиск оксидів нітрогену та знижує парціальний тиск пари HNO_3, внаслідок великої розчинності води в нітратній кислоті і витіснення молекул N_2O_4 молекулами H_2O зі сполуки $N_2O_4 \cdot 2HNO_3$:

$$N_2O_4 \cdot 2HNO_3 + 2H_2O \leftrightarrow 2(HNO_3 \cdot H_2O) + N_2O_4. \qquad (1.62)$$

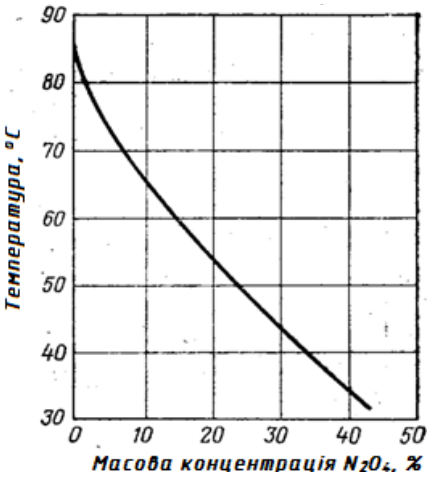


Рис. 1.20. Залежність температури кипіння розчинів HNO_3–N_2O_4 при атмосферному тиску

Таблиця 1.33

Вплив концентрацій N_2O_4 та H_2O на температуру (°С) кипіння розчинів HNO_3–N_2O_4–H_2O

Масове співвідношення N_2O_4:HNO_3	Масовий вміст H_2O в розчині, %					
	0	1	2	3	4	5
0,15	63,8	63,6	63,3	63,1	62,8	62,6
0,20	59,2	58,0	56,8	55,6	54,4	53,3
0,25	54,4	53,3	52,2	51,1	50,0	48,9
0,30	50,9	50,2	49,5	48,8	48,1	47,5
0,35	47,7	47,2	46,5	45,9	45,3	44,6
0,40	45,6	45,0	44,4	43,8	43,2	42,7

У табл. 1.34 і на рис. 1.21 приведена залежність температури кипіння розчинів оксиду нітрогену (IV) в концентрованій нітратній кислоти та складу парової фази від складу рідкої фази при різних тисках.

Таблиця 1.34

Вплив концентрації оксиду нітрогену (IV) і тиску в системі HNO_3–N_2O_4 на температуру кипіння та масовий вміст N_2O_4 в парі

Масовий вміст N_2O_4 в рідкій фазі, %	Загальний тиск, МПа					
	0,101		0,080		0,047	
	$T_{кип}$, °С	Масовий вміст N_2O_4 в парі, %	$T_{кип}$, °С	Масовий вміст N_2O_4 в парі, %	$T_{кип}$, °С	Масовий вміст N_2O_4 в парі, %
4	77	59	67	54	56	50
8	68	80	60	74	50	65
12	62	88	54	84	45	74
16	54	92	49	88	40	81
20	51	93	44	92	35	86
24	46	95	39	93	31	90
28	42	96	35	94	26	93
32	37	97	31	96	22	95
36	33	98	27	97	19	96
40	29	98	23	98	18	97
44	25	99	20	99	14 (два шари)	98
49	24,5	99	20	99	14 (два шари)	98

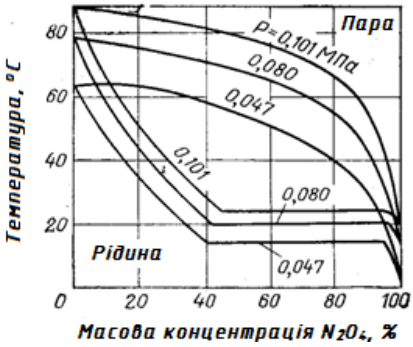


Рис. 1.21. Діаграма кипіння розчинів HNO_3–N_2O_4 при різних тисках

Якщо нагрівати нітратну кислоту, яка містить 30% N_2O_4, вона закипить при 0,101 МПа та температурі близько 40°С, а в парі буде міститися 96,5% оксидів нітрогену і 3,5% HNO_3. При концентрації N_2O_4 вище 45% температура кипіння розчину залишається незмінною для кожного тиску. При концентраціях N_2O_4 вище 95% температура кипіння розчину знижується до точки кипіння оксиду нітрогену (IV). Рідина при цих концентраціях складається з двох шарів: шару нітратної кислоти, насиченої оксидами нітрогену, і шару оксиду нітрогену (IV), насиченого HNO_3.

При нагріванні розчину, що містить 80% оксиду нітрогену (IV), доти, доки його вміст не досягне 45%, розчин буде кипіти при постійній температурі та виділяти пару постійного складу. Після цього температура почне підвищуватися, і пара буде збагачуватися нітратною кислотою. Якщо, наприклад, розчин, що містить 10% N_2O_4, нагрівати до температури кипіння при тиску 0,101 МПа, то в парах буде міститися 85% N_2O_4 та 15% HNO_3. При кип'ятінні цього ж розчину при 0,080 МПа пара буде містити 78% N_2O_4 та 22% HNO_3.

Дані про рівноважні тиски пари оксиду нітрогену та нітратної кислоти над розчинами HNO_3–N_2O_4 при різних температурах представлені на рис. 1.22.

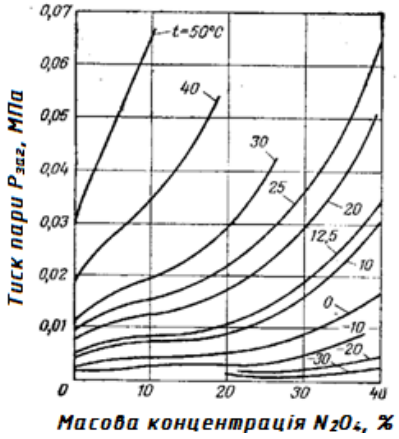


Рис. 1.22. Залежність загального тиску пари над розчинами HNO_3–N_2O_4 при різних температурах

Парціальні тиски пари оксиду нітрогену та нітратної кислоти над розчинами HNO_3–N_2O_4 при різних тисках наведені в табл. 1.35, з якої видно, що в міру збільшення вмісту оксиду нітрогену (IV) в розчині тиск пари HNO_3 знижується, а тиск пари оксиду нітрогену зростає. При мольному вмісті N_2O_4 в розчині більше 10% парціальний тиск пари нітратної кислоти зі зме-

ншенням тиску від 0,101 до 0,047 МПа змінюється несуттєво, тоді як тиск пари оксиду нітрогену (IV) знижується досить сильно. У зв'язку з цим підвищений тиск більш сприятливий для поділу розчину HNO_3–N_2O_4 на складові частини, однак він обумовлює більш високі температури кипіння і, отже, сприяє посиленій корозії апаратури промислових установок.

Таблиця 1.35

Вплив концентрації оксиду нітрогену (IV), розчиненого в нітратній кислоті, і загального тиску пари на парціальні тиски пари HNO_3, NO_2 та N_2O_4

Мольний вміст N_2O_4 в розчині, %	Загальний тиск пари, МПа								
	0,101			0,080			0,047		
	Парціальний тиск пари, МПа								
	HNO_3	NO_2	N_2O_4	HNO_3	NO_2	N_2O_4	HNO_3	NO_2	N_2O_4
4	0,048	0,042	0,011	0,035	0,038	0,007	0,027	0,018	0,002
8	0,026	0,050	0,025	0,023	0,042	0,015	0,019	0,023	0,005
12	0,016	0,053	0,032	0,015	0,045	0,020	0,015	0,026	0,006
16	0,011	0,056	0,034	0,011	0,047	0,022	0,011	0,029	0,007
20	0,009	0,057	0,035	0,009	0,048	0,023	0,009	0,030	0,008
24	0,008	0,058	0,035	0,007	0,049	0,024	0,007	0,031	0,009
28	0,006	0,059	0,036	0,006	0,049	0,025	0,005	0,031	0,011
32	0,006	0,059	0,036	0,005	0,050	0,025	0,004	0,031	0,012
36	0,005	0,059	0,037	0,004	0,050	0,026	0,004	0,031	0,012

Фазова рівновага рідина – пара в системі HNO_3–N_2O_4 розглянуто в роботах (*Corcoran, Reamer & Sage*, 1954), (*Табачников & Калиш*, 1973), (*Сукачев, Каут & Дубровская*, 1975). Найбільш достовірними прийнято вважати ізотерми кипіння, отримані в роботі (*Potier*, 1956) в діапазоні температур $-10 \div (+10)$°C. Низка інших досліджень в меншому діапазоні концентрацій (*Vandoni & Laydy*, 1951), (*Каганский & др*., 1961) призвела до результатів, задовільно узгоджуваних з даними (*Potier*, 1956).

Однак виконані в інтервалі температур $-30 \div (+80)$°C і концентрацій від чистої HNO_3 до чистого оксиду нітрогену (IV) вимірювання загального тиску (*Audinoc*, 1969) перевищують дані роботи (*Potier*, 1956) на 18–20% та свідчать про наявність гетероазеотропа при температурі нижче 18°C. З іншого боку мінімум тиску пари на ізотермах 70°C і вище (*Corcoran, Reamer, & Sage*, 1954) дозволяють припустити існування гомогенного азеотропа.

Використовуючи рівняння Дюгема – Маргуліса та умови рівноваги дисоціації N_2O_4, можна визначити парціальні тиску компонентів в рівноважній суміші за рівнянням:

$$\frac{dP''}{dP} = \frac{(1-X)(2P'' + \sqrt{P''/K_p})}{(2P'' - 2P\cdot X - 0{,}5K_p + \sqrt{P''/K_p}\cdot\frac{4+X}{2} - \frac{P\cdot X}{2\cdot\sqrt{K_p\cdot P''}}}, \quad (1.63)$$

де P'' — парціальний тиск N_2O_4, кПа;
P — загальний тиск в системі, кПа;
K_p — константа рівноваги асоціації NO_2 в парі;
X — мольна доля N_2O_4 в рідкій фазі, $Па^{-1}$.

(*Potier*, 1956) виконав графічну обробку ізотерм і отримав значення парціальних тисків пари компонентів в інтервалі концентрацій від чистої HNO_3 до межі кривої розшарування в системі. (*Караваев & Бессмертная*, 1971), (*Караваев*, 1971) також використали цей метод для концентрованого нітроолеуму. Однак використання наближеного аналога рівняння (1.63) і початок рішення від чистого оксиду нітрогену (IV) призвело до термодинамічно неузгоджених результатів.

Парціальні тиски компонентів і відносні формальні частки NO_2 в парі в залежності від формальної долі NO_2 в розчині приведені в табл. 1.36.

Таблиця 1.36

Загальний і парціальний тиски пари над розчинами HNO_3–N_2O_4 при °С

Формальна мольна доля NO_2 в рідині, од.	Масовий вміст N_2O_4 в рідині, %	Загальний тиск в системі, кПа	Парціальний тиск компонентів, кПа		Формальна мольна частка NO_2 в парі, од.	Масовий вміст N_2O_4 в парі, %	Відхилення розрахункових даних від інтерпольованих в роботі (Potier, 1956)
			NO_2	HNO_3			
0,10	7,5	2,27	0,48	1,66	0,309	24,7	+14,4
0,30	23,8	5,0	1,86	1,19	0,829	78,0	+1,1
0,4	32,7	8,47	2,87	0,94	0,928	90,4	+0,7
0,6	52,3	32,0	6,63	0,39	0,9931	99,06	–
0,604	52,7	33,6	6,82	0,38	0,9937	99,13	–
0,966	95,4	33,6	6,82	0,38	0,9937	99,13	–
0,98	97,3	33,8	6,85	0,32	0,9948	99,22	–
0,99	98,6	34,4	6,94	0,14	0,9978	99,70	–
1,00	100	35,01	7,02	0,00	1,00	100	–

Як випливає із залежності логарифмів коефіцієнтів активності компонентів ($ln\ \gamma_i$) від формальної долі NO_2 в розчині (рис. 1.23), розбавлені роз-

чини HNO_3–N_2O_4 характеризуються негативними відхиленнями від закону Рауля, що незвично для систем з верхньою критичною температурою розшарування (*Коган*, 1968). Лише при концентраціях NO_2 вище 40% коефіцієнт активності NO_2 перевищує одиницю. Коефіцієнт активності нітратної кислоти перевищує одиницю тільки всередині області розшарування і при мольній частці NO_2 в розчині порядку одиниці. До абсолютно аналогічних результатів можна прийти, якщо використовувати для розрахунку рівняння:

$$\bar{X}_1 \cdot d\ln P_{NO_2} + (1-\bar{X}_1)\cdot d\ln(P - P_{NO_2} - K_p \cdot P_{NO_2}^2) = 0, \qquad (1.64)$$

де $\bar{X}_1$ – формальна мольна доля NO_2 в рідини, отримана в припущенні відсутності дисоціації N_2O_4 в розчині (*Коган*, 1968), од.;

P_{NO_2} – парціальний тиск NO_2, кПа;

P — загальний тиск в системі, кПа;

K_p — константа рівноваги асоціації NO_2 в парі, $Па^{-1}$.

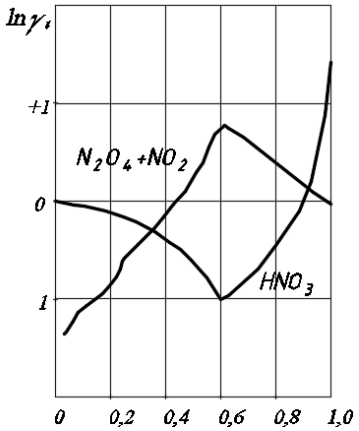


Рис. 1.23. Залежність коефіцієнтів активності оксиду нітрогену (IV) і нітратної кислоти від формальної мольної частки NO_2 в розчині HNO_3–N_2O_4

Масовий вміст оксиду нітрогену (IV) в безводній нітратній кислоті при температурах 33; 40; 50; 69; 70; 78,5°С становить відповідно 27,0; 21,5; 14,2; 7,8; 3,1; 0%. Максимальна розчинність N_2O_4 може досягати 54%. При більш високому вмісті оксиду нітрогену (IV) в розчині відбувається його розшарування, тобто система HNO_3–N_2O_4 обмежено взаємно розчинна і схильна до утворення двох шарів: верхнього — розчину HNO_3 в N_2O_4, та нижнього — розчину N_2O_4 в HNO_3. Склад рідких шарів в системі HNO_3–N_2O_4 приведе-

ний в табл. 1.37, з якої видно, що масовий вміст N_2O_4 в шарах змінюється при підвищенні температури.

Таблиця 1.37

Вплив температури на вміст оксиду нітрогену (IV) в рідких шарах системи HNO_3–N_2O_4

Температура, °С	Масовий вміст N_2O_4, %		Температура, °С	Масовий вміст N_2O_4, %	
	в нижньому шарі	в верхньому шарі		в нижньому шарі	в верхньому шарі
−15	47,3	97,3	25	57,9	92,0
−10	48,1	96,5	30	60,2	91,5
−5	49,1	95,8	35	62,5	90,8
0	50,3	95,3	40	64,9	90,0
+5	51,8	94,8	45	67,4	88,0
10	53,3	94,2	50	70,0	84,7
15	54,9	93,6	55	76,1	80,0
20	55,8	92,9	56	77,8	77,8

Критична точка взаємного розчинення двох незмішуваних шарів для безводної HNO_3 дорівнює 61,0±0,5°С і відповідає масовому вмісту N_2O_4 в розчині, рівному 68,3%.

Зі зниженням концентрації нітратної кислоти розчинність оксиду нітрогену (IV) в системі HNO_3–N_2O_4–H_2O різко знижується. Система також обмежено розчинна і утворює дві рідкі фази. Вода і кислота переважно знаходяться в нижньому шарі. Вода, що додається до розчину HNO_3–N_2O_4, витісняє оксид нітрогену (IV) у верхній шар, що містить переважно N_2O_4. Дані про рівновагу рідина – рідина в системі HNO_3–N_2O_4–H_2O приведені в табл. 1.38.

Таблиця 1.38

Залежність вмісту оксиду нітрогену (IV) в рідких шарах системи HNO_3–N_2O_4–H_2O від концентрації нітратної кислоти при 20°С

Масова концентрація вихідної HNO_3, %	Масовий вміст компонентів, %					
	в нижньому шарі			в верхньому шарі		
	HNO_3	N_2O_4	H_2O	HNO_3	N_2O_4	H_2O
90,5	49,6	46,3	4,0	16,0	84,1	–
85,3	47,4	44,3	8,3	14,8	85,3	–
78,5	46,9	34,3	18,8	11,1	89,7	0,2
70,2	56,3	26,5	17,3	10,5	89,6	–

Для 88,6%-вої HNO_3 критична точка взаємного розчинення двох незмішуваних шарів дорівнює 43,0±0,5°С і відповідає масовому вмісту N_2O_4 в розчині, рівному 68,3%. Критична точка для кислот в інтервалі концентрацій від 88,6 до 100% може бути знайдена інтерполяцією (*Potier*, 1956).

На рис. 1.24 представлена діаграма стану системи HNO_3–N_2O_4, яка вказує на існування двох евтектичних точок, відповідних −65°С і масовому вмісту оксиду нітрогену 25,6% та −45,7°С і вмісту 43,0%. Тверда сполука має склад $N_2O_4 \cdot 2HNO_3$, вона існує в α- і β-кристалічних модифікаціях.

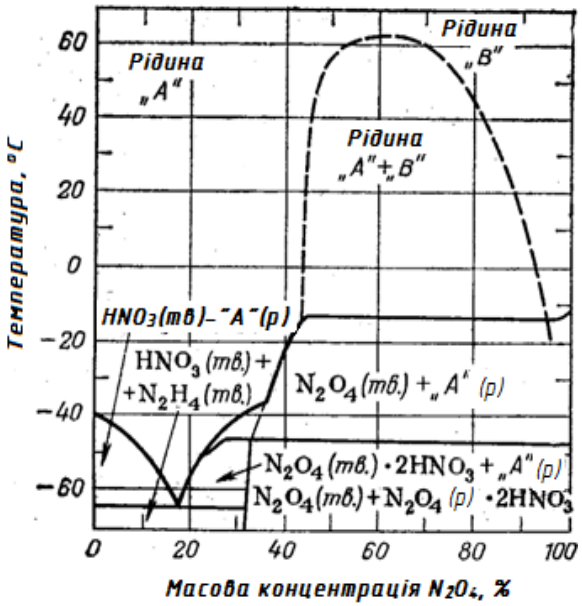


Рис. 1.24. Діаграма стану системи HNO_3–N_2O_4 при тиску 0,1013 МПа

В табл. 1.39 показані значення поверхневого натягу в розчинах HNO_3–N_2O_4 (*Каут & Дмитриева*, 1971), який зі збільшенням вмісту оксиду нітрогену (IV) зменшується. Для суміші, що розшаровується, поверхневий натяг шару кислоти і шару оксиду нітрогену знаходиться приблизно на одному і тому ж рівні.

Таблиця 1.39

Вплив температури і концентрації оксиду нітрогену (IV) на поверхневий натяг ($\sigma \cdot 10^{-3}$, Н/м) розчинів HNO_3–N_2O_4

Вміст N_2O_4, % мас.	Температура, °С						
	–15	–10	0	20	40	60	80
0,2	44,5	44,1	–	41,3	39,4	35,4	32,2
25	–	40,8	–	38,3	–	–	–
53	–	30,8	–	29,0	–	–	–
92,9	–	30,9	–	27,5	–	–	–
94,3	–	–	–	26,5	–	–	–
95,6	–	26,9	–	–	–	–	–
99,5	–	25,3	25,2	24,3	–	–	–

Зі зниженням температури поверхневий натяг розчинів HNO_3–N_2O_4 збільшується. Математично залежність поверхневого натягу від температури можна виразити формулою:

$$\sigma_t = \sigma_{20} - A(t - 20) \text{ (при } t = -15 \div 80°C), \qquad (1.65)$$

де σ_t — поверхневий натяг, Н/м;

σ_{20} — поверхневий натяг при 20°С, Н/м;

t — температура, °С;

A — коефіцієнт, що залежить від складу розчину і температури. Для чистої HNO_3 $\sigma_{20} = 41{,}2 \cdot 10^{-3}$ Н/м, A = 128.

Диференціальна та інтегральна теплоти розчинення оксиду нітрогену (IV) у 98%-вій нітратній кислоті при 0 та 20°С наведені в табл. 1.40 (*Booman, Elverum & Mason*, 1955).

Диференціальна теплота розчинення оксидів нітрогену (IV) в нітратній кислоті зменшується з ростом масової концентрації N_2O_4 від 0 до 52% і може бути виражена рівнянням:

$$Q_d = 6{,}0 - 0{,}153 C_{N_2O_4}, \qquad (1.66)$$

де Q_d — диференціальна теплота розчинення, ккал/моль;

$C_{N_2O_4}$ — масова концентрація розчинення N_2O_4, %.

Інтегральна теплота розчинення оксидів нітрогену в нітратній кислоті при збільшенні масової концентрації N_2O_4 від 0 до 52% при 0°С збільшуєть-

ся. При 20°С спостерігається підвищення концентрації N_2O_4, яка дорівнює 30%, а потім відбувається її зниження.

Таблиця 1.40

Вплив концентрації оксиду нітрогену (IV) на теплоту його розчинення в 98%-вій нітратній кислоті при різних температурах

Масова концентрація N_2O_4, %	Диференціальна теплота, кДж/кг N_2O_4		Інтегральна теплота, кДж/кг розчину	
	при 0°С	при 20°С	при 0°С	при 20°С
0	247,4	270,5	0	0
10	215,2	216,4	23,36	23,53
20	164,9	130,6	42,50	39,52
30	108,0	68,2	55,89	46,51
40	55,7	18,4	63,97	43,88
50	17,6	–	67,45	43,88
52	2,1	–	–	–

Ізобарна теплоємність розчинів HNO_3–N_2O_4 представлена на рис. 1.25. За даними (*Варгафтик & Осьминин*, 1956) ізобарна теплоємність системи, що містить 95–97% HNO_3 та ~2% H_2O, не змінюється в межах 34–148°С і дорівнює 1,771 кДж/(кг·град).

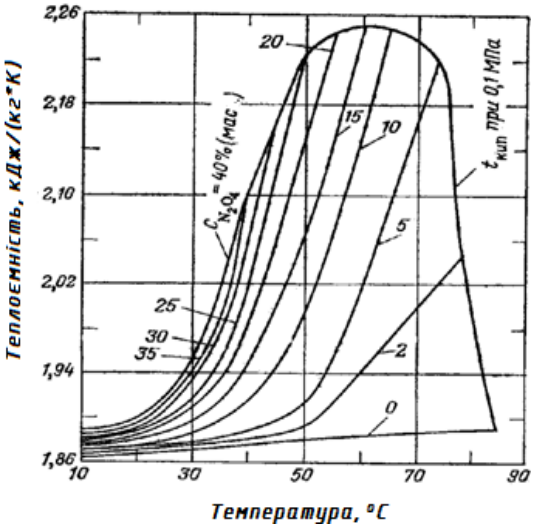


Рис. 1.25. Залежність ізобарної теплоємності розчинів HNO_3–N_2O_4 від температури при різних масових вмістах оксиду нітрогену (IV)

Питома електропровідність розчинів оксиду нітрогену (IV) в концентрованій нітратній кислоті показана в табл. 1.41 (*Robertson, Moson & Sage*, 1952). Електрична провідність HNO_3, розчиненої в N_2O_4, близька до провідності рідкого оксиду нітрогену (IV), а розчину N_2O_4 в HNO_3 і після розшарування системи близька до величини, яка спостерігається при граничному насиченні нітратної кислоти перед розшаруванням.

Таблиця 1.41

Вплив масового вмісту оксиду нітрогену (IV) на питому електропровідність (χ) розчинів HNO_3–N_2O_4 при 0°С

Масовий вміст N_2O_4, %	$\chi \cdot 10^2$, $(Ом \cdot см)^{-1}$	Масовий вміст N_2O_4, %	$\chi \cdot 10^2$, $(Ом \cdot см)^{-1}$	Масовий вміст N_2O_4, %	$\chi \cdot 10^2$, $(Ом \cdot см)^{-1}$
0	0,377	12	1,17	24	1,56
2	0,522	14	1,26	25	1,59
4	0,668	16	1,35	26	1,61
6	0,807	18	1,41	27	1,64
8	0,937	20	1,46	28	1,66
10	1,06	22	1,51	30	1,70

При додаванні води до розчину HNO_3–N_2O_4 питома електропровідність зростає. Залежність електричної провідності від складу розчину HNO_3–N_2O_4–H_2O при 0°С представлена на рис. 1.26.

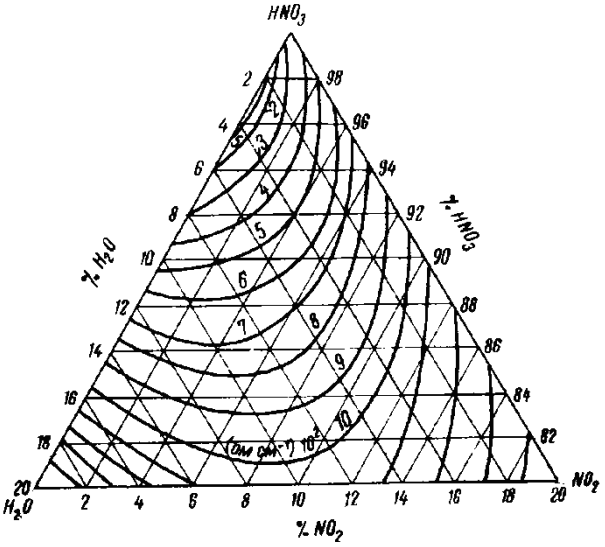


Рис. 1.26. Залежність питомої електропровідності, $(Ом \cdot см)^{-1}$, розчинів HNO_3–N_2O_4–H_2O від масових концентрацій оксиду нітрогену (IV) та води при 0°С

Коефіцієнт теплопровідності розчину, що містить 95–97,5% HNO_3, 2,5–5,0% N_2O_4 та не більше 2,0% H_2O при температурах від –40 до 160°С можна визначити за рівнянням:

$$\lambda = 0{,}268 + 5{,}143 \cdot 10^{-3} \cdot t\,, \qquad (1.67)$$

де λ — теплопровідність, Вт/(м·град);

t — температура, °С.

З рівняння (1.67) видно, що з підвищенням температури коефіцієнт теплопровідності розчину HNO_3–N_2O_4–H_2O збільшується і залежність носить прямолінійний характер.

1.5. Фізико-хімічні властивості оксиду нітрогену (II)

Вивченню фізико-хімічних властивостей оксидів нітрогену, які є проміжними продуктами при виробництві нітратної кислоти, присвячено досить велику кількість робіт як вже згаданих авторів, так і інших (*Beattie; Vosper; Shaw; Anderson; Эпштейн; Purcell; Whittaker; Pascal; Неницеску; Baume; Abel & Co*).

У нітрозних газах, що утворюються при контактному окисненні аміаку, міститься переважно оксид нітрогену (II) — NO, з якого при подальшому окисненні виходять вищі оксиди нітрогену. Процес окиснення нітрогену протікає з послідовною зміною валентності:

$$\overset{3-}{N}H_3 \rightarrow \overset{0}{N_2} \rightarrow \overset{1+}{N_2}O \rightarrow \overset{2+}{N}O \rightarrow \overset{3+}{N_2}O_3 \rightarrow \overset{4+}{N}O_2 \rightarrow H\overset{5+}{N}O_3$$

$$\overset{3-}{N} \xrightarrow{-3e} \overset{0}{N} \xrightarrow{-e} \overset{1+}{N} \xrightarrow{-e} \overset{2+}{N} \xrightarrow{-e} \overset{3+}{N} \xrightarrow{-e} \overset{4+}{N} \xrightarrow{-e} \overset{5+}{N}$$

Таким чином, нітроген може віддати 8 електронів.

В ряду термодинамічної стійкості оксиди нітрогену розташовуються в такій послідовності:

при 0°С $N_2O_4 > N_2O > N_2O_5 > NO_2 > N_2O_3 > NO$,

при 900°С $NO > N_2O > NO_2 > N_2O_3 > N_2O_4 > N_2O_5$.

Утворення з NO вищих оксидів нітрогену протікає за рівняннями:

$$2NO + O_2 = 2NO_2,$$
$$NO + NO_2 = N_2O_3,$$
$$2NO_2 = N_2O_4.$$

Зі зниженням температури рівновага всіх цих реакцій зміщується вправо. При низьких температурах і часі, достатньому для встановлення рівноваги, а також при надлишку кисню можна очікувати перетворення всіх оксидів нітрогену в N_2O_4. У разі нестачі кисню або при несталій рівновазі в нітрозних газах можуть бути присутніми одночасно всі вказані вище оксиди нітрогену, тобто NO, NO_2, N_2O_3 та N_2O_4. Пентаоксид динітрогену (N_2O_5) при звичайних умовах з цих оксидів нітрогену не утворюється. Оксид нітрогену (I) — N_2O, киснем повітря надалі не окиснюється.

Оксид нітрогену (II) є безбарвний газ, що зріджується при атмосферному тиску і температурі −151,4°С в безбарвну рідину. Критична температура NO −92,9°С, а критичний тиск 64,6 атм. Температура кристалізації оксиду нітрогену (II) становить –163,7°С.

Тиск пари над рідким оксидом нітрогену (II) можна обчислити за рівнянням:

$$lg\, P = 9{,}562128 - 776 / T - 0{,}002364 \cdot T + 2{,}125, \qquad (1.68)$$

де P — тиск пари, Н/м^2;

T — температура, К.

Мольний об'єм газоподібного NO дорівнює 22,393 дм^3.

Розчинність оксиду нітрогену (II) у воді мала. Коефіцієнти розчинності β при атмосферному тиску мають такі значення:

Температура, °С	0	10	20	40	60	80
Коефіцієнт розчинності, β	0,07381	0,05709	0,04706	0,03507	0,02954	0,0270

З розведеними розчинами лугів NO не реагує, а при тривалій взаємодії з концентрованими розчинами лугів половина NO перетворюється в нітритну сіль, половина — в N_2O:

$$4NO + 2NaOH = 2NaNO_2 + N_2O + H_2O. \qquad (1.69)$$

При високих температурах (315°С) оксид нітрогену (II) відновлює нітрати до нітритів з виділенням NO_2. Розчинність NO у водних розчинах нітратної кислоти в багато разів більша, ніж у воді. Коефіцієнти розчинності оксиду нітрогену (II) в нітратній кислоти при 25°С мають такі значення:

Масова концентрація HNO_3, %	0	0,5	1	2	4	6	12	65	99
Коефіцієнт розчинності, β	0,041	0,7	1,0	1,48	2,36	3,19	4,2	9,22	12,5

При розчиненні NO відбувається відновлення нітратної кислоти в HNO_2.

Найменш розчинний оксид нітрогену (II) в 68%-вій сульфатній кислоті (β = 0,03).

Оксид нітрогену (II) легко поглинається водними розчинами $FeCl_2$ та $FeSO_4$. Один об'єм концентрованого розчину $FeCl_2$ здатний поглинути близько 22-х об'ємів NO, а розчину $FeSO_4$ — до 3-х об'ємів NO.

Рівновагу та швидкість реакції окиснення NO вивчав (*Bodenstein*, 1922) по змінюванню тиску, що відбувається в ході реакції. Залежність константи рівноваги від температури виражається таким рівнянням:

$$lg\,K = lg\frac{P_{NO}^2 \cdot P_{O_2}}{P_{NO_2}^2} = -\frac{5749}{T} + 1,75\,lg\,T - 0,0005T + 2,839. \qquad (1.70)$$

В табл. 1.42 наведені експериментальні та розраховані значення констант рівноваги.

Таблиця 1.42

Константи рівноваги реакції окиснення NO до NO_2

Температура, °С	Константа рівноваги, К		Температура, °С	Константа рівноваги, К	
	експериментальна	розрахована		експериментальна	розрахована
225,9	0,0000608	0,0000614	398,4	0,0762	0,0733
246,5	0,000184	0,000184	454,7	0,382	0,384
297,4	0,00197	0,00199	513,8	0,637	0,611
353,4	0,0176	0,0175	552,3	3,715	3,690

Розрахунки ступеня окиснення NO за рівнянням (1.70), представлені на рис. 1.27, показують, що зниження температури і підвищення тиску газу зміщують реакцію вправо. При температурі нижче 200°С реакція окиснення NO при атмосферному тиску протікає практично на 100%, тому в цих умовах її можна розглядати як реакцію, що протікає необоротно в бік утворення NO_2. Вище 700°С відбувається майже повна дисоціація NO_2 на NO і O_2.

Окиснення оксиду нітрогену (II) протікає за рівнянням третього порядку. Диференціальне рівняння швидкості окиснення NO киснем має такий вигляд:

$$-\frac{d\,C_{NO}}{d\,\tau} = \frac{d\,C_{NO_2}}{d\,\tau} = k_1 \cdot C_{NO}^2 \cdot C_{O_2} - k_2 \cdot C_{NO_2}^2, \qquad (1.71)$$

де k_1, k_2 — константи швидкості прямої та зворотної реакцій;

$C_{NO}, C_{O_2}, C_{NO_2}$ — концентрація компонентів в даний момент.

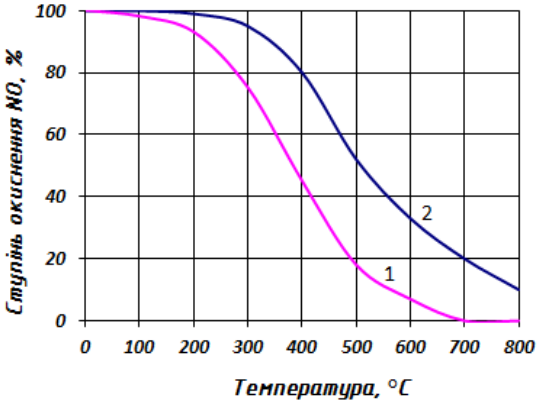


Рис. 1.27. Рівноважний ступінь окиснення NO в залежності від температури при тиску: *1* – 0,1 МПа; *2* – 0,8 МПа

Коли окиснення NO протікає практично необоротно, дисоціацією NO_2 можна знехтувати.

У цьому випадку рівняння швидкості окиснення NO приймає вигляд:

$$-\frac{d\,C_{NO}}{d\tau}=\frac{d\,C_{NO_2}}{d\tau}=k_1\cdot C_{NO}^2\cdot C_{O_2}\,. \qquad (1.72)$$

Прийнявши $2k_1 = k_c$;

x — зниження концентрації O_2 за час τ;

$2a$ — початкова концентрація NO;

b — початкова концентрація O_2, отримаємо диференціальне рівняння:

$$\frac{dx}{d\tau}=k_c\cdot(a-x)^2\cdot(b-x). \qquad (1.73)$$

Інтегруючи це рівняння, отримаємо основне рівняння для визначення швидкості окиснення NO.

$$k_c\cdot\tau=\frac{1}{(b-a)^2}\left[\frac{(b-a)\cdot x}{(a-x)\cdot a}+ln\frac{(a-x)\cdot b}{(b-x)\cdot a}\right]. \qquad (1.74)$$

Значення констант швидкості реакції окиснення NO ($k_c = 2k_1$) представлені в табл. 1.43 (*Bodenstein*, 1922).

Таблиця 1.43

Константи швидкості окиснення NO (концентрація, моль/л; час, хв.)

Температура, °С	Константа швидкості, $k_c \cdot 10^{-6}$	$\frac{k_{t+10}}{k_t}$	Температура, °С	Константа швидкості, $k_c \cdot 10^{-6}$	$\frac{k_{t+10}}{k_t}$
0	2,09	0,912	200	0,786	0,980
30	1,59	0,932	240	0,725	0,989
60	1,31	0,953	300	0,677	0,993
100	1,08	0,968	340	0,659	0,995
140	0,93	0,973	–	–	–

Температурний коефіцієнт k_{t+10} / k_t показує зміну константи швидкості з підвищенням температури на 10°С. Вище 300°С температурний коефіцієнт швидкості окиснення NO наближається до одиниці, а константа швидкості до постійного значення.

У табл. 1.44 наведені значення констант швидкості дисоціації NO_2, визначені експериментально та обчислені зі значень константи швидкості прямої реакції і константи рівноваги.

Таблиця 1.44

Константи швидкості дисоціації NO_2

Температура, °С	Константа швидкості k_2		k_{t+10} / k_t
	розрахована	експериментальна	
319	66,4	61,0	–
330	97	89,3	1,5
354	222	204	1,5
378	485	478	1,53
383	501	568	1,51

З табл. 1.43 та 1.44 видно, що швидкість дисоціації NO_2 з підвищенням температури сильно зростає, а швидкість окиснення NO значно зменшується. При температурах 20–300°С швидкості реакції окиснення NO (k_p) можна розрахувати за формулою:

$$k_{p,t} = 4,2 \cdot \frac{705 - t}{36 + t}, \qquad (1.75)$$

де t — температура, °С.

Особливістю реакції окиснення оксиду нітрогену (II) є підвищення її швидкості зі зниженням температури. Енергія активації, розрахована за рівнянням Арреніуса

$$E = -2{,}3R\frac{d\,lg\,k}{d\frac{1}{T}}, \tag{1.76}$$

має від'ємне значення –7,5 кДж.

Від'ємне значення енергій активації елементарної реакції знаходиться в протиріччі з уявленнями класичної теорії зіткнень.

Імовірність одночасного зіткнення трьох молекул дуже мала. Тому реакцію окиснення NO розглядають як суму двох бімолекулярних реакцій (ступенів):

$$NO + O_2 \leftrightarrow NO_3, \tag{1.77}$$

$$NO_3 + NO \leftrightarrow 2NO_2. \tag{1.78}$$

При такому двостадійному механізмі допускається, що перша реакція (1.77) спливає дуже швидко, і її швидкість збільшується з підвищенням температури. Кількість утвореного NO_3 визначається рівновагою:

$$K = \frac{C_{NO_3}}{C_{O_2} \cdot C_{NO}}. \tag{1.79}$$

З підвищенням температури рівновага зміщується вліво, в сторону розпаду NO_3. Друга реакція (1.78) протікає більш повільно. Таким чином, зі зниженням температури концентрація NO_3 збільшується, що призводить до прискорення другої реакції (1.78), яка є визначальною для швидкості сумарного процесу. Деякі дослідники допускають утворення проміжного продукту $NO_3 \cdot NO$, який потім перетворюється в NO_2.

На швидкість реакції окиснення NO впливають пара H_2O, NO_2, співвідношення O_2:NO і особливо стінки судини та наповнювачі. Однак при великому відношенні об’єму судини до його поверхні реакція окиснення NO протікає в основному як гомогенна.

При розрахунку швидкості окиснення NO концентрацію компонентів можна вимірювати не тільки в моль/л, а й в об'ємних відсотках і, що особливо зручно, через парціальні тиски.

Тривалість перебігу реакції зручніше вимірювати в секундах. Тоді

$$k_{\%} = \frac{k_c}{60} \cdot \left(\frac{P}{1000 \cdot RT} \right)^2, \quad (1.80)$$

$$k_p = \frac{k_c}{60(RT)^2}, \quad (1.81)$$

де $k_{\%}$ — константа швидкості, що відповідає концентрації в об'ємних % і часу в секундах;

k_c — константа швидкості, що відповідає концентрації в моль/л і часу в хвилинах (см. табл. 1.43);

k_p — константа швидкості, що відповідає концентрації, вираженій через парціальний тиск в атмосферах, і часу в секундах;

P — загальний тиск газу, атм;

R — газова постійна [0,082 л·атм/(град·моль)];

T — абсолютна температура, К.

Значення констант k_c, k_p та $k_{\%}$ приведені в табл. 1.45.

Таблиця 1.45

Константи швидкості окиснення NO киснем при різних температурах (час в секундах)

Температура, °С	$k_c \cdot 10^{-4}$	k_p	$k_{\%}$ при 1 атм	Температура, °С	$k_c \cdot 10^{-4}$	k_p	$k_{\%}$ при 1 атм
0	3,48	69,3	0,00693	200	1,31	8,71	0,000871
30	2,65	42,0	0,00428	240	1,21	6,83	0,000683
60	2,18	29,2	0,00292	300	1,12	5,13	0,000513
100	1,80	19,5	0,00195	310	1,10	4,34	0,000434
140	1,55	13,5	0,00135	390	1,08	3,66	0,000366

З підвищенням тиску константа швидкості окиснення NO зменшується. При 20°С вона має такі значення:

Тиск, атм	1	2	3	4	5	6
k_p	55,3	51,0	45,9	41,4	36,6	31,1

У табл. 1.46 наведені значення констант швидкості окиснення NO при його малій концентрації в нітрозному газі та низьких температурах, розраховані за рівнянням:

$$k_{\%} \cdot \tau = \frac{\alpha}{a(1-\alpha)}, \qquad (1.82)$$

де $k_{\%}$ — константа швидкості, в яку входить постійна об'ємна концентрація кисню *в*, що дорівнює 21% ;

τ — час окиснення NO, секунди;

α — ступінь окиснення NO, долі одиниці;

a — початкова об'ємна концентрація NO, %.

Таблиця 1.46

Константи швидкості окиснення NO киснем повітря при його малій концентрації в нітрозному газі та низьких температурах

Температура, °С	$k_{\%}$	Температура, °С	$k_{\%}$
75	0,0265	–45	0,122
50	0,0358	–50	0,130
20	0,0494	–80	0,194
0	0,0612	–100	0,335
–25	0,0795	–183	2,880

Вплив температури, концентрації газу і тиску на час окиснення NO показано в табл. 1.47.

Таблиця 1.47

Час окиснення NO в залежності від концентрації NO і O_2, тиску та температури нітрозного газу

Об'ємна концентрація газу, %	Тиск, атм (0,1 МПа)	Температура, °С	Час окиснення, с, при ступені окиснення NO, %				
			25%	50%	75%	90%	98%
9,92% NO 5,68% O_2	1	30	3,15	12,4	53,2	248	2830
	1	90	6,43	25,3	108	508	5760
	1	200	15,50	61,2	262	1230	11450
	8	30	0,049	0,194	0,83	3,88	36,4
	8	90	0,101	0,394	1,85	7,86	74,4
	8	200	0,242	0,956	4,10	19,20	179,0
	1	30	172	532	1730	5750	33900
	1	90	352	1084	3500	11740	69200
0,82% NO 1,20% O_2	1	200	848	2610	8470	28300	167000
	8	30	2,7	8,3	27	89,8	530
	8	90	5,5	16,9	54,8	183,0	1080
	8	200	13,2	40,8	132,0	442,0	2610

Як видно з табл. 1.47, досягти повного окиснення NO дуже важко. Для пришвидшення цієї реакції, яка спливає повільно, необхідно застосовувати знижені температури, високий тиск і, по можливості, створювати високі концентрації NO та O_2 в газі. Прискорити реакцію можна також використанням каталізаторів.

Процес окиснення NO каталізується силікагелем, склом, пемзою, азбестом, коксом, марганцем, кобальтом, нікелем, коксівним вугіллям тощо. Є дані про пришвидшення реакції за допомогою тихого регульованого електричного розряду.

Оксид нітрогену (II) здатний окиснитися парою нітратної кислоти:

$$NO_{газ} + 2HNO_{3\ пара} = 3NO_{2\ газ} + H_2O_{\ пара}\ . \qquad (1.83)$$

Константа швидкості цієї реакції становить $1{,}75 \cdot 10^{-5} с^{-1}$.

За даними (*Темкин & Пыжев*, 1935) швидкість гетерогенного окиснення NO на склі при температурі рідкого повітря 83–85 К і зниженому тиску 0,005–0,08 мм рт. ст. виражається рівнянням:

$$\nu = 4{,}2 \cdot 10^{-9} \cdot e^{4300} \cdot S \cdot p_{NO} \cdot p_{O_2}\ , \qquad (1.84)$$

де ν — кількість прореагованого кисню за 1 хв. (мм рт. ст.);

S — поверхня каталізатора, $см^2$;

p_{NO}, p_{O_2} — парціальні тиски NO та O_2, мм рт. ст.

Гетерогенне окиснення NO, за даними авторів, протікає за рівнянням другого порядку зі швидкістю в мільйон разів більшою, ніж при гомогенному процесі. При низьких температурах реакція протікає з утворенням $N_2O_4 \cdot NO$:

$$2NO + O_2 \rightarrow N_2O_4\ , \qquad (1.85)$$

$$N_2O_4 + NO \rightarrow N_2O_4 \cdot NO. \qquad (1.86)$$

Оксид нітрогену (II) легко відновлюється воднем. На паладій-рутенієвому каталізаторі при 180–200°С спливають реакції:

$$2NO + 5H_2 \rightarrow 2NH_3 + 2H_2O, \qquad (1.87)$$

$$2NO + 2H_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O. \qquad (1.88)$$

1.6. Фізико-хімічні властивості оксиду нітрогену (III) та системи $NO–NO_2–N_2O_3–N_2O_4$

Кисневі сполуки нітрогену з валентністю від 2 до 4 при спільній їх присутності знаходяться між собою в рухомих рівновагах:

$$NO + NO_2 \rightleftarrows N_2O_3,$$
$$NO_2 + NO_2 \rightleftarrows N_2O_4 .$$

З цих рівнянь може бути виведено ще одне, яке зв'язує між собою всі чотири види молекул:

$$N_2O_3 + NO_2 \rightleftarrows NO + N_2O_4 . \qquad (1.89)$$

Ця реакція відбувається без зміни об’єму, отже, її константа рівноваги безрозмірна і змінюється тільки зі зміною температури. Оцінка величини цієї константи дає значення порядку одиниці, тобто при порівняних концентраціях всіх чотирьох видів молекул суміш являє собою ідеальну рівноважну систему. З огляду на надзвичайно велику рухливість перших двох реакцій, ця реакція (1.89) має бути також дуже рухливою.

Незважаючи на те, що NO, NO_2, та N_2O_4 вивчені досить добре, вивченню оксиду нітрогену (III) — N_2O_3 — приділялось порівняно мало уваги. Це певною мірою пов'язано з тим, що в звичайних умовах, тобто при температурах вище 0°С і пружностях оксидів нітрогену нижче 0,1 МПа N_2O_3 майже без остачі дисоційований, і мати справу з оксидом нітрогену (III), як таким, широкому колу дослідників не доводилося. Мабуть, цим можна пояснити ту обставину, що до теперішнього часу в довідковій (*Миниович*, 1961), (*Симулин, Мельников & др*., 1969) та навчальній (*Неницеску*, 1968), (*Атрощенко & Каргин*, 1970), (*Некрасов*, 1973) літературі наводяться невірні дані про деякі властивості оксиду нітрогену (III), наприклад, про його температуру кипіння. У той час, як в довідниках наводяться значення температури кипіння, що коливається близько 0°С, деякі автори стверджують, і не без підстав, що N_2O_3 в рідкому стані при атмосферному тиску існувати не може.

Оксид нітрогену (III) при температурі 3,5°С конденсується в рідину блакитного кольору, яка, однак, швидко розкладається. Сталий стан N_2O_3 спостерігали при −27°С, при цьому рідина мала темно-синє забарвлення. Температура кристалізації N_2O_3 дорівнює −103°С. Тиск пари над рідким оксидом нітрогену (III) приведений нижче:

t, °С	–70	–60	–50	–40	–30	–20	–10	0	3,5
P, мм рт. ст.	171	176	182	200	227	264	310	455	760

Парціальний тиск пари над рідким N_2O_3 (мм рт. ст.) при 0–25°С можна розрахувати за рівнянням:

$$lg\, P_{N_2O_3} = 10{,}3 - \frac{2057{,}8}{T}\,. \qquad (1.90)$$

Пара, яка знаходиться в рівновазі з рідкою сумішшю еквімолекулярних кількостей NO та NO_2, складається виключно з NO, що є наслідком малої його розчинності в N_2O_3.

Оксид нітрогену (III) обмежено змішується з водою. Діаграма розчинності системи N_2O_3–H_2O приведена на рис. 1.28. Аналіз системи показує, що при 0°С два рідких шари містять 42 та 97% N_2O_3. Критична температура розчинення дорівнює 55°С і відповідає масовому вмісту 65% N_2O_3.

Чотирна точка, при якій одна газоподібна і дві рідкі фази знаходяться в рівновазі з чистим льодом, відповідає 33,3°С і масовому вмісту N_2O_3 36%. Потрійна точка, при якій оксид нітрогену (III) знаходиться в твердій фазі, знаходиться нижче −103°С при масовому вмісті N_2O_3 більше 98%.

Авторами (*Beattie; Vosper; Shaw; Anderson & Co*) вивчені:

- стабільність оксиду нітрогену (III) в газовій та рідкій фазах і рівновага в системі NO–NO_2–N_2O_3–N_2O_4 в широкому інтервалі температур і тисків, розрахована константа рівноваги для реакцій утворення N_2O_3 при різних температурах та обчислені термодинамічні константи реакції ΔH та ΔG;

- температура замерзання системи N_2O_3–N_2O_4 для всього діапазону складів, визначена температура замерзання N_2O_3 і положення евтектичної точки;

- тиск пари над сумішами NO–NO_2, отримана залежність температури кипіння від складу при атмосферному тиску;

- склад пари над системою NO–NO_2 і запропонований метод розрахунку складів рідкої та парової фаз, що знаходяться в рівновазі;

- структура оксиду нітрогену (III) і можливість отримання чистого N_2O_3;

- густина оксиду нітрогену (III) та її суміші з N_2O_4 при різних температурах.

Серед робіт, присвячених вивченню пружності пари системи N_2O_3–N_2O_4, особливо слід відзначити дані роботи (*Anderson & Mason*, 1968). Авторами вивчена вся область складів від N_2O_4 до N_2O_3 в діапазоні температур 20–60°С і при тисках до 15 атм. Ці дані можуть мати важливе прикладне значення для виробництва N_2O_3 при підвищеному тиску.

Вивченню складу пари над системою NO–NO_2 при атмосферному тиску присвячена більш рання робота (*Purcell & Chesman*, 1932), авторами якої при складі рідини, близької до N_2O_3, не було отримано тиск нижче 2 атм

при охолодженні рідини аж до замерзання. На підставі цього автори стверджують, що крива рідини, так само як і крива пари, під час наближення складу рідини до N_2O_3, повинна різко згинатися в бік низьких температур. Оскільки з підвищенням вмісту N_2O_3 в сумішах N_2O_3–N_2O_4 склад пари наближається до NO, автори стверджують, що оксид нітрогену (III) не можна отримати простою ректифікацією, а можна тільки розігнати систему на NO та NO_2.

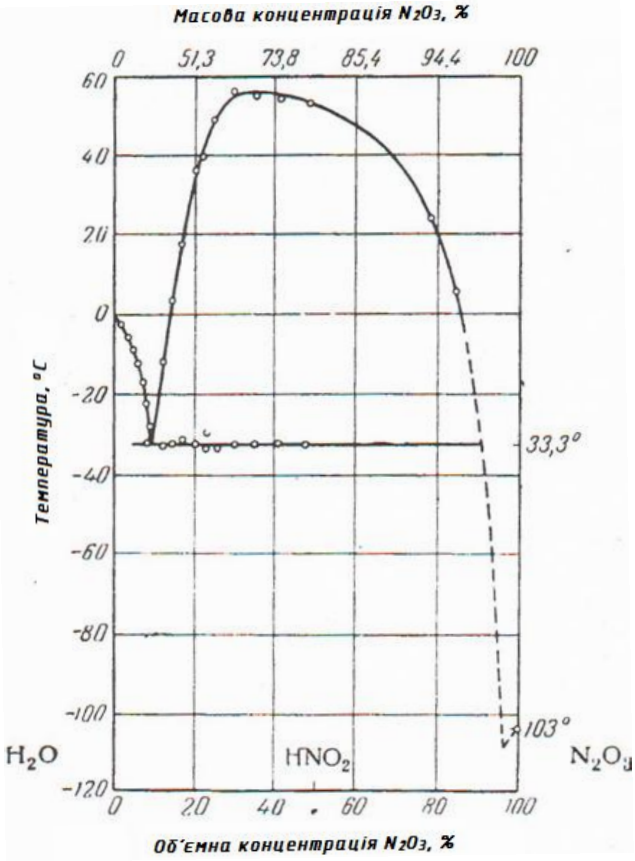


Рис. 1.28. Діаграма розчинності системи N_2O_3–H_2O

З наявних в літературі даних виявлено ряд фізико-хімічних властивостей системи N_2O_3–N_2O_4 (NO–NO_2), які можуть бути використані для практичних розрахунків.

Термодинамічні величини, які характеризують реакцію утворення оксиду нітрогену (III) в газовій фазі, отримані (*Beattie & Bell*, 1957). Згідно з даними цієї роботи теплота реакції утворення N_2O_3 дорівнює 9527±96 кал/моль, а зміна ентропії становить 33,25±0,35 кал/(моль·град). Константа рівноваги при низькому тиску NO_2 змінюється від 5,193±0,059 атм при 45°С до 0,595±0,018 атм при 5°С.

(*Beattie, Bell, & Vosper*, 1960) проведено вимірювання температури кристалізації системи N_2O_3–N_2O_4. Точка замерзання рідини зі стехіометричним вмістом N_2O_3 дорівнює −100,7°С. Евтектичній точці відповідає масовий вміст 83,5% N_2O_3 і температура −106,2°С.

(*Beattie & Vosper*, 1960) отримали дані щодо пружності пари над розчинами N_2O_3–N_2O_4 при тиску не вище атмосферного і показали, що пружність пари може бути розрахована за рівнянням:

$$lgP = 8{,}95 - f(x)\frac{1}{T}, \tag{1.91}$$

де P — тиск пари, мм рт. ст.;

T — температура, К;

$f(x)$ — кутовий коефіцієнт, що залежить від складу суміші.

Пружність пари вивчена в області складів від NO_2 до практично 100%-вого N_2O_3 при температурах від 0 до −60°С. За дослідними даними побудована залежність температури кипіння від складу при атмосферному тиску.

Ця залежність добре узгоджується з даними (*Baume & Robert*, 1919), (*Purcell & Chesman*, 1932), (*Whittaker, Spraque, Skolnik & Smith*, 1952), (*Selleck, Reamer & Sade*, 1953), і може бути використана для визначення складу газу сумішей N_2O_3–N_2O_4 по їх температурі кипіння. Як й інші дослідники, автори цієї роботи не можуть вказати точне значення температури кипіння чистого оксиду нітрогену (III), оскільки при наближенні до складу 100%-вого N_2O_3 температура кипіння починає різко падати і екстраполяція до складу чистого оксиду нітрогену (III) стає неможливою. Однак вони зазначають, що очевидна температура кипіння N_2O_3 лежить нижче −40°С, що знайшло підтвердження в роботі (*Vosper & Shaw*, 1970). Рівновага рідина – пара в системі N_2O_3–N_2O_4 вивчено (*Purcell & Chesman*, 1932) при атмосферному тиску, а також (*Beattie & Vosper*, 1961) при тисках 200 і 500 мм рт. ст. Отримані дані обох робіт практично збігаються. На підставі цього автори роботи (*Beattie & Vosper*, 1961) роблять висновок, що склад пари над рідкою сумішшю N_2O_3–N_2O_4 майже не залежить від температури розчину.

(*Abel & Proisl*, 1929) вивчили вплив температури і тиску газу на вміст оксиду нітрогену (III) в еквімолекулярній суміші NO–NO_2. Дані цієї роботи представлені в табл. 1.48.

Таблиця 1.48

Вміст N_2O_3 в еквімолекулярній суміші NO–NO_2 при різних тиску та температурі газу

Температура, °С	Вміст N_2O_3, атм									
	0,01	0,05	0,1	0,2	0,4	0,8	1,0	2,0	8,0	50,0
0	1,20	3,60	5,50	8,00	11,30	15,60	–	–	–	–
25	0,35	1,40	2,40	4,00	6,30	9,30	10,50	15,00	–	–
50	0,10	0,50	0,90	1,70	3,00	5,00	5,80	9,10	19,0	–
75	0,03	0,10	0,15	0,25	0,50	1,00	1,20	2,40	7,3	21,9

Як видно з табл. 1.48, вміст N_2O_3 в рівноважному стані дуже малий при низькому тиску і високих температурах, що свідчить про зміщення вліво рівноваги утворення N_2O_3. Залежність константи рівноваги реакції утворення оксиду нітрогену (III):

$$K = \frac{P_{NO} \cdot P_{NO_2}}{P_{N_2O_3}}. \qquad (1.92)$$

від концентрації N_2O_3 можна виразити такими рівняннями, отриманими (*Verhock & Daniels*, 1931):

при 25°С $\quad K = 2{,}105 - 45{,}63 \cdot C_{N_2O_3}$; (1.93)

при 35°С $\quad K = 3{,}673 - 78{,}11 \cdot C_{N_2O_3}$; (1.94)

при 45°С $\quad K = 6{,}880 - 196{,}4 \cdot C_{N_2O_3}$. (1.95)

Величина $C_{N_2O_3}$ відповідає концентраціям оксидів нітрогену NO, NO_2, N_2O_3, перерахованим на N_2O_3 і вираженим в моль/л. Виходячи з парціального тиску газів, концентрацію N_2O_3 можна визначити за рівнянням:

$$C_{N_2O_3} = 0{,}5 \cdot \left(P_{NO} + P_{NO_2} + 2P_{N_2O_4} \right) / RT , \qquad (1.96)$$

де R — газова постійна [0,0821 л·атм /(моль·град)];

T — температура, К.

Залежність константи рівноваги від концентрації газу представлена на рис. 1.29.

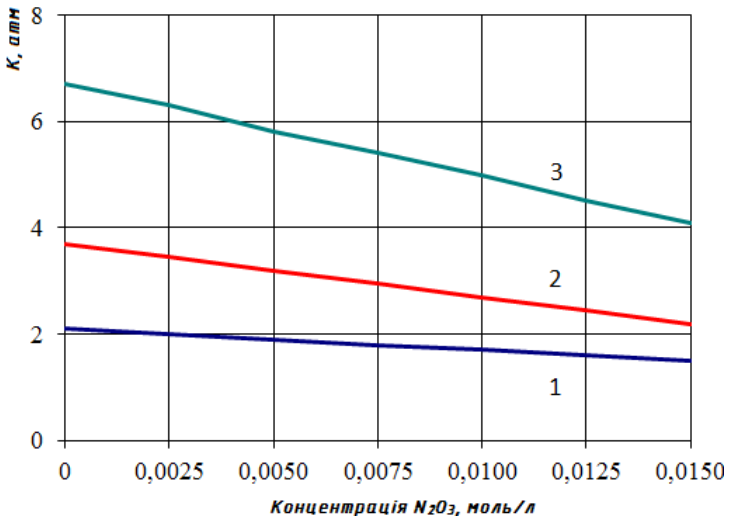


Рис. 1.29. Залежність константи рівноваги реакції утворення оксиду нітрогену (III) від концентрації N_2O_3 при температурах, °С:
1 – 25, *2* – 35, *3* – 45

За даними (*Beattie & Bell*, 1957) константа рівноваги при низькому тиску NO_2 має такі значення:

Температура, °С	5	15	25	35	45
K_p, атм	0,595	1,082	1,916	3,097	5,193

З підвищенням тиску NO_2 константа рівноваги зменшується.

Розрахунок рівноважної концентрації оксиду нітрогену (III) значно ускладнюється, тому що поряд з утворенням N_2O_3 з NO та NO_2 відбувається також утворення N_2O_4 з NO_2.

При поглинанні оксидів нітрогену лугом утворюється переважно нітритна сіль, що свідчить про перебіг реакції:

$$N_2O_4 + 2NO \rightarrow 2N_2O_3. \qquad (1.97)$$

У міру накопичення NO поряд з утворенням NO_2 і N_2O_4 збільшується вміст N_2O_3. Максимальна його кількість утворюється при окисненні NO, що

дорівнює 50%. При подальшому окисненні NO вміст N_2O_3 знову зменшується, а при повному його окисненні наближається до нуля.

Швидкість досягнення рівноважної концентрації N_2O_3 в суміші $NO–NO_2$ дуже велика. При поглинанні N_2O_3 лугами або сульфатною кислотою зі слабоокиснених нітрозних газів оксид нітрогену (III) утворюється з NO та NO_2 настільки швидко, що багато хто припускає можливість поглинання NO і NO_2 на рівні з N_2O_3.

Швидкість реакції взаємодії NO та NO_2

$$\frac{dP_{N_2O_3}}{d\tau} = k \cdot P_{NO} \cdot P_{NO_2} \qquad (1.98)$$

досить велика. Є відомості, що рівновага реакції утворення N_2O_3 встановлюється за 0,1 секунди.

Із залежності (1.91) тиску пари оксиду нітрогену (III) від температури можна оцінити мольну теплоту випаровування системи $N_2O_3–N_2O_4$. За даними (*Beattie & Vosper*, 1960) значення кутового коефіцієнта $f(x)$ зменшується з ростом вмісту оксиду нітрогену (III). Для складу, близького до N_2O_3, величина його становить 1100–1200. Аналогічна обробка даних (*Эпштейн & Чирков*, 1939) дає для складу, близького до N_2O_3, значення $f(x) = 1140$, хоча у цих авторів при великих вмістах N_2O_3 збільшення тангенса кута нахилу майже не спостерігається. Можливо, це пов'язано з відносно великим зростанням летючості NO в порівнянні з NO_2 при підвищенні температури. Однак близькість значень даних обох робіт при наближенні складу розчину до N_2O_3 дозволяє прийняти значення 1140 як відносно надійне. Тоді мольна теплота випаровування для рідин, близьких до складу N_2O_3, буде становити

$$1140 \cdot 2{,}303 \cdot 1{,}987 = 5217 \text{ кал/моль}.$$

За даними (*Purcell & Chesman*, 1932) склад пари поблизу складу рідини, що відповідає N_2O_3, можна оцінити як 5% моль NO_2 та 95% моль NO. З огляду на те, що при великому надлишку оксиду нітрогену (II) NO_2 практично повністю має бути зв'язаний в N_2O_3, середня молекулярна маса пари складе приблизно

$$30 \cdot 0{,}9 + 76 \cdot 0{,}1 = 34{,}6 \text{ г/моль}.$$

Тоді питома теплота випаровування для N_2O_3 може бути оцінена на рівні

$$\frac{5217 \text{ кал / моль}}{34{,}6 \text{ г / моль}} = 150 \text{ кал/г}.$$

Питома теплота випаровування N_2O_4 становить 100 кал/г. Припускаючи, що залежність теплоти випаровування суміші від масової частки N_2O_3 в першому наближенні лінійна, для орієнтовного розрахунку питомої теплоти випаровування розчинів N_2O_3–N_2O_4 можна прийняти співвідношення:

$$r = 100 + 0{,}5 \cdot C_{N_2O_3} \ . \tag{1.99}$$

По вивченню густини розчинів N_2O_3–N_2O_4 є дані (*Pascal & Garnier*, 1919), які наведені в табл. 1.49.

Таблиця 1.49

Густина розчинів N_2O_3–N_2O_4 при різних температурах

Масовий вміст N_2O_3, %	Густина, кг/м^3				
	–14°C	–10°C	–5°C	0°C	+5°C
0	–	–	1500	1490	1479
12	1,512	–	1492	1483	1472
20	–	–	1488	–	1466
30	–	–	1482	1472	–
75	–	1470	1458	–	–
100	–	1453	1443	–	–

Цілком ймовірно, ці дані не можна вважати точними, оскільки речовина, яку автори брали за триоксид динітрогену, кипіла при температурі −4°C, що за сучасними даними (*Purcell & Chesman*, 1932), (*Beattie & Vosper*, 1960) відповідає суміші, яка складається з 58% N_2O_3 та 42% N_2O_4.

Густина суміші N_2O_3–N_2O_4, близької до складу N_2O_3, вивчена (*Shaw & Vosper*, 1971) у діапазоні температур (−72)÷(−37)°C. На підставі отриманих даних авторами було запропоновано рівняння, яке виражає залежність густини від температури та має вигляд:

$$d = 1{,}09552 + \frac{87{,}48}{t}. \tag{1.100}$$

При вивченні можливості отримання триоксида динітрогену високої чистоти в лабораторних умовах в роботі (*Vosper & Shaw*, 1970) розглянуті розбіжності в механізмі взаємодії NO з рідким або твердим тетраоксидом динітрогеном. Показано, що таким шляхом можна отримати N_2O_3 високої чистоти — близько 99,5%.

За твердженням всіх дослідників, пара над сумішами N_2O_3–N_2O_4 завжди багатша триоксидом динітрогену, ніж рідка фаза. При будь-якому певному тиску існує певний склад рідини, пара над якою відповідає складу зі стехіометричним відношенням N_2O_3, хоча пара містить при цьому всі види молекул NO, NO_2, N_2O_3 та N_2O_4. При підвищенні вмісту оксиду нітрогену (III) в розчині вище цього складу, пара має формально розглядатися як суміш NO та N_2O_3. Над рідиною, стехіометричний склад якої близький до N_2O_3, пара складається вже в основному з NO. Таким чином, подібно тетраоксиду динітрогену, триоксид динітрогену має розглядатися як дисоціююча хімічна сполука. Зважаючи на те, що N_2O_3 утворюється з різного типу молекул (NO та NO_2), фізичні властивості яких істотно відрізняються, а теплоти хімічної взаємодії між NO_2 та NO_2, і NO та NO_2 сумірні як між собою, так і з теплотами випаровування, система NO–NO_2 представляє той випадок, коли важко провести чітку грань між фізичними і хімічними процесами. Рідкі суміші N_2O_3–N_2O_4 в ряді випадків зручніше розглядати як розчини NO в N_2O_4, хоча, з іншого боку, важко уявити, щоб типовий газ NO добре розчинявся в рідкому тетраоксиді динітрогену, не утворюючи з ним хімічної сполуки.

З підвищенням вмісту N_2O_3 в N_2O_4 температура кипіння істотно знижується, тому при отриманні концентрованих розчинів N_2O_3–N_2O_4 необхідно підтримувати порівняно невисокі температури в системі. Так, наприклад, для отримання розчинів, що містять 50–60% N_2O_3, температури, при яких можуть бути виділені такі рідини при атмосферному тиску, мають становити (−5)÷0°C і для конденсації необхідно мати холодоагент з температурою (−10)÷(−20)°C.

Отримання продукту, близького до складу N_2O_3, при атмосферному тиску практично неможливе. Згідно з даними (*Эпштейн & Чирков*, 1939) такий продукт може бути виділений при підвищеному тиску, причому навіть при температурах порядку 20–30°C. Таким чином, з підвищенням тиску витрати холоду на виділення розчинів N_2O_3–N_2O_4 значно знижуються, і тому набагато доцільніше проводити процес при підвищених тисках. При наявності в газах, з яких виділяється суміш N_2O_3–N_2O_4, інертів, що не конденсуються при температурі вилучення оксидів нітрогену, надлишковий NO, необхідний для утворення потрібної кількості N_2O_3, буде нестися з цими інертами. Тому отримання розчинів N_2O_3–N_2O_4 з газів, що містять інерти, буде дещо ускладненим. Витяг сумішей N_2O_3–N_2O_4 доцільно організувати з газів, що не містять інертів.

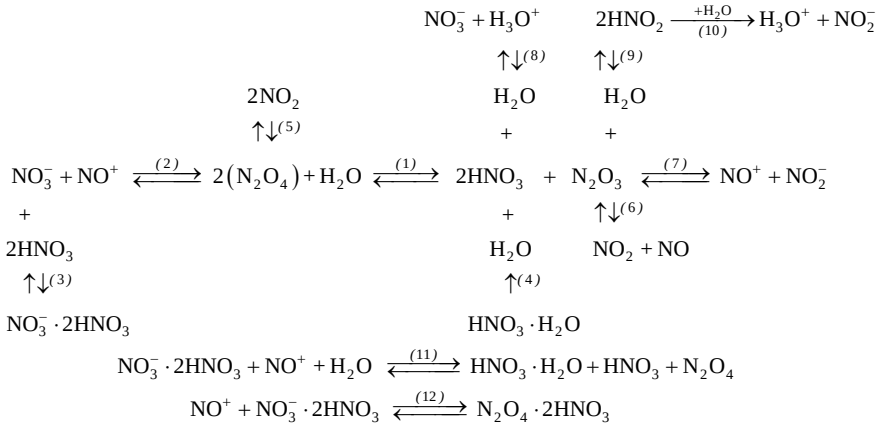
1.7. Взаємодія рідких оксидів нітрогену з водними розчинами нітратної кислоти та фізико-хімічні властивості утворюваних сумішей, що розшаровуються

Для перетворення тетраоксиду динітрогену в монооксид нітрогену або в триоксид динітрогену можуть бути використані різні компоненти, що зв'язують нітроген вищої валентності (вище чотирьох), наприклад, вода або водні розчини нітратної кислоти. Утворені в результаті розкладання тетраоксиду динітрогену NO та N_2O_3 не містять інертів і тому можуть бути практично повністю перероблені в продукт — розчини N_2O_3–N_2O_4 необхідної якості.

Взаємодія оксидів нітрогену з водою або водними розчинами нітратної кислоти є складним фізико-хімічним процесом, що включає низку хімічних реакцій, які протікають як в газовій, так і в рідкій фазах. Вивченню цих процесів присвячено велике число досліджень авторів (*Audinos; Chambers; Chedin; Gray; Hala; Lynn; Potier; Theobald; Караваев; Каут; Куча; Перов; Терещенко; Эпштейн*). Відповідно до накопичених експериментальних матеріалів прийнято вважати, що розкладання тетраоксиду динітрогену водою базується на такій сумарній реакції:

$$2N_2O_4 + 3H_2O \rightleftarrows N_2O_3 + 2HNO_3 \cdot H_2O \,. \qquad (1.101)$$

Процес розкладання протікає за кількома стадіями. (*Караваев*, 1972) показав, що стан рідкої фази, яка утворюється при взаємодії тетраоксиду динітрогену з водою або водними розчинами нітратної кислоти, може бути представлений схемою, що приведена нижче.



Залежно від концентрації нітратної кислоти та інших компонентів суміші ймовірність тієї чи іншої реакції або її вплив на процес будуть різні. Істотний вплив на перебіг процесу кислотоутворення надає дисоціація N_2O_3 та N_2O_4 в рідині, особливо при підвищених температурах (*Gray*, 1958). Нітритна кислота нестійка в розчинах нітратної кислоти підвищеної концентрації (*Атрощенко & Каргин*, 1970) тому рівновага реакції (9) має бути зрушена убік утворення N_2O_3 та H_2O. Внаслідок цього малоймовірне протікання реакції (10). Іонізація нітратної кислоти за реакцією (8) навіть в системі HNO_3–H_2O в інтервалі концентрацій 55–75% HNO_3 не перевищує 10%, а при наявності в суміші тетраоксиду динітрогену, який дисоціює з утворенням однойменного іона NO_3^-, вона буде ще менше. Ступінь іонізації за реакцією (2) в розчинах концентрованої нітратної кислоти доходить до 70% (*Lynn, Mason & Corcuran*, 1955). В розчинах 60–70%-вої нітратної кислоти, ймовірно, він буде трохи меншим, але все ж рівновага реакції (2) може мати значний вплив на рівновагу реакції кислотоутворення (1). Відомо (*Chedin*, 1952), (*Самойлов*, 1956), (*Potier & Potier*, 1957), (*Серов*, 1970), що з ростом концентрації нітратної кислоти в системі HNO_3–H_2O збільшується число молекул, зв'язаних у гідрат. Відповідно до розрахунку це зменшує більш ніж на 1/3 вміст вільних молекул води в розчині, що можуть взяти участь в акті взаємодії з тетраоксидом динітрогену. Крім того, в розчинах з концентрацією вище 70% HNO_3 тетраоксид динітрогену здатний фізично розчинятися в нітратній кислоті, утворюючи комплексну сполуку типу сольвату за реакцією (3). Однак (*Караваев, Кириллов & Скворцов*, 1965) показали, що існування сольватної сполуки можливе і при концентраціях нітратної кислоти нижче 70%. З цієї точки зору при введенні в водний розчин нітратної кислоти тетраоксиду динітрогену певна його частина має взаємодіяти не тільки з водою, але і з HNO_3 до утворення сольватів. Утворення сольватів можливе тільки при наявності вільних молекул HNO_3 в розчині. Вміст сольвату в розчині визначається не тільки реакцією (3), а і концентрацією води, тобто певну роль грає рівновага реакції утворення гідрату. Рівновага цих процесів (іонізація тетраоксиду динітрогену, сольватація та гідратація) може бути виражена реакцією (11). Тому в загальному вигляді стан рівноваги в рідкій фазі, що містить N_2O_4, N_2O_3, HNO_3, H_2O, має описуватися реакціями (1) та (11). Якщо одночасно з комплексом в формі $NO_3^-\cdot 2HNO_3$ існує сольват у вигляді $N_2O_4\cdot 2HNO_3$, необхідно враховувати також і рівновагу реакції (12).

Найбільш ймовірний механізм процесу кислотоутворення такий:

$$N_2O_4 + H_2O \rightleftarrows HNO_3 + HNO_2 , \qquad (1.102)$$

$$HNO_2 + N_2O_4 \rightleftarrows N_2O_3 + HNO_3 . \qquad (1.103)$$

Згідно з термодинамічними розрахунками для газової фази реакції гідролізу тетраоксиду динітрогену та окиснення нітратної кислоти близькі до рівноважних і кілька зрушені в ліву сторону. Перебігу цих реакцій (1.102)–(1.103) в прямому напрямку сприяє супутня їм реакція гідратації (4), оскільки вона зв'язує один з продуктів реакції. Розрахунок вільної енергії для цієї реакції в рідкій фазі показує, що вона дещо зрушена в бік утворення гідрату. При надлишку води сумарний процес може розглядатися таким чином:

$$2N_2O_4 + 7H_2O \rightleftarrows N_2O_3 + 2[HNO_3 \cdot 3H_2O]. \qquad (1.104)$$

При значному надлишку води концентрація триоксиду динітрогену знижується, що дуже впливає на дисоціацію N_2O_3, яка протікає за рівнянням (6). З продуктів розкладання триоксиду динітрогену більшу летючість має NO, ніж NO_2. Це пояснюється тим, що монооксид нітрогену по своїм властивостям більш газоподібний, оскільки при звичайних умовах далі віддалений від критичної точки. Тому розчинність його в нітратній кислоті значно нижче і, відповідно, пружність пари вище, ніж у діоксиду нітрогену. В результаті цього при великому надлишку води з рідкої фази може виділятися значна кількість монооксиду нітрогену і сумарний процес може наближатися до описуваного загальним рівнянням:

$$1{,}5N_2O_4 + (2n\text{-}1)H_2O \rightleftarrows NO + 2[HNO_3 \cdot nH_2O]. \qquad (1.105)$$

Описаний механізм утворення N_2O_3 не виключає можливості отримання його іншими шляхами. Наприклад, нітритна кислота може окиснюватися не тетраоксидом динітрогену, а рівноважним з ним діоксидом нітрогену:

$$HNO_2 + NO_2 \rightleftarrows HNO_3 + NO \qquad (1.106)$$

і далі монооксид нітрогену, що виділився, зв'язується з діоксидом нітрогену.

Можливе і пряме з'єднання двох молей нітритної кислоти:

$$HNO_2 + HNO_2 \rightleftarrows N_2O_3 + H_2O. \qquad (1.107)$$

Переважання того чи іншого механізму утворення триоксиду динітрогену залежить від відносних кількостей реагентів і продуктів реакції.

При змішуванні тетраоксиду динітрогену з водними розчинами нітратної кислоти при деяких умовах можливе утворення двох рідких фаз: одна фаза являє оксиди нітрогену з невеликою кількістю кислоти, інша — нітратну кислоту з розчиненими в ній оксидами нітрогену. Наявні в літературі дані про фізико-хімічні властивості сумішей, що розшаровуються, обмежені.

(*Pascal & Garnier*, 1919) досліджували взаємну розчинність тетраоксиду динітрогену в безводній нітратній кислоті. (*Lowry & Lemon*, 1936) вивчали систему N_2O_4–H_2O в залежності від складу розчину та температури. Діаграма розчинності представлена на рис. 1.16.

(*Audinos*, 1965), (*Audinos*, 1968) досліджував розшарування сумішей водної нітратної кислоти масовою концентрацією 70–100% і діоксиду нітрогену, а також фазову рівновагу суміші водної нітратної кислоти масовою концентрацією 90–100% і діоксиду нітрогену. У сумішах HNO_3–N_2O_4–H_2O виявляється критична температура розшарування, при якій суміш має загальний склад, що наближається до масової концентрації N_2O_4 68%. Зі зниженням концентрації нітратної кислоти розчинність тетраоксиду динітрогену в потрійній системі різко знижується.

(*Марков*, 1958), (*Марков & Валикова*, 1960) при вивченні залежності окиснювально-відновного потенціалу (ОВП) від складу розчину N_2O_4–HNO_3–H_2O встановили, що ОВП є мірою пружності кисню над даною системою. Дані дослідження, а також результати роботи (*Ильинская & Конторович*, 1960) покладені в основу аналізу розчинів, що містять оксиди нітрогену, нітратну кислоту та воду.

Дослідженню температур кристалізації та кипіння, рівноваг рідина – рідина і рідина – пара, поверхневого натягу розчинів N_2O_4–HNO_3–H_2O присвячені роботи (*Каут, Лендер & Дмитриева*, 1969), (*Каут, Сукачев, Кулагина & др*., 1969), (*Каут & Дмитриева*, 1971). В результаті досліджень було встановлено, що температура кристалізації трикомпонентних розчинів, які містять більше 30% мас. N_2O_4, знижується при збільшенні в них концентрації води. Особливо помітне зниження температур кристалізації спостерігається при масовій концентрації тетраоксиду динітрогену 42–56%. Виявлено, що трикомпонентна система має евтонічні точки. Зі збільшенням вмісту води в системі N_2O_4–HNO_3–H_2O температура евтоніки знижується й евтонічна точка зміщується в бік зменшення масової концентрації тетраоксиду динітрогену. У трикомпонентній системі виявляються також і максимуми температур кристалізації. Зі збільшенням вмісту води максимуми зміщуються в бік менших концентрацій N_2O_4. Величина цього зміщення є такою, що дозволяє стверджувати про утворення гідрату $HNO_3 \cdot H_2O$. Факт утворення гідрату нітратної кислоти, як більш стійкої сполуки, ніж сольват $N_2O_4 \cdot 2HNO_3$, пояснює збільшення парціального тиску оксидів нітрогену з підвищенням вмісту води в розчині (*Караваев & Яровая*, 1967). При гідролізі сольвату $N_2O_4 \cdot 2HNO_3$ збільшується концентрація вільного тетраоксиду динітрогену і, отже, зростає його пружність пари над розчином.

Температура кипіння трикомпонентної системи N_2O_4–HNO_3–H_2O в діапазоні масового вмісту тетраоксиду динітрогену 37–100%, лежить трохи нижче, ніж температура кипіння бінарної системи N_2O_4–HNO_3. В області сумішей, що розшаровуються, різниця в температурах кипіння стає прибли-

зно 0,2°С. Температура кипіння трикомпонентних систем N_2O_4–HNO_3–H_2O, що розшаровуються, є в даному випадку постійною і становить 22,1°С.

В умовах рівноваги рідина – пара трикомпонентної системи N_2O_4–HNO_3–H_2O вміст нітратної кислоти в паровій фазі практично не залежить від зміни її масової концентрації в рідкій фазі в інтервалі 90–99,7% в перерахунку на вибілену HNO_3 і знаходиться на рівні 1,7–1,8% за умови постійного масового співвідношення тетраоксиду динітрогену до сумарного вмісту нітратної кислоти та води. При подальшому зниженні масової концентрації вибіленої HNO_3 до 82% відбувається зменшення масового вмісту нітратної кислоти в паровій фазі до 1,3–1,4%. Дані по фазовій рівновазі рідина – пара системи N_2O_4–HNO_3–H_2O показують, що при підвищенні масового вмісту 98%-вої нітратної кислоти в рідині від 0,3 до 7,8% її масовий вміст в парі збільшується від 0,2 до 1,8%. Над двошаровими розчинами масовий вміст HNO_3 в парі практично не залежить від її масової концентрації в рідкій фазі і становить близько 1,8%.

Поверхневий натяг розчинів N_2O_4–HNO_3–H_2O залежить від складу. З ростом вмісту тетраоксиду динітрогену в розчині поверхневий натяг знижується. Для взаємно-насичених гомогенних розчинів величина поверхневого натягу при постійній температурі знаходиться приблизно на одному рівні і при 20°С становить 28 дин/см. Характер кривих зміни поверхневого натягу в залежності від складу розчину дає підставу судити про наявність процесів абсорбції в поверхневих шарах гомогенних розчинів. У гетерогенній системі N_2O_4–HNO_3–H_2O поверхневі явища обумовлюють швидкість процесу переходу речовини з однієї фази в іншу.

1.8. Рівновага в системі оксиди нітрогену – нітратна кислота – вода

Питанню рівноваги між оксидами нітрогену і водними розчинами нітратної кислоти присвячена ціла низка робіт дослідників (*Chambers; Эпштейн; Перов; Терещенко; Theobald; Куча; Hala; Burdik; Abel; Тихонов; Скворцов; Carberry; Удовенко*). Аналіз всіх цих робіт показує, що майже всі дослідники вивчали рівновагу при не дуже високих парціальних тисках оксидів нітрогену і абсолютно не торкалися вивчення рівноваги в системах, що розшаровуються.

Основна реакція, яка визначає процес кислотоутворення, виражається рівнянням:

$$3NO_2 + H_2O \rightleftarrows 2HNO_3 + NO. \qquad (1.108)$$

Ще (*Burdik & Freed*, 1921) запропонували розглядати константу рівноваги

$$K = \frac{P_{NO} \cdot P_{HNO_3}^2}{P_{NO_2}^3 \cdot P_{H_2O}} \qquad (1.109)$$

цієї реакції, як добуток двох частинних констант:

$$K = K_1 \cdot K_2 , \qquad (1.110)$$

де $K_1 = \frac{P_{NO}}{P_{NO_2}^3}$; $K_2 = \frac{P_{HNO_3}^2}{P_{H_2O}}$.

Величину частинної константи K_2, залежну як від температури, так і від концентрації нітратної кислоти, зазвичай визначають на підставі даних про склад пари над розчинами HNO_3. Частинну константу K_1, яка має виключно важливе значення для практики, оскільки вона визначає парціальний тиск NO та NO_2 над водними розчинами нітратної кислоти та оксидів нітрогену, всі дослідники визначали експериментально. Однак, в роботі (*Удовенко*, 1978) автор показав, що частинна константа K_1 може бути з достатнім ступенем точності знайдена термодинамічним розрахунком.

Значення знайдених констант рівноваги наведені в табл. 1.50–1.52.

Таблиця 1.50

Константи рівноваги реакції взаємодії оксидів з водними розчинами нітратної кислоти (*Burdik & Freed*, 1921)

Масова концентрація HNO_3, %	*lg* K_1			*lg* K_2			*lg* K		
	25°C	50°C	75°C	25°C	50°C	75°C	25°C	50°C	75°C
24,1	5,37	4,20	3,10	–7,77	–6,75	–5,66	–2,40	–2,55	–2,49
33,8	4,36	3,18	2,19	–6,75	–5,65	–4,66	–2,39	–2,47	–2,47
40,2	3,70	2,58	1,63	–5,91	–4,86	–3,97	–2,21	–2,28	–2,35
45,1	3,20	2,10	1,18	–5,52	–4,44	–3,50	–2,30	–2,34	–2,32
49,4	2,75	1,67	0,77	–5,12	–3,93	–3,10	–2,37	–2,26	–2,33
69,9	–0,13	–0,69	–1,12	–2,12	–1,69	–1,27	–	–	–

Таблиця 1.51

Значення констант рівноваги K_1 та K (*Chambers & Sherwood*, 1937)

Температура, °С	Масова концентрація HNO_3,%	$lg\ K_1$	K	Температура, °С	Масова концентрація HNO_3,%	$lg\ K_1$	K
15	54,5	2,85	0,019	25	48,4	3,12	0,016
20	54,5	2,65	0,018	25	58,8	1,97	0,017
25	37,1	4,44	0,017	30	54,6	2,06	0,011
25	40,7	4,00	0,017	35	54,8	1,86	0,010

Таблиця 1.52

Значення констант рівноваги K_1 (*Перов & Торочешников*, 1945)

Масова концентрація HNO_3,%	$lg\ K_1$				
	15°С	10°С	0°С	–10°С	–20°С
35,2	4,905	5,187	5,739	6,406	6,602
40,1	4,250	4,401	5,140	5,450	6,159
45,5	3,695	4,046	4,650	5,301	5,603
50,1	3,258	3,499	4,100	4,751	5,013
55,0	2,650	2,708	3,459	4,159	4,351
59,5	2,152	2,350	2,903	3,707	3,750

(*Тихонов*, 1939) вивчав частинні константи рівноваги K_1 в ширшому інтервалі концентрацій нітратної кислоти. Автором показано, що для нітратної кислоти з масовим вмістом менше 68% значення частинної константи рівноваги K_1 визначається за рівнянням:

$$lg\ K_1 = 21{,}98 - 0{,}1047 \cdot C_{HNO_3} - 0{,}0464 \cdot T\,, \qquad (1.111)$$

де C_{HNO_3} — масова концентрація нітратної кислоти, %;

T — температура, К.

Для нітратної кислоти з масовим вмістом більше 68% частинна константа рівноваги K_1 визначається за рівнянням

$$lgK_1 = -0{,}0414 \cdot T + 13{,}38\,. \qquad (1.112)$$

Це пояснюється тим, що рівноважні концентрації NO над концентрованою HNO_3 малі і загальний тиск визначається майже виключно тиском NO_2.

(*Терещенко, Позин & Панов*, 1968) вивчали рівновагу реакції між оксидами нітрогену і водними розчинами нітратної кислоти в діапазоні парціальних тисків оксидів нітрогену 0,04–0,98 атм, ступеня окиснення NO 6–95%, масової концентрації HNO_3 5–80% та температури 20–70°С. Знайдена авторами залежність частинної константи рівноваги K_1 від температури і масової концентрації нітратної кислоти, яка дорівнювала 0–62%, описується рівнянням:

$$lg\, K_1 = 2{,}188 \cdot 10^7 \cdot T^{-2{,}58} - 4{,}571 \cdot 10^2 \cdot T^{-1{,}424} \cdot C_{HNO_3}, \qquad (1.113)$$

де T — температура, К;

C_{HNO_3} — масова концентрація нітратної кислоти, %.

При виведенні рівняння константу полімеризації NO_2 автори обчислювали за рівнянням Боденштейна (*Bodenstein*, 1922).

З аналізу літературних даних видно, що величина частинної константи рівноваги K_1 у більшості авторів навіть при аналогічних умовах часто не збігається. Так дані (*Burdik & Freed*, 1921) істотно відрізняються від чисельної величини K_1, отриманої (*Chambers & Sherwood*, 1937) при 25°С, але близькі до даних (*Перов & Торочешников*, 1945) при температурі 10°С.

Значення K_1, отримані (*Тихонов*, 1939), збігаються з даними (*Chambers & Sherwood*, 1937) при 20–30°С, але відрізняються від даних (*Burdik & Freed*, 1921).

Різницю в чисельній величині констант рівноваги, отриманих більшістю авторів, можна пояснити відмінністю методів проведення досліджень, а також недосконалістю методів контролю газової фази. (*Burdik & Freed*, 1921), (*Эпштейн*, 1939), (*Терещенко, Панов, & Позин*, 1968), (*Терещенко*, 1971), (*Удовенко*, 1978) при вивченні рівноваги застосовували динамічний метод. Інші дослідники (*Abel, Schmidt & Stein*, 1930), (*Theobald*, 1968), знаходили значення K_1, застосовуючи статичний метод. Газову фазу аналізували також різними методами: хімічним, спектральним, спектрофотометричним. І все ж можна стверджувати, що основним чинником, який викликає неузгодженість в даних, є недосконалість методів аналізу газової фази, оскільки при будь-якій методиці експерименту співвідношення між NO і NO_2 над водними розчинами нітратної кислоти та оксидів нітрогену за умови рівності концентрацій HNO_3 буде однаковим. Найбільш достовірними даними по рівновазі в системі оксиди нітрогену – нітратна кислота – вода можна вважати дані (*Theobald*, 1968) та (*Удовенко*, 1978). Розраховані за експериментальними даними частинні константи рівноваги добре узгоджуються з

константами рівноваги, розрахованими термодинамічно, у всьому діапазоні вивчених авторами концентрацій. Слід зазначити, що розрахунок частинної константи рівноваги K_1, пов'язаний з низкою труднощів, які пояснюються тим, що співвідношення між оксидами нітрогену різного ступеня окиснення та їх димерами N_2O_4 і N_2O_3 не може бути визначено існуючими методами аналізу. У зв'язку з цим вміст тетраоксиду і триоксиду динітрогену визначають на підставі рівнянь для розрахунку константи рівноваги реакції полімеризації NO_2 в N_2O_4 (1.19) і константи рівноваги реакції утворення N_2O_3 (1.91). Величину константи полімеризації NO_2 (1.19) визначають найчастіше за відомим рівнянням (*Bodenstein*, 1922). Константою рівноваги реакції утворення N_2O_3 більшість дослідників нехтували, оскільки вміст N_2O_3 при не дуже високих парціальних тисках NO і NO_2 над розчинами нітратної кислоти та оксидів нітрогену малий і помітної помилки в розрахунки не вносив. Для парціальних тисків оксидів нітрогену понад 0,2 МПа та високих ступенях їх окиснення зневага вмістом триоксиду в газовій фазі, як показано в (*Удовенко*, 1978), призводить до значних помилок у величині частинної константи рівноваги K_1. За даними (*Verhock & Daniels*, 1931) залежність константи рівноваги реакції утворення N_2O_3 від концентрації оксидів нітрогену при різних температурах виражається рівняннями (1.93)–(1.95). На жаль, запропоновані авторами рівняння для розрахунку мають обмежене застосування, тому що вони надаються лише для фіксованих температур 25, 35 і 45°С.

З достатнім ступенем точності константу рівноваги реакції утворення N_2O_3 визначають за термодинамічними даними:

$$lg\, K = \frac{\Delta S_0}{2{,}303R} - \frac{\Delta H_0}{2{,}303RT}. \qquad (1.114)$$

Значення ΔS_0 и ΔH_0 для компонентів реакції приводяться в літературі (*Карапетьянц & Карапетьянц*, 1968).

У табл. 1.53 представлені дані про перетворення оксиду нітрогену (IV) в нітратну кислоту, розраховані через частинну константу рівноваги K_1.

Ступінь перетворення оксиду нітрогену (IV) в нітратну кислоту становить 2/3 відповідно до рівняння реакції кислотоутворення (1.108). З наведених даних випливає, що поглинання оксиду нітрогену (IV) водними розчинами нітратної кислоти відбувається повніше при знижених температурах. Чим нижча концентрація кислоти, тим більший ступінь перетворення оксиду нітрогену (IV) в нітратну кислоту. При масовій концентрації нітратної кислоти вище 65% поглинання оксиду нітрогену (IV) майже припиняється. Незначні кількості NO, що знаходиться в газовій фазі, вже затримують поглинання NO_2.

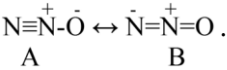
Таблиця 1.53

Ступінь перетворення оксиду нітрогену (IV) в нітратну кислоту при атмосферному тиску

Масова концентрація, HNO_3,%	Температура, °С	lg K_1	Масовий вміст оксиду нітрогену (IV) в газі, %							
			0,1	0,6	1	2	4	6	10	20
			Ступінь перетворення, %							
5	10	8,45	59,8	64,5	65,4	65,7	66,1	66,2	66,3	66,4
	25	7,90	57,1	63,3	64,4	65,3	65,7	65,9	66,2	66,3
	50	6,90	48,8	60,0	61,0	63,7	64,8	65,2	65,6	66,0
	75	5,93	32,6	53,0	56,8	60,2	62,7	63,6	64,6	65,3
20	10	6,50	40,0	57,0	59,2	62,3	63,8	64,5	66,1	66,7
	25	5,75	26,3	51,3	55,0	59,4	62,1	63,1	64,2	65,0
	50	4,64	6,3	34,5	42,1	51,4	56,2	58,6	61,0	63,1
	75	3,55	0,7	13,1	21,7	35,0	44,4	49,0	54,0	58,7
30	10	5,62	24,4	48,4	53,3	57,6	60,8	62,1		
	25	4,75	7,6	43,0	51,6	56,4	58,5	58,8		
	50	3,55	0,7	13,1	21,2	34,6	44,2	48,8		
	75	2,55	–	2,8	5,8	14,0	25,6	32,8		
40	10	4,68	6,1	32,4	39,5	47,6	53,4	56,1		
	25	3,73	1,0	16,3	23,0	35,4	43,5	48,0		
	50	2,60	0,1	2,6	5,6	15,6	26,0	32,0		
	75	1,65	–	0,3	0,8	3,4	9,0	11,4		
50	10	3,55	0,6	9,7	14,3	26,0	35,0	39,4		
	25	2,66	–	2,8	5,0	9,6	20,8	26,6		
	50	1,60	–	0,3	0,7	2,6	7,0	11,6		
	75	0,71	–	–	–	0,4	1,5	3,0		
60	10	2,20	–	0,6	1,1	2,8	5,5	7,8		
	25	1,42	–	–	0,2	1,0	2,6	4,1		
	50	0,55	–	–	–	0,3	0,9	1,6		
	75	–0,25	–	–	–	–	–	0,3		

1.9. Фізико-хімічні властивості оксиду нітрогену (I)

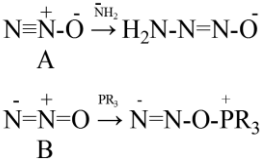
Будову молекули оксиду нітрогену (I) описують резонансними формами A і B (*Леонтьев, Фомичева*, *Проскурнина & др*., 2001):



Припускають, що N-оксидна форма A вносить основний вклад в опис геометричної та електронної структур молекули. Значення повних ефективних зарядів на атомах в формі A такі: $q_N = -0{,}14$; $q_{N(O)} = 0{,}47$; $q_O = -0{,}33$.

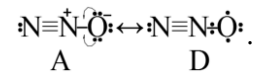
Протилежний розподіл зарядів в резонансних формах A і B допомагає пояснити відносно низький дипольний момент молекули, що дорівнює 0,161 Дб. Зв'язок N–N (1,128 Å) в молекулі оксиду нітрогену (I) значно коротше нормального зв'язку N=N (1,24 Å, MeN=NMe) і лише трохи довше зв'язку N≡N (1,10 Å, N_2). Зв'язок N–O (1,184 Å, N_2O) близький до звичайного подвійного зв'язку N=O (1,21 Å, MeN=O). Таким чином, порядки зв'язків N–N та N–O в молекулі оксиду нітрогену (I) оцінюють як 2,73 і 1,61 відповідно.

Легко помітити, що зображення структури N_2O у вигляді резонансних гібридів A і B формально передбачає наявність амбідентних властивостей, які мають виявлятися у взаємодії оксиду нітрогену (I) як з електрофільними, так і з нуклеофільними агентами



Цвиттер-іонні резонансні форми A і B можуть бути доповнені формою C (1,3-диполь), здатною взяти участь в реакціях циклоприєднання

Некласичне представлення молекули оксиду динітрогену у вигляді бірадикалу D також дозволяє цілком задовільно описати поведінку N_2O в хімічних реакціях:



A D

З позицій методу молекулярних орбіталей мається на увазі, що в результаті одноелектронної делокалізації $2p\pi_x$- та $2p\pi_y$-орбіталей O^- електрони займають π_x і π_y зв'язуючи молекулярні орбіталі з утворенням одноелектронних π_x(NO)- та π_y(NO)-зв'язків і слабких часткових π_x(NN)- та π_y(NN)-зв'язків.

На підставі даних про константи рівноваги декількох десятків газофазних реакцій

$$B_1H^+ + B_2 \leftrightarrow B_2H^+ + B_1.$$

запропонована абсолютна шкала основності для широкого кола сполук від N_2 до третбутіламіну. Відповідно до цієї шкали спорідненість до протону оксиду динітрогену (137,8 ккал/моль) порівняна зі спорідненістю до протону метану (130,2 ккал/моль) і монооксиду вуглецю (141,9 ккал/моль). І хоча дослідники отримали $MeON_2^+$ за реакцією

$$N_2O + MeF \xrightarrow[-80^oC]{SO_2F\cdot SbF_5} MeON_2^+\cdot SbF_6^-,$$

проте вони не виявили гідроксидіазонієвого іону $NNOH^+$ при взаємодії N_2O з суперкислотами. Протоновану форму оксиду динітрогену в газовій фазі виявили методом ІЧ-спектроскопії. Отримані спектральні характеристики не були однозначно віднесені до будь-якого з ізомерів $NNOH^+$ або ^+HNNO. Розрахунки вказують на те, що більш переважне протонування атома оксигену, ніж нітрогену. Однак результати подібних обчислень сильно залежать від обраних методів електронної кореляції.

Оксид нітрогену (I) — безбарвний діамагнітний газ зі слабким приємним запахом і солодкуватим смаком, не горючий, але здатний підтримувати горіння (в N_2O як і в O_2 спалахує тліюча скіпка). Молекула оксиду нітрогену (I) дуже стійка. За відсутності каталізатора при 400–530°С термічне розкладання N_2O незначне (0,22–0,23%)

$$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2.$$

Енергія активації (E_a) цього неадіабатичного спін-забороненого процесу становить близько 59 ккал/моль.

Маючи високу критичну температуру, оксид динітрогену під тиском може існувати у вигляді рідини при кімнатній температурі (50,1 атм при

21°С), і його можна зберігати в сталевих балонах. У лабораторних умовах N_2O зазвичай отримують термічним розкладанням нітрату амонію або реакцією нітрозілсульфату калію з сульфатною кислотою. Фізичні властивості оксиду динітрогену наведені нижче:

Температура плавлення, °С	–90,86
Температура кипіння, °С	–88,48
Критичний тиск, атм	71,7
Критична температура, °С	36,5
Критична густина, г/см^3	0,452
Критичний об'єм, дм^3/моль	0,0973
Густина $N_2O_{(р)}$ при −88,48 °С, г/см^3	1,226
Густина $N_2O_{(г)}$ при 0 °С, мг/см^3	1,997
Ентальпія утворення (ΔH^o_{298}), ккал/моль	19,6
Вільна енергія утворення (ΔG^o_{298}), ккал/моль	24,6
Ентропія (S^o_{298}), кал/(моль·К)	52,52
Теплоємність (C^o_{p298}), кал/(моль·К)	9,19

При температурі −89,5°С оксид динітрогену скраплюється в безбарвну рухливу рідину, яка твердне при −102,3°С, утворюючи безбарвні кристали або снігоподібну масу. N_2O є постійною складовою частиною повітря ($5\cdot10^{-5}$%). З водою хімічно не взаємодіє, але добре в ній розчиняється. Залежність розчинності оксиду динітрогену в воді від температури представлена нижче (*Миниович*, 1961).

Температура, °С	0	5	10	15	20	25
м^3 N_2O в м^3 H_2O	1,2469	1,0480	0,8898	0,7377	0,6294	0,5443

Оксид динітрогену також добре розчиняється у водних розчинах сульфатної кислоти. Залежність розчинності N_2O від концентрації H_2SO_4 має такі значення:

Масова концентрація H_2SO_4, %	34	78	88
м^3 N_2O в м^3 H_2SO_4	0,330	0,391	0,660

В 1 м^3 етилового спирту при 0°С розчиняється 4,2 м^3 N_2O.

Гомогенне термічне розкладання оксиду динітрогену відноситься до числа найбільш вивчених хімічних реакцій. Даний процес часто вибирають в якості моделі для перевірки нових теорій та експериментальних систем, а також широко використовують для отримання атомарного оксигену.

Виділяють такі найбільш важливі елементарні стадії, що призводять до розкладання N_2O:

$$N_2O + M \rightarrow N_2 + O + M, \quad (1.115)$$
$$N_2O + O \rightarrow N_2 + O_2, \quad (1.116)$$
$$N_2O + O \rightarrow NO + NO, \quad (1.117)$$
$$N_2O + H \rightarrow N_2 + \dot{O}H, \quad (1.118)$$
$$N_2O + \dot{O}H \rightarrow N_2 + H\dot{O}_2. \quad (1.119)$$

З наведених вище рівнянь видно, що розкладання оксиду динітрогену може відбуватися як внаслідок зіткнень з третьої частинкою М (реакція (1.115)), так і в результаті вторинних реакцій з атомом оксигену (реакція (1.116)) або радикальними частинками (реакції (1.117)–(1.119)). Природа частинки М, а також характер і концентрації радикальних частинок істотно впливають на перебіг цього процесу.

Кінетику розкладання оксиду динітрогену вивчали в присутності аргону або азоту при температурах 850–1300°С. Між тим в промислових установках по денітрифікації газових викидів і в теплових електростанціях, що є важливими антропогенними джерелами надходження N_2O в атмосферу, утворення оксиду динітрогену відбувається при помірно високих температурах (600–900°С) та в складних за складом газових сумішах. Необхідність розуміння кінетики цих процесів зумовила проведення робіт з термічного розкладання N_2O при температурах 600–900°С в присутності CO_2, пари H_2O, H_2, CH_4, O_2 та інших газів.

Пошук нових альтернативних окисників та необхідність виконання природоохоронних заходів, спрямованих на скорочення промислових викидів оксиду динітрогену в атмосферу, стимулюють розробку ефективних процесів каталітичного розкладання N_2O. Перш за все ці процеси розробляють великі виробники адипінової кислоти. Так фірми BASF, Bayer, DuPont та Asahi застосовують каталітичні системи для розкладання оксиду динітрогену в газових викидах, а компанія Solutia повертає N_2O в технологічний цикл, використовуючи його як окисник в процесі прямого отримання фенолу з бензолу.

В даний час зібрано та проаналізовано дані по розкладанню оксиду динітрогену на різних гетерогенних каталізаторах (табл. 1.54).

У процесі досліджень було відкрито явище ізотермічної осциляції концентрацій N_2O, N_2 та O_2 при розкладанні оксиду динітрогену на цеолітному каталізаторі Cu–ZSM-5, і запропонований механізм, згідно з яким хвилеподібна зміна концентрацій компонентів відбувається внаслідок циклічного окиснення-відновлення активних центрів міді (I), відповідальних за розкладання N_2O. Явище осциляції оксиду динітрогену спостерігали також на каталізаторах Rh/ZrO_2 та Fe–ZSM-5.

Таблиця 1.54

Каталітичні системи розкладання N_2O

Каталізатор	Носій
Каталізатори, закріплені на інертних носіях	
Cu, Co, Ni, K, Mg, Mn, Ba	C
Rh, Ru	ZrO_2
CuO, Ru, RuO_2	Al_2O_3
Cu	C, Al_2O_3, SiO_2, ZSM-5
Rh	USY, NaY, Al_2O_3, ZrO_2, CeO_2, FSM-16, La_2O_3
CuO, CoO, Fe_2O_3	SiO_2, MgO, CaO
Цеолітні каталізатори	
[Fe], [Al]–ZSM-22	
Ca, Cu, Fe–ZSM-5	
Оксидні каталізатори	
CaO, MgO	
Екс-гідротальміти	
Mg, Co, Ti, Al, La, Rh	
Шпінелі	
(Mg, Co_{t-x})Co_2O_4	

Продуктами фоторозкладання оксиду динітрогену є N_2, O_2, NO та NO_2. Первинні процеси (1.120) і (1.121), заборонені по спину, які протікають під дією світла ($\lambda \approx 250$ та 200 нм відповідно), є зручними способами отримання атомарного оксигену при проведенні експериментів з вивчення кінетики різних реакцій в газовій фазі:

$$N_2O \xrightarrow{h\nu} N_2 + O(^3P), \qquad (1.120)$$

$$N_2O \xrightarrow{h\nu} N_2 + O(^1D). \qquad (1.121)$$

Для максимально повного опису фотолізу N_2O багато уваги приділяють вивченню електронних, коливальних та обертальних станів обох фотофрагментів N_2 і O. Виявляють також інтерес і до фотохімічних реакцій оксиду динітрогену в атмосфері, тому що фотолітичне розкладання N_2O є ключовим процесом в перетвореннях оксиду динітрогену в стратосфері.

Фотокаталіз — напрямок фотохімії, що дуже бурхливо розвивається в даний час та може бути успішно використаний для розкладання оксиду динітрогену. Під дією УФ-випромінювання ($\lambda < 300$ нм) при кімнатній температурі фотодеградація N_2O легко протікає на поверхнях ZnO, TiO_2, Pt/TiO_2,

Cu–ZSM-5. Високу каталітичну активність проявили сполуки Cu(I), нанесені на інертні носії Ag, Cu/TiO_2, іони різних перехідних металів в цеолітних матрицях. На підставі даних ІЧ- та УФ-спектроскопії показано, що при взаємодії N_2O з системою Ag^+–ZSM-5 утворюється комплекс Ag^+–N_2O, в результаті фотоактивації якого відбувається розкладання оксиду динітрогену на N_2 та O_2.

Явище фотодисоціації оксиду динітрогену на гетерогенних каталізаторах може виявитися вельми корисним не тільки в процесах денітрифікації, але і в реакціях окиснення або деструкції органічних сполук. В якості приклада може служити фотокаталітична деградація саліцилової кислоти в насичених оксидом динітрогену водних розчинах в присутності ZnO або ZnO/TiO_2.

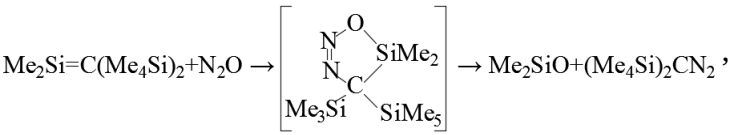
В якості критерію можливості здійснення тієї чи іншої реакції можна використовувати зміну енергії Гіббса або вільної енергії утворення (ΔG^o_{298}). При негативних значеннях ΔG^o_{298} (ккал/моль) реакція можлива і спливає самовільно. В інтервалі 0–10 ккал/моль здійснення реакції сумнівне і необхідні подальші дослідження, а при значеннях $\Delta G^o_{298} > 10$ ккал/моль реакція неможлива, проте можуть допомогти спеціальні умови її проведення.

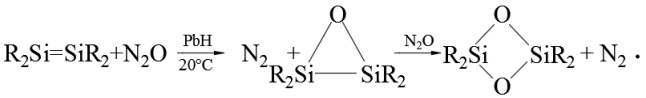
В табл. 1.55–1.58 представлені термохімічні дані для гіпотетичних та реалізованих на практиці реакцій оксиду динітрогену з реагентами X або HX, розраховані як різниця сумарної зміни ентальпії (ΔH^o_{298}) та енергії Гіббса (ΔG^o_{298}) утворення кінцевих та вихідних сполук.

$$X + N_2O(г) \rightarrow XO + N_2(г),$$
$$2XH + 3N_2O(г) \rightarrow 2XO + 3N_2(г) + H_2O(г) \quad .$$

Аналіз отриманих даних вказує на те, що потенційно оксид динітрогену є потужним окисником, проте в силу кінетичних причин він вельми інертний. У м'яких умовах N_2O реагує лише з високореакційноздатними речовинами, такими як борати, сіліетени або дисілени.

$$BEt_3 + N_2O \xrightarrow[-15^oC]{C_6H_{14}} N_2 + (Et_2B)_2O + C_2H_4 + H_2O,$$





$$R_2Si{=}SiR_2{+}N_2O \xrightarrow[20^oC]{PbH} N_2 + \underset{R_2Si\text{—}SiR_2}{\overset{O}{\triangle}} \xrightarrow{N_2O} R_2Si\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}SiR_2 + N_2 \,.$$

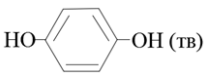
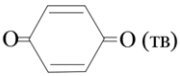
Таблиця 1.55

Зміни ентальпії та енергії Гіббса реакцій оксиду динітрогену з неорганічними сполуками

Субстрат (X або HX)	Продукт реакції (XO)	ΔH^o_{298}, ккал/моль	ΔG^o_{298}, ккал/моль
PCl_3(г)	$POCl_3$(г)	–88	–87
CO(г)	CO_2(г)	–89	–86
SO_2(г)	SO_3(г)	–43	–42
NH_3(г)	NH_2OH(г)	–34	–
NH_3(г)	N_2(г)	–210	–230
H_2O(г)	H_2O_2(г)	6	5
H_2(г)	H_2O(г)	–77	–80
Cu(тв)	CuO(тв)	–57	–55

Таблиця 1.56

Зміни ентальпії та енергії Гіббса реакцій оксиду динітрогену з деякими класами органічних сполук

Субстрат (X)	Продукт реакції (XO)	ΔH^o_{298}, ккал/моль	ΔG^o_{298}, ккал/моль
PhSH(р)	PhSOPh(р)	–57	–
Me_2S(г)	Me_2SO(р)	–58	–50
Me_2SO(р)	Me_2SO_2(тв)	–80	–73
MeNC(г)	MeNCO(р)	–77	–
PhN=NPh(тв)	PhN(O)=NPh(тв)	–42	–
		–35	–47

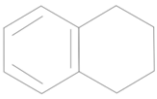
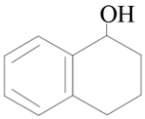
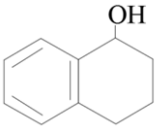
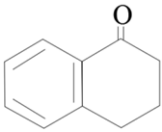
Таблиця 1.57

Зміни ентальпії та енергії Гіббса в деяких реакціях за участі оксиду динітрогену

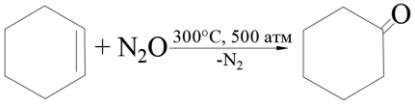
Тип реакції	ΔH^o_{298}, ккал/моль	ΔG^o_{298}, ккал/моль
$4Na(тв)+3N_2O(г)+NH_3(г)\rightarrow NaN_3(тв)+3NaOH(тв)+2N_2(г)$	–349	–322
$2NaNH_2(тв)+N_2O(г)\rightarrow NaN_3(тв)+NaOH(тв)+NH_3(г)$	–71	–70
$C_6H_{11}NH_2(г)+N_2O(г)\rightarrow C_6H_{11}N_3(р)+H_2O(р)$	–27	–
$2NH_3(тв)+N_2O(г)\rightarrow NH_4N_3(тв)+H_2O(р)$	–38	–8
$2Na_2O(тв)+N_2O(г)+NH_3(г)\rightarrow NaN_3(тв)+3NaOH(тв)$	–112	–

Таблиця 1.58

Зміни ентальпії та енергії Гіббса реакцій оксиду динітрогену з деякими аліфатичними та ароматичними вуглеводнями

Субстрат (X)	Продукт реакції (XO)	ΔH^o_{298}, ккал/моль	ΔG^o_{298}, ккал/моль
CH_4(г)	HCOH(г)	–50	–51
MeOH(г)	MeO_2H(г)	–57	–68
HCOH(г)	HCO_2H(г)	–82	–81
n-C_3H_8(г)	MeCH(OH)Me(г)	–61	–61
MeCH(OH)Me(г)	$Me_2C(O)$(г)	–63	–74
Me_3CH(г)	Me_3COH(р)	–73	–64
Me_3COH(р)	Me_3COOH(р)	–4	–
$H_2C=CH_2$(г)	(г)	–47	–54
$H_2C=CHMe$(г)	$H_2C=CHCH_2OH$(г)	–56	–57
$H_2C=CHCH_2OH$(г)	$H_2C=CHCHO$(г)	–64	–73
$H_2C=CHCHO$(г)	$H_2C=CHCO_2H$(г)	–82	–82
PhH(г)	PhOH(р)	–62	–64
PhMe(р)	$PhCH_2OH$(р)	–61	–59
$PhCH_2OH$(р)	PhCHO(р)	–76	–
PhCHO(р)	$PhCO_2H$(тв)	–94	–
$PhCO_2H$(тв)	$PhCO_3H$(тв)	–15	–
PhEt(р)	PhCOMe(р)	–128	–137
 (р)	 (р)	–82	–
 (р)	 (р)	–59	–

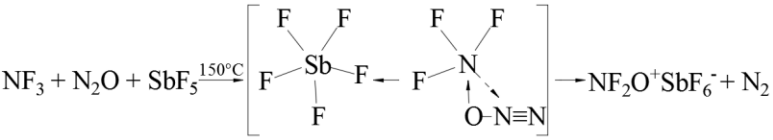
За відсутності каталізатора N_2O не реагує з алканами, аренами, амінами, естерами та аліфатичними спиртами навіть при 200–300°С та 100–500 атм. Алкени та алкіни в цих умовах утворюють переважно карбонільні сполуки



.

Взаємодія оксиду динітрогену з розчином триетілфосфіта або циклогексілізоціаніду в бензолі (20 атм, 130°С) призводить відповідно до триетілфосфату (80%) або циклогексілізоцианату (20%). Низка оксидів третичних фосфінів була отримана з кількісним виходом при використанні N_2O в надкритичному стані (100–140 атм, 60–100°С).

При взаємодії N_2O з трифторидом нітрогену в присутності надлишку SbF_5 утворюється $NF_2O^+Sb_2F_6^-$, вакуумний піроліз якого приводить до NF_3O. До недавнього часу не існувало способу отримання NF_3O за допомогою прямого хімічного оксопереносу від О-донора до NF_3.



.

Окиснення водних розчинів спиртів, амінів та етерів оксидом динітрогену в присутності Pt- та Pd-черні протікає за радикальним механізмом. Вважають, що в результаті відновлювального розкладання адсорбованого на платині N_2O утворюється N_2 та радикали $Pt(\dot{O}H)$, які і є сильними електрофільними окисниками.

$$Me_2CHOH + Pt(\dot{O}H) \rightarrow Me_2\dot{C}OH + H_2O + Pt,$$
$$Pt(N_2O) + Me_2\dot{C}OH \rightarrow N_2 + Me_2CO + Pt(\dot{O}H).$$

В цілому, в більшості випадків для участі N_2O як оксодонора в реакціях окиснення необхідною умовою є його активація.

Однією з найбільш важливих реакцій N_2O з нуклеофільними реагентами є взаємодія з розплавами амідів лужних та лужноземельних металів, в результаті чого утворюються відповідні азиди. Будучи відносно стабільним,

NaN_3 служить вихідною речовиною для отримання інших азидів, і ця реакція лежить в основі промислового виробництва NaN_3

$$2NaNH_2 + N_2O \rightarrow NaN_3 + NaOH + NH_3.$$

Азид натрію утворюється також при взаємодії N_2O з Na в рідкому аміаку

$$4Na + 3N_2O + NH_3 \rightarrow NaN_3 + 3NaOH + 2N_2$$

або з оксидом натрію

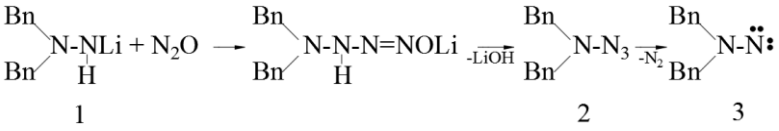
$$2Na_2O + N_2O + NH_3 \xrightarrow{110-190^oC} NaN_3 + 3NaOH.$$

Реакція N_2O з аміаком над каталізатором $Ni–Al_2O_3$ призводить до азиду амонію

$$2NaH_3 + N_2O \xrightarrow{Ni\text{-}Al_2O_3} NH_4N_3 + H_2O.$$

Здійснений діазоперенос від молекули N_2O до аніонів різних анілінів (2–5 атм, 20°C) і були виділені відповідні арілазиди (10–35%).

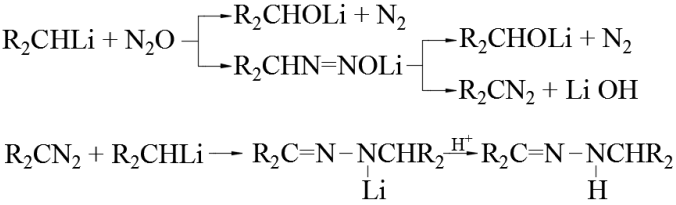
Взаємодія N_2O з монолітієвим похідним 1,1-дибензилгідразина (1) здійснюється послідовно через утворення N-азидаміну (2) і потім N-нітрена (3).



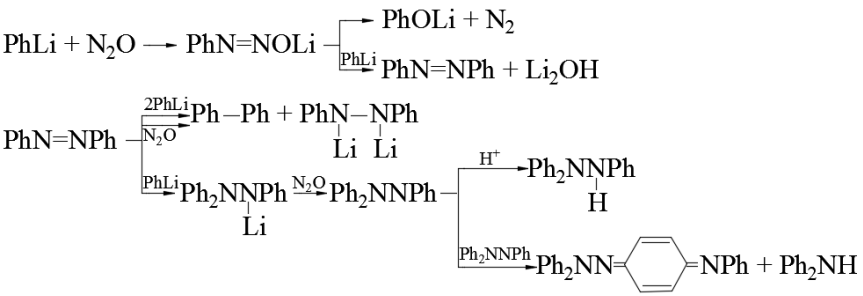
В якості основних продуктів в цій реакції були ідентифіковані 1,2-дифенілетан (12%) та N,N-дибензилбензальгідразон (11%).

При взаємодії N_2O з фосфорним імідом $Ph_3P^+CH_2^-$ або з MeLi було зафіксовано утворення діазометану (25 та 75% відповідно). Слід зазначити, що за рідкісним винятком взаємодія оксиду динітрогену з аніонами літійорганічних сполук в силу його амбідентного характеру призводить до утворення суміші N- та O-продуктів. Крім того, не можна виключати можливість прямого окиснення металорганічних сполук оксидом динітрогену. В результаті дослідження взаємодії N_2O з різними літійорганічними сполуками були запропоновані два шляхи реакцій.

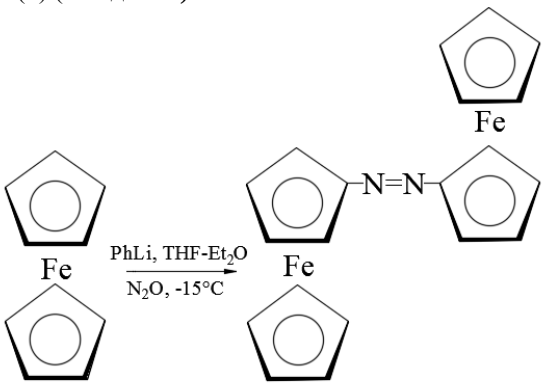
Шлях *a*



Шлях *b*



Єдиним прикладом успішного, з синтетичної точки зору, застосування реакції діазопереносу за участю оксиду динітрогену став метод отримання діазоферроцена (4) (вихід 25%)



4

Цей спосіб був використаний для отримання N=N-зв'язаних олігомерів ферроцена.

Реактиви Гриньяра, на відміну від літійорганічних сполук, не взаємодіють з оксидом динітрогену. Однак показано, що в присутності CuCl (10% мол.) в реакції PhMeBr та N_2O утворюються невеликі кількості PhN=NPh (2%) і Ph_2NH (1%). Кальційорганічні аналоги реактивів Гриньяра, наприклад, PhCaI, реагують з N_2O з утворенням азобензолу (8%), біфенілу (10%) та слідів бензидину, фенолу, гідрозобензолу.

Були вивчені можливості цієї реакції як нового способу формування зв'язків C–N. Виявилося, що вихід та співвідношення продуктів сильно залежить від розчинника і від типу заміщення в бензольному кільці. Максимальний вихід азобензолу (60%) був досягнутий в диметоксиетані, проте значні кількості побічного біфенілу знижують синтетичну цінність цієї реакції. В реакції N_2O з Ph_2Ca як основний продукт (10%) був виділений азобензол. Це свідчить про те, що PhN=NPh може утворитися в результаті прямого введення N_2O по зв'язку R–M–R, а не тільки при взаємодії оксиду динітрогену R–N=N–OM з другою молекулою R–M.

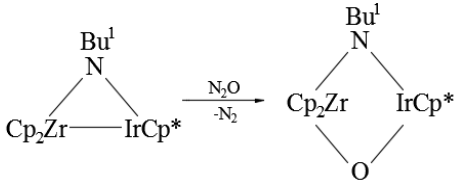
У реакціях з металокомплексними сполуками оксид динітрогену може виступати в якості оксодонора. За допомогою N_2O синтезована ціла низка оксометалоценів з термінальними або мостіковими атомами оксигену, таких як оксоциклопентадієнильні похідні титану, хрому, ванадію. Взаємодія низьковалентних циклопентадієнильних похідних перехідних металів з N_2O призводить до оксометалоценів, в яких центральний атом металу знаходиться в проміжному ступені окиснення, в той час як з O_2 утворюються оксокластери з металом у високому ступені окиснення. Так, окиснення дициклопентадієнилхрому киснем і оксидом динітрогену призводить до двох різних оксопохідних (5) та (6).

$$2(\eta\text{-}C_5Me_5)_2Cr + 2O_2 \rightarrow [(\eta\text{-}\ C_5Me_5)Cr(O)(\mu\text{-}O)]_2 + (C_5Me_5)_2 \quad 5$$

$$4(\eta\text{-}C_5Me_5)_2Cr + 4N_2O \rightarrow [(\eta\text{-}\ C_5Me_5)Cr(\mu_2\text{-}O)]_4 + 4N_2 + 2(C_5Me_5)_2 \quad 6$$

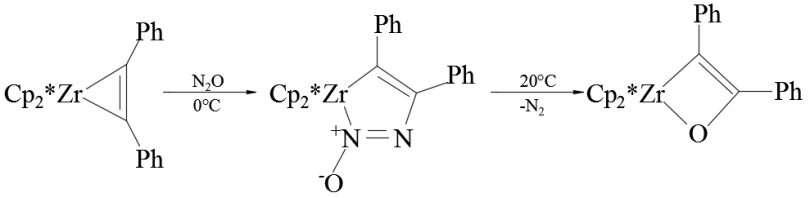
Пояснити цей факт тільки на підставі термодинамічних причин (енергія зв'язку N–O (D^o_{298}) в N_2O становить ~40 ккал/моль, а енергія зв'язку O=O в молекулі O_2 — 119 ккал/моль) не можна. Різниця в будові оксометалоценів має визначатися механізмами реакцій, які через їхню складність до кінця не з'ясовані. У разі металоценів титану та ванадію взаємодія з оксидом динітрогену йде через утворення мономерів $[(\eta\text{-}C_5Me_5)_2M(O)]$ (M=Ti, V), розкладання яких призводить до оксокластерів $[(\eta\text{-}C_5Me_5)M_4(\mu\text{-}O)_6]$. В даний час при отриманні різних термінальних (мостікових) оксометалокомплексів поряд з традиційними оксодонорами (PyO, OPPh, MeSO або O_2) використовують оксид динітрогену.

Циклопентадієнильні похідні урану, самарію, цирконію, гафнію також реагують з N_2O з утворенням оксосполук. Зовсім недавно був отриманий гетеробіядерний цирконій-іридієвий оксокомплекс (7).



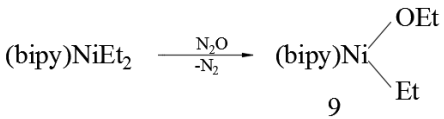
$Cp=C_5H_5$; $Cp^*=Me_5C_5$ 7

Взаємодія N_2O з металокомплексами може також супроводжуватися його введенням по зв'язку (Ln)M–R. Кінцевим продуктом подібних реакцій є сполуки типу (Ln)MOR. Однак в разі титано- і цирконоценових систем вдалося виділити і охарактеризувати проміжні комплекси (8), що містять молекулу оксиду динітрогену.



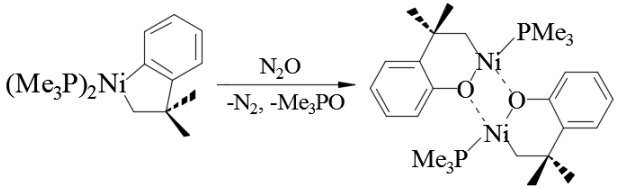
8

Сполуки нікелю реагують з N_2O з утворенням стійких алкіл(арил) оксокомплексів (9) та (10).



9

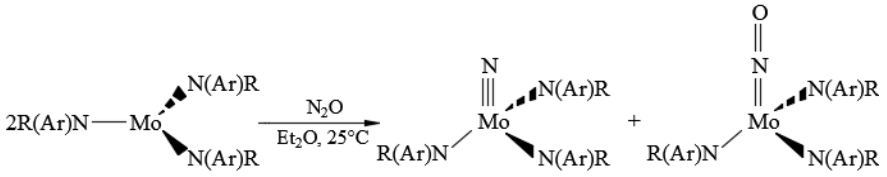
де bipy — 2,2'-біпиридил



11 10

Вважають, що в разі нікелевого комплексу (11) реакція спливає через інтермедіати, подібні цирконієвим комплексам (8).

Взаємодія оксиду динітрогену з деякими металокомплексами носить іноді винятковий характер. Так, комплекс молібдену (12) залишається поки єдиним відомим металокомплексом, здатним розщеплювати зв'язок N–N в молекулі N_2O.

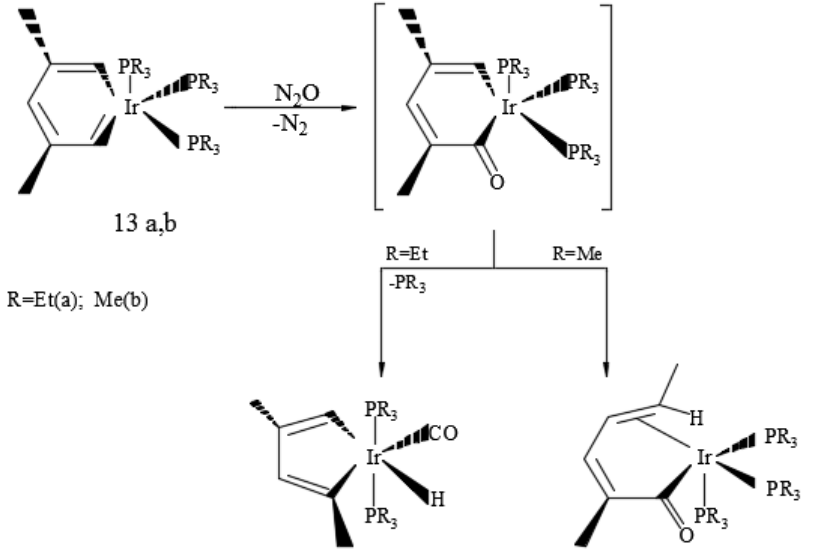


12

R=C(CD$_3$)$_2$Me; Ar=C$_6$H$_3$Me$_{2\text{-}3,5}$

На підставі розрахунків припущено, що реакція цього комплексу з N_2O та N_2 відбувається за різними механізмами: бімолекулярним для оксиду динітрогену і мономолекулярним для N_2.

Два різних комплекси виходять при взаємодії іридійбензолів (13a, b), що відрізняються замісниками при фосфінових лігандах.



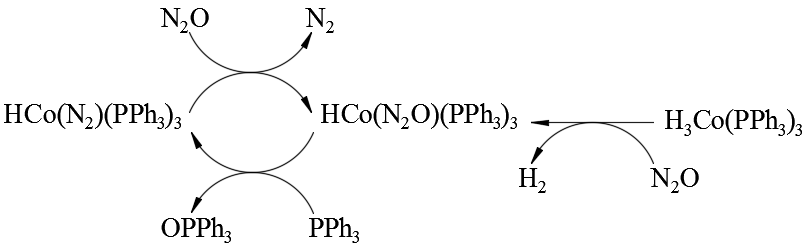
Було виявлено, що комплекс $[Cr(OCP)Li_2(THF)_4]$ (OCP — октаалкілкаликс[4]піррол) в залежності від розчинника дає два різних оксигенвмісних продукти в реакції з N_2O.

Висока енергія активації процесу розкладання N_2O (E_a = 59 ккал/моль)

$$N_2O_{(г)} \rightarrow N_{2(г)} + O_{(г)}(^1D),\ \Delta H^o_{298} = 85 \text{ ккал/моль},$$
$$N_2O_{(г)} \rightarrow N_{2(г)} + O_{(г)}(^3P),\ \Delta H^o_{298} = 40 \text{ ккал/моль},$$

мабуть, єдине, що стримує широке застосування оксиду динітрогену як оксодонора. Потужний, дешевий, легко відокремлюється зі сфери реакції і не вносить в неї сторонніх домішок, N_2O міг би стати цінним окиснюючими реагентом. Підбір відповідного каталізатора розкладання N_2O здається найбільш перспективним способом вирішення цієї проблеми. Явище оксопереноса від реагенту до субстрату за сприяння металокомплексних каталізаторів використовують при проведенні найрізноманітніших реакцій. Найбільш поширеними оксодонорамі є ацил(алкіл)пероксиди, молекулярний кисень, N-оксиди амінів, пероксид водню, арилйодозосполуки. Траплялися також спроби використовувати оксид динітрогену, але відчутних успіхів в цьому напрямку поки досягнуто не було. Як правило, елімінування атома O з N_2O призводить або до оксопохідних комплексів, нездатних в силу різних причин брати участь в каталітичному циклі, або до окиснення лігандів, що входять в координаційну сферу металу.

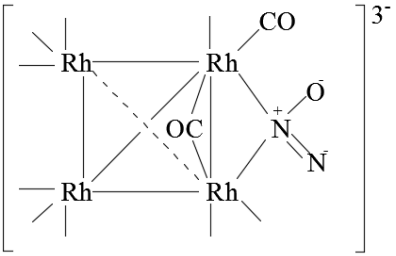
Запропонована реакційна схема при використанні N_2O в каталітичному циклі окиснення PPh_3 до Ph_3PO в присутності $HCo(N_2)(PPh_3)_3$:



Окиснення карбону монооксиду каталізують карбонільні комплекси Rh, Ru, Cs, Fe.

$$N_2O + CO \xrightarrow{kat} N_2 + CO_2$$

В системах [Rh]–CO–N_2O та [Fe]–CO–N_2O реакції йдуть за різними механізмами. У разі родієвого комплексу каталітичний цикл включає одноелектронне перенесення від $[Rh(CO)]^-$ до N_2O з утворенням N_2O^-, його захват аніоном $[Rh_4(CO)_{11}]^{2-}$ та подальше елімінування N_2 та CO_2 (показаний фрагмент А, утвореного при цьому кластера (14))



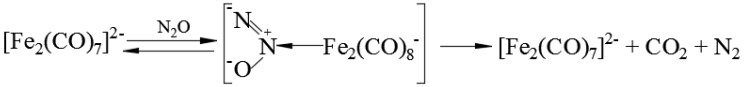
A

$$[Rh(CO)_4] + N_2O \leftrightarrow [Rh(CO)_4]^+ + N_2O^-$$

$$[Rh_4(CO)_{11}]^{2-} + N_2O^- \rightarrow [Rh_4(CO)_{11}(N_2O)]^{3-} \rightarrow [Rh_4(CO)_{10}]^{3-} + N_2 + CO_2.$$

14

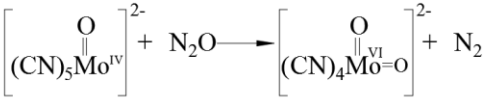
У присутності карбонилів заліза здійснюється нуклеофільна атака N_2O на реакційноздатні інтермедіати з утворенням проміжного аддукта (15)



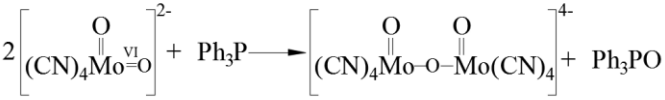
15

Слід зазначити, що в наведених прикладах субстратами для реакцій окиснення за участю N_2O є молекули, які входять до складу комплексів, здатні регенерувати ці комплекси в ході каталітичного циклу. Такі реакції не носять універсального характеру, що знижує їх практичну цінність. Описано також окиснення оксидом динітрогену CO та PR_3, що входять до складу металокомплексів, поза каталітичного циклу. Взаємодія N_2O з циклопентадієнильними комплексами кобальту при температурі 130°C призводить до їх руйнування і утворення відповідних фуранів та бут-2-ен-1,4-діон.

Оксоперенос від молекули N_2O до трифенілфосфіну в присутності $[(CN)_5Mo(O)](PPh_4)$ відбувається через утворення $[(CN)_4Mo(O)_2]^{2-}$ (16), який відповідно і є окисником.



16



16 17

Однак взаємодія діоксокомплекса (16) з субстратом призводить до структур (17), які не здатні брати участь у подальшій реакції, і її не можна здійснити в каталітичному варіанті. Було також виконано окиснення PPh_3 оксидом динітрогену в автоклаві при 80°С в присутності фталоціанінових комплексів алюмінію та міді.

На цих прикладах лише позначена можливість використання N_2O як оксодонора в реакціях, що каталізуються металокомплексами. Однак в останні роки стали використовувати N_2O в каталітичних циклах. Так було показано, що комплекс Ru(II)(TMP)$(THF)_2$ (TMP — тетрамезитилпорфірин) в м'яких умовах реагує з оксидом динітрогену. Взаємодія утвореного комплексу — транс-Ru(IV)$(O)_2$(TMP) — зі стиролом дає в кінцевому підсумку вихідний комплекс Ru(II) і оксиран, замикаючи каталітичний цикл. Вивчена можливість активації N_2O деякими низьковалентними комплексами перехідних металів. Використовуючи в якості модельної реакції окиснення PPh_3, як передкаталізаторов ацетілацетонати відповідних металів, знайдено, що сполуки кобальту і нікелю проявляють високу активність. Реакцію проводили в присутності 20% мол. ацетілацетонату металу, 40% мол. діізобутилалюмінійгідриду і при атмосферному тиску N_2O.

$$Ph_3P \xrightarrow[N_2O,\ 20^0\,C,\ PhMe]{M(acac)_n\ Bu_2AlH} Ph_3PO\ .$$

$M(acac)_n$	$Co(acac)_2$	$Ru(acac)_3$	$Fe(acac)_3$	$Pd(acac)_2$	$Ni(acac)_2$
Вихід Ph_3PO, %	98	43	18	0	89

Відновлення оксиду динітрогену, здійснюване мідьвмісним ферментом — N_2O-редуктазою — є одним з етапів процесу мікробіологічної денітрифікації

$$NO^{3-} \rightarrow NO^{2-} \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2,$$

який, в свою чергу, разом з фіксацією нітрогену і процесом нітрифікації утворює глобальний біогеохімічний цикл нітрогену в природі. У той же час оксид динітрогену може служити субстратом як для природних нітрогеназ, так і для синтетичних протонних нітрогенфіксуючих систем:

$$N_2O + 2\bar{e} + 2H^+ \rightarrow N_2 + H_2O.$$

Оксид динітрогену реагує і з апротонними синтетичними нітрогенфіксуючими композиціями:

$$Li - Me_3SiCl - MCl_n + N_2O \xrightarrow[-LiCl]{THF,\ 20^0\,C,\ 24\ год} \left[M - N\left(SiMe_3\right)_n\right] + \left(Me_3Si\right)_3 N + Me_3SiOSiMe_3$$

M = Gr, Fe, Co, Ti

З оксидом динітрогену взаємодіють і деякі інші металвмісні ферменти (CO-дегідрогеназа або метоніносинтетаза).

Водні розчини сильних неорганічних відновників, таких як $CrCl_2$, також здатні відновлювати N_2O, хоча таке відновлення відбувається дуже повільно. Константа швидкості цієї реакції зростає більш ніж в 10^8 разів, якщо оксид динітрогену знаходиться в якості ліганда в складі комплексу $[Ru(NH_3)_5(N_2O)]^{2+}$. Цей комплекс, виділений в індивідуальному стані у вигляді солей з PF_6^- або BF_4^-, до теперішнього часу залишається єдиним стабільним металокомплексом, що містить в якості ліганда N_2O. Молекула оксиду динітрогену координована в ньому зв'язком Ru–NNO.

В водних розчинах відновлення N_2O боргідридом калію каталізують комплекси кобальту — $Co(bipy)_3(ClO_4)_3$, $Co(DMG)_2PyCl$ (DMG — диметілгліоксим) — та вітамін B_{12}.

$$Co(I) + N_2O \rightarrow Co(II) + N_2.$$

Вітамін B_{12} за відсутності відновника окиснюється N_2O за схемою:

$$Cob(I)alamin + N_2O + H_2O \rightarrow Cob(III)alamin + N_2 + 2OH^-$$

$$Cob(I)alamin + Cob(III)alamin \rightarrow 2Cob(II)alamin.$$

Відкриття даної реакції, що протікає як in vitro, так і in vivo, мало важливе значення для анестезіології та гематології.

Тетрааза[14]аннуленові сполуки Ni(I) та Cu(I) також виявилися здатними до двоелектронного відновлення оксиду динітрогену. Комплекс Ni(II)Ann (Ann — тетрааза[14]аннулен) згодом був використаний в якості

каталізатора в процесі електрохімічного відновлення N_2O і показав високу ефективність та хімічну стабільність.

Відновлення N_2O у водних розчинах є термодинамічно вигідним процесом, однак через кінетичні причини реакція за відсутності каталізатора протікає в більшості випадків вкрай повільно.

В даний час електрохімічні процеси з успіхом використовують як для синтезу найрізноманітніших сполук, так і в природоохоронних технологічних циклах. Відомо, що поряд з фреонами оксид динітрогену грає основну роль в руйнуванні стратосферного озону, тому роблять значні зусилля для скорочення його надходження в атмосферу. Для нейтралізації оксидів нітрогену використовують високотемпературні каталітичні процеси. У разі оксиду динітрогену електрохімічне відновлення має низку переваг перед термічною деструкцією, оскільки не супроводжується утворенням побічних продуктів NO_x. Відновлення N_2O до молекулярного азоту є термодинамічно вигідним.

$$N_2O + 2\bar{e} + 2H^+ \rightarrow N_2 + H_2O, \quad E^o = +1{,}77 \text{ В}.$$

Кінетика процесу електрохімічного відновлення на платинових електродах в лужних і кислотних розчинах досліджена методом циклічної вольтамперометрії. Запропонована модель, згідно з якою ключову роль у відновленні N_2O відіграє адсорбований гідроген:

$$N_2O_{(ад)} + H_{(ад)} \rightarrow N_{2(г)} + OH_{(ад)}.$$

Лімітуючою стадією в цьому процесі є розкладання адсорбованого оксиду динітрогену:

$$Pt–N_2O_{(ад)} \rightarrow Pt–O + N_{2(г)}.$$

Стадія подальшого відновлення на електроді, навпаки, протікає дуже швидко:

$$Pt–O + 2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow Pt + H_2O_{(ад)}.$$

Електрохімічне відновлення N_2O досліджено на інших металевих, а також на напівпровідникових оксидних електродах. Висока ефективність за струмом спостерігалася при використанні Au, Pd, Cu, Ag, ZnO, In_2O_3.

В якості каталізаторів електрохімічного відновлення оксиду динітрогену можуть бути використані тетрааза[14]аннуленові комплекси нікелю, кобальтові порфірини, міоглобін, залізомолібденові комплекси, закріплені на графітових електродах.

Видається перспективною можливість здійснювати катодну деструкцію оксидів нітрогену в умовах газового електрода. В якості катода використовують як платинові електроди, так і електроди, виготовлені з інших металів. У всіх випадках відновлення N_2O в N_2 протікає гладко, без утворення побічних продуктів. Крім того, паливні елементи N_2O–H_2 (1М КОН) можуть бути використані в якості хімічних джерел струму.

Каталітичне відновлення N_2O атомарним воднем було успішно здійснене в особливому електрохімічному реакторі мембранного типу. Відновлення оксиду динітрогену монооксидом вуглецю реалізоване також в електролітичній комірці з твердим оксидним електролітом.

Велику увагу приділяють дослідженню хімічних методів аналізу N_2O в рідинах. Ці методи, на відміну від хроматографічних, дозволяють відслідковувати зміну вмісту N_2O в режимі реального часу. Подібні аналізатори знайдуть застосування в медицині, харчовій промисловості, системах екологічного моніторингу.

Під дією іонізуючого випромінювання в воді протікають процеси, що призводять до утворення радикалів, іонів та стабільних частинок.

Продукт радіолізу води	$\dot{O}H$	$\dot{H}$	$\bar{e}_{aq}$	H_2	H_2O_2	H_3O^+
Радіохімічний вихід *G*, мкмоль/Дж	0,29	0,06	0,29	0,04	0,08	–

У водних розчинах, насичених оксидом динітрогену, сольватовані електрони $\bar{e}_{aq}$ реагують з N_2O з утворення радикалів $\dot{O}H$, при цьому сумарний радіохімічний вихід ($G(\dot{O}H)$) останніх збільшується і стає рівним ~0,58 мкмоль/Дж

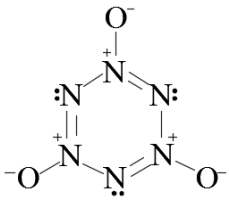
$$N_2O + \bar{e}_{aq} \rightarrow \dot{O}H + N_2 + OH^-.$$

Генерування подібним способом гідроксильних радикалів, які є потужними електрофільними окисниками, широко використовують в лабораторній практиці. Здатність N_2O реагувати з сольватованими електронами $\bar{e}_{aq}$ привертає увагу дослідників, що займаються застосуванням іонізуючих випромінювань для очищення стічних вод. Радіаційна обробка (електронно-променева або γ-випромінювання) в поєднанні з іншими хімічними або біологічними методами очищення рідких відходів виявляється зручним способом розкладання шкідливих домішок. Одним з методів підвищення ефективності такого очищення може бути введення в розчин речовин, що трансформують продукти радіолізу води в радикали-відновники (окисники). Барботування оксиду динітрогену в стоки, що очищуються, може збільшити ефективність процесу очищення. Однак в деяких випадках наявність N_2O значно її знижує.

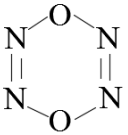
Як джерело іонізуючого випромінювання можна використовувати не тільки γ-випромінювачі або електронно-променеві прискорювачі, але й ультразвукові зонди та УФ-лампи. Відомо про фотоіндуковане окиснення насичених оксидом динітрогену водних розчинів Am(III), Np(IV), Pu(IV), аліфатичних спиртів та амінокислот. Під дією ультразвуку (44 кГц) ~35% Np(V) у вигляді суспензії його гідроксиду в 1 М розчині LiOH, насиченому N_2O, перетворюється в Np(VII) за 40 хвилин.

Окиснення органічних субстратів оксидом динітрогену в результаті обробки іонізуючим випромінюванням може відбуватися і в газовій фазі, і в наведених середовищах.

Розрахунки гіпотетичних олігомерів оксиду динітрогену вказують на можливість існування циклічних тримера $(N_2O)_3$ (18) та димера $(N_2O)_2$ (19), які є потенційними високоенергетичними сполуками.



18



19

Теплота утворення (ΔH^o_{298}), розрахована різними методами, приведена в табл. 1.59.

Таблиця 1.59

Теплота утворення ΔH^o_{298} циклічних олігомерів оксиду динітрогену

Олігомер	ΔH^o_{298}, ккал/моль					
	MINDO/3	MNDO	AMI	DZPSCF	MP_2	QCSISD
18	–17	–48	–155			
19	–48,5	–3,2	–82,0	–86,3	–100,5	–78,5

Потенційний бар'єр реакції розпаду $(N_2O)_3 \rightarrow 3N_2O$ бензолоподібної молекули (18) (значення ΔE_a коливається від 33 до 85 ккал/моль) досить високий і вона могла б існувати за рахунок кінетичної стабільності.

Варто зазначити, що полімери $(N_2O)_n$ у вигляді іон-кластерів або слабозв'язаних комплексів відомі досить давно. Однак подібні утворення не представляють інтересу як високоенергетичні сполуки. Так, тример оксиду

динітрогену, який спостерігали в молекулярному пучку за допомогою ІЧ-спектроскопії, являє собою непланарний, нециклічний слабозв'язаний молекулярний комплекс з енергією дисоціації на мономери, яка дорівнює близько 3,5 ккал/моль.

Оксид динітрогену у надкритичному стані ($N_2O_{(нк)}$), на відміну від CO_2, більш полярний, що дозволяє з великим успіхом використовувати його як для екстракції різних органічних сполук, так і в якості рухомої фази в хроматографії. У синтетичній хімії $N_2O_{(нк)}$ може бути використаний або як реагент, або як розчинник. Оксид динітрогену в надкритичному стані використовували при окисненні третичних фосфінів. Однак окиснити інші класи органічних сполук, включаючи такі чутливі до окиснення киснем повітря сполуки, як альдегіди, не вдалося. У подібних умовах можливо окиснити вторинні спирти в присутності паладієвої черні. Крім того, відомі випадки, коли використання $N_2O_{(нк)}$ в присутності відносно невисоких концентрацій органічних речовин приводило до вибуху. Це є серйозною перешкодою на шляху широкого використання $N_2O_{(нк)}$ як реагенту. Однак можна припустити, що застосування співрозчинників, двофазних систем або ретельно підібраних умов може знизити ризик проведення цих реакцій.

При охолодженні насичених водних розчинів оксиду динітрогену утворюється кристалогідрат складу $N_2O{\cdot}6H_2O$, при нагріванні якого отримують дуже чистий N_2O. Холод, викликаний випаровуванням оксиду динітрогену при атмосферному тиску, достатній для того, щоб вся рідина N_2O охолола з утворенням кристалів.

Оксид динітрогену не вступає у взаємодію з киснем і навіть такі сильні окисники як $KMnO_4$ та Cl_2O майже не окиснюють N_2O.

Суміш оксиду динітрогену з воднем та аміаком при нагріванні вибухає. В присутності губчастої платини реакція N_2O з H_2 та NH_3 протікає самовільно з утворенням молекулярного азоту і води. Вибухає також суміш, що складається з оксиду динітрогену і монооксиду вуглецю, причому присутність води активізує цю реакцію.

Оксид динітрогену утворюється при відновленні сполук нітрогену з більш високим ступенем окиснення і при відібранні води від нітритнокислого гідроксиламіну $NH_2OH{\cdot}HNO_2$, нітрату амонію тощо. N_2O утворюється також з HNO_3 та HNO_2 при їх взаємодії з різними відновниками (H_2S, H_2SO_3 та ін.) і при реагуванні NO з концентрованими розчинами лугів (див. рівняння 1.69). Теплофізичні властивості оксиду динітрогену наведені в табл. 1.60–1.64.

Таблиця 1.60

Залежність теплоємності, ентальпії та ентропії N_2O від температури при атмосферному тиску

t, °C	C_p	C_v	i	S
	ккал/(кг·град)		ккал/кг	ккал/(кг·град)
0	0,2032	0,1581	0	0
100	0,2269	0,1817	21,55	0,0681
200	0,2456	0,2005	45,22	0,1243
300	0,2611	0,2160	70,61	0,1730
400	0,2740	0,2289	97,37	0,2161
500	0,2849	0,2398	125,30	0,2548
600	0,2941	0,2490	154,30	0,2918
700	0,3017	0,2566	184,10	0,3224
800	0,3084	0,2632	214,70	0,3523
900	0,3141	0,2689	245,80	0,3801
1000	0,3189	0,2738	277,50	0,4060
1100	0,3232	0,2789	309,60	0,4303

Таблиця 1.61

Теплопровідність газоподібного оксиду динітрогену

Температура, °C	–71,8	0	100
Теплопровідність, ккал/(м·год.·град)	0,00975	0,01267	0,01822

Таблиця 1.62

Залежність тиску пари від температури над твердим оксидом динітрогену

t, °C	–170	–165	–160	–157,5	–154,5	–152,5	–150,0
P, мм рт. ст.	0,0013	0,0096	0,0300	0,0590	0,1140	0,1820	0,3060

Таблиця 1.63

Тиск пари над рідким оксидом динітрогену

t, °C	P, ат	t, °C	P, ат
–80,5	1,6	–7,2	26,4
–59,5	4,4	–6,7	27,1
–48,0	6,7	0	30,3
–39,5	9,7	6,0	35,4
–34,5	11,0	11,0	38,7
–24,0	16,5	14,0	43,9
–17,0	19,0	18,0	49,5
–11,2	23,8	35,4	75,0

Таблиця 1.64

Рівноважні температури та тиски при зміні агрегатного стану системи N_2O–N_2 (температури кипіння або сублімації та пружності пари)

t, °C	–144,1	–131,3	–117,2	–99,5	–90,6	–90,1	–88,7
P, мм рт. ст.	1,2	7	50	300	660	700	760

t, °C	–60	–34	0	20	40
P, ат	5,05	13,19	30,75	49,4	83,37

1.10. Фізико-хімічні властивості нітритної кислоти та нітриту натрію

Нітритна кислота (HNO_2) — нестійка речовина. Вона відома тільки в розбавлених водних розчинах, що мають слабо виражені кислотні властивості. Теплота утворення водного розчину нітритної кислоти становить 26,5 ккал/моль при атмосферному тиску і температурі 18°С. Теплота розкладання за реакцією

$$3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O \qquad (1.122)$$

становить 18,13 ккал/моль.

В табл. 1.65 показана константа рівноваги реакції розкладання нітритної кислоти при різних температурах.

Нітритна кислота в залежності від властивостей реагуючих з нею речовин може бути окисником або відновником:

$$2HNO_2 + 2HI \rightarrow I_2 + 2NO + H_2O, \qquad (1.123)$$

$$2HMnO_4 + 5HNO_2 \rightarrow 2Mn(NO_3)_2 + HNO_3 + 3H_2O. \qquad (1.124)$$

Обидві реакції (1.123) та (1.124) протікають в сильно кислому середовищі.

Підвищення парціального тиску монооксиду нітрогену сприяє збільшенню вмісту нітритної кислоти в нітратній кислоті і гальмує реакцію розкладання HNO_2 за рівнянням (1.122). Підвищення температури, особливо вище 40°С, призводить до збільшення швидкості розпаду нітритної кислоти. На прискорення процесу розкладання HNO_2, крім температури, вельми сильно впливають велика поверхня масообміну, інтенсивність перемішування і розбризкування рідини, а також присутність надлишку повітря, який окиснює або видаляє утворений NO.

Таблиця 1.65

Залежність константи рівноваги реакції розкладання HNO_2 від температури

t, °C	P_{NO}, ат	Вміст кислот в рідині, моль		Коефіцієнт активності HNO_3	Константа рівноваги	
		HNO_2	HNO_3		K	K середня
25	0,430	0,1360	0,955	0,710	31,8	29,4
25	0,344	0,1230	0,959	0,710	29,2	
25	0,561	0,1035	0,465	0,740	28,8	
25	0,671	0,0566	0,231	0,780	28,1	
25	0,759	0,0397	0,112	0,825	28,8	
35	0,552	0,0835	0,472	0,740	52,0	51,0
35	0,328	0,0604	0,480	0,740	51,6	
35	0,645	0,0614	0,230	0,780	50,5	
35	0,328	0,0394	0,237	0,780	49,1	
45	0,647	0,0308	0,233	0,775	86,2	80,0
45	0,296	0,0310	0,240	0,775	82,8	
45	0,736	0,0375	0,113	0,825	77,5	
45	0,346	0,0235	0,117	0,825	74,1	

Під дією нітратної кислоти різко збільшується початкова швидкість розкладання HNO_2. Нітритна кислота повністю окиснюється до HNO_3 звичайними окисниками (H_2O_2, $KMnO_4$ тощо).

При взаємодії розчинів, що містять нітритну кислоту, з концентрованою сульфатною кислотою утворюється нітрозилсульфатна кислота

$$O{=}N\text{-}OH + \begin{matrix} OH \\ SO_2 \\ OH \end{matrix} \leftrightarrow \begin{matrix} OH \\ SO_2 \\ ONO \end{matrix} + H_2O$$

або

$$NO + NO_2 + 2H_2SO_4 \leftrightarrow 2SO_2(OH)ONO + H_2O. \quad (1.126)$$

Нітритна кислота утворюється в більшості процесів, де застосовується як окисник HNO_3. Нітритна кислота може бути отримана при пропущенні через холодну воду триоксиду динітрогену або еквімолекулярної суміші NO та NO_2, а також при обробці неконцентрованими кислотами нітритів лужних або лужноземельних металів.

Отримана в промислових умовах неконцентрована нітратна кислота постійно містить деяку кількість HNO_2. Іноді кількість нітритної кислоти в продукційній HNO_3 досягає декількох кілограмів на 1 м^3.

Солі нітритної кислоти зазвичай отримують з лугів та нітрозних газів, що містять NO і NO_2 в співвідношеннях, близьких до еквімолекулярних. Нітрити знаходять широке застосування у виробництві капролактаму, фарб, у багатьох органічних синтезах і як лабораторний реактив.

Нітритна кислота та її солі у водних розчинах можуть бути визначені дуже чутливими кольоровими реакціями (реактивом Грісса-Ілосвая, який з нітритами дає рожеве забарвлення, йодистим калієм з крохмалем, що призводить до синього фарбування).

Нітрит натрію ($NaNO_2$) являє собою безбарвні або злегка жовтуваті кристали ромбічної системи, що мають щільність 2170 кг/м^3 (при 20°С) і температуру плавлення 271°С. Теплота утворення твердого нітриту натрію з простих речовин дорівнює 88,3 ккал/моль.

Дані про розчинність нітриту натрію у воді приведені в табл. 1.66.

Таблиця 1.66

Розчинність $NaNO_2$ у воді (г/100 г H_2O)

t, °С	Розчинність	Тверда фаза	*t*, °С	Розчинність	Тверда фаза
–2,8	6,3	Лід	20	81,8	$NaNO_2$
–8,7	19,5	Лід	40	95,7	$NaNO_2$
–19,5	39,1	Евтектика	60	112,3	$NaNO_2$
–10,0	57,5	$NaNO_2 \cdot 0{,}5H_2O$	80	135,5	$NaNO_2$
–5,1	71,4	$NaNO_2$	100	163,0	$NaNO_2$
0	73,0	$NaNO_2$	128	219,5	$NaNO_2$

Одним із способів отримання нітриту натрію є виділення його з нітрит-нітратних лугів до інверсії $NaNO_2$. В цьому випадку процес абсорбції оксидів нітрогену ведуть таким чином, щоб отримати луг з можливо більшим вмістом нітриту і з меншим вмістом нітрату натрію. Це досягається шляхом зниження концентрації кисню в нітрозному газі, що надходить на лужну абсорбцію, підтримки еквімолекулярного співвідношення NO і NO_2, прямоточного руху нітрозного газу і розчину Na_2CO_3 в абсорбційній колоні.

1.11. Фізико-хімічні властивості аміачної селітри

Аміачна селітра (NH_4NO_3 — нітрат амонію, нітратнокислий амоній) в чистому вигляді являє собою білу кристалічну речовину, що містить 60% оксигену, 5% гідрогену і 35% нітрогену в аміачній та нітратній формах. Технічний продукт має білий колір з жовтуватим відтінком і містить не менше 34,2% нітрогену.

Основні фізико-хімічні властивості аміачної селітри наведені нижче:

Щільність, кг/м^3	1690–1725
Насипна щільність, кг/м^3	
вільно насипаних гранул	826
при щільній упаковці частинок	1164
Температура, °С	
плавлення	169,6–170,4
розкладання	вище 190
Теплота	
плавлення, ккал/кг	16,2
утворення з простих речовин (при 18°С і 1 атм), ккал/моль	87,2
Коефіцієнт теплопровідності (при 0–100°С), ккал/(м·год.·град)	0,205

Питома теплоємність аміачної селітри в залежності від температури змінюється таким чином:

t, °С	–100	0	10	20–28	100	124
C_p, ккал/(кг·град)	0,306	0,397	0,398	0,422	0,428	0,426

Кути природного укосу аміачної селітри при різній відносній вологості повітря і температурі 10–30°С мають таки значення:

	Температура, °С										
	10			20				30			
Відносна вологість, %	50	60	70	40	50	60	70	30	40	50	60
Кут природного укосу	36	36	38,5	36	36,5	37	45	34	35	37	37

Твердий нітрат амонію в інтервалі температур від –17 до 169,6°С має п'ять кристалічних модифікацій, термодинамічно стійких при атмосферному тиску (*Ормонт*, 1950), (*Rossini & al*., 1952), (*Nagatani & al*., 1967). Кожна модифікація існує лише в певній області температур, і перехід з однієї модифікації в іншу (поліморфний перехід) супроводжується змінами кристалічної структури й об'єму кристалічної ґратки (табл. 1.67).

Процеси переходу однієї модифікації нітрату амонію в іншу є зворотними — енантіотропними. Вони супроводжуються виділенням (або поглинанням) тепла і стрибкоподібною зміною питомого об'єму, теплоємності, ентропії тощо. В табл. 1.68 наведені параметри модифікаційних перетворень.

Таблиця 1.67

Кристалографічні характеристики модифікацій нітрату амонію

Модифікація	Температурна область існування модифікації, °С	Вид симетрії	Параметри кристалічної гратки, Å			Об'єм кристалічної гратки, $(Å)^3$
			a	*b*	*c*	
I	169,6–125,2	Кубічна	4,40	4,40	4,40	85,2
II	125,2–84,2	Тетрагональна	5,75	5,75	4,95	163,7
III	84,2–32,3	Ромбічна моноклінна	7,06	7,66	5,80	313,7
IV	32,3÷(−17)	Ромбічна біпірамідальна	5,75	5,45	4,96	155,4
V	(−17)÷(−50)	Тетрагональна	8,03	8,03	9,83	633,8

Таблиця 1.68

Параметри модифікаційних перетворень нітрату амонію

Перетворення	Температура, °С	Теплота перетворення		Зміна об'єму, 10^{-3} м^3/кг
		кДж/кг	ккал/кг	
плав↔I	169,6	68,03	16,25	0,054
I↔II	125,2	52,83	12,62	0,013
II↔III	84,1	16,75	4,00	0,008
III↔IV	32,3	19,89	4,75	0,022
II↔IV	50,5	25,62	6,12	–

Перетворення II↔IV стабільне при тиску 81,7 МПа (*Бриджмен*, 1935). Екстраполяція даних цієї роботи в метастабільну область низького тиску призводить для цього перетворення до температури 50,5°С при атмосферному тиску. Перехід II↔IV при 50,5°С був експериментально виявлений в роботі (*Hendricks, Posnjak & Kracek*, 1932), проведеній на добре висушених зразках.

Термодинамічні рівноважні температури модифікаційних перетворень NH_4NO_3 можна змінити лише введенням добавок неорганічних солей, які змінюють його кристалічну ґратку в разі утворення твердих розчинів або хімічних сполук. Тому волога принципово не може змінити термодинамічні температури поліморфних переходів. Вода впливає на кінетику поліморфних переходів. Це підтверджено в роботі (*Новикова & др.,* 1974), проведеній в інтервалі температур від 25 до 170°С при зміні вологості досліджуваних зразків від 0,03 до 3,4%. Результати цієї роботи представлені в табл. 1.69 та 1.70.

Таблиця 1.69

Термографічна характеристика аміачної селітри при нагріванні до 170 та охолодженні до 25°С

Вміст вологи, %		Температури модифікаційних переходів, °С							
початковий	кінцевий	IV→ →III	III→ →II	II→ →I	I→ →плав	плав→ →I	I→ →II	II→IV→ →III	III→ →IV
0,07	0,03	48	88	126	169	169	125	48–44	29
0,26	0,06	45	87	126	169	165	123	48–44	30
1,90	0,50	37	85	124	163	163	120	48–43	28

Таблиця 1.70

Термографічна характеристика аміачної селітри при нагріванні до 100 та охолодженні до 25°С

Вміст вологи, %		Температури модифікаційних переходів, °С				
початковий	кінцевий	IV→III	III→II	II→III	II→IV	III→IV
0,05	0,03	48	89	–	50	–
0,07	0,04	47	88	–	49–50	–
0,12	0,06	43	85	49	–	21
0,32	0,16	44	84	48	–	28
0,39	0,20	42	85	73	–	28–30
0,80	0,40	41	85	79	–	29–30
0,98	0,50	39	87	78	–	31
1,24	0,60	39	85	81	–	31
1,90	0,92	37	86	75	–	31
2,10	1,10	38	85	81	–	30
3,40	1,70	37	84	81	–	29

У міру збільшення вмісту вологи від 0,05 до 3,4% температура переходу IV→III знижується від 48 до 37°С. В інтервалі концентрацій вологи 0,12–3,4% температура переходу III→II майже не змінюється.

В процесі охолодження від 100°С при мінімальному вологовмісті зразків (0,03–0,07%) спостерігається заміна послідовних перетворень II→III та III→IV на метастабільне перетворення II→IV, яке фіксується при температурі 49–50°С, що узгоджується з роботою (*Nagatani & al.*, 1964), виконаною для переходів IV↔III.

Кристалізація плаву NH_4NO_3 незалежно від вмісту вологи протікає через перетворення I→II, II→IV→III та III→IV.

З підвищенням вмісту вологи від 0,03 до 0,5% температура переходу I→II знижується зі 125 до 120°С, а модифікаційних переходів III→IV та II→IV→III не змінюється. Площі, відповідні термічним ефектам, які супроводжують модифікаційні перетворення нітрату амонію, при різному вологовмісті зразків практично не змінюються. Це свідчить про те, що волога не змінює природу модифікаційних переходів аміачної селітри.

Термографічний аналіз системи NH_4NO_3–$(NH_4)_2SO_4$, проведений в ряді робіт (*Perman & Howells*, 1923), (*Соколов*, 1938), (*Никонова & Бергман*, 1942), (*Dzuempey & al.*, 1970), (*Новикова & др*., 1974), показав, що в системі утворюються подвійні солі $NH_4NO_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$ з мольним співвідношенням 1:1, 2:1, 3:1 та тверді розчини подвійної солі і нітрату амонію. Зміна кристалічної структури NH_4NO_3 при введенні $(NH_4)_2SO_4$ супроводжується зміною температури модифікаційних переходів (табл. 1.71).

Таблиця 1.71

Температури модифікаційних переходів аміачної селітри з добавкою сульфату амонію

Вміст, % мас.		Температура, °С								
$(NH_4)_2SO_4$	H_2O (за Фішером)	нагрівання від 25 до 170 °С				охолодження від 170 до 25 °С				
		IV→ →III	III→ →II	II→ →I	I→ →плав	плав→ →I	I→ →II	II→ →IV	II→IV→ →III	III→ →IV
0	0,05	46	85	126	169	169	125	–	48	30
0,46	0,05	46	85	117	170	170	116	45	–	–
1,46	0,04	47	86	115	174	175	106	45	–	–
2,43	0,09	46	85	115	176	176	96	45	–	–
3,50	0,04	48	87	114	177	177	95	47	–	–
8,42	0,03	50	85	109	178,5	178	96	46	–	–

При збільшенні вмісту $(NH_4)_2SO_4$ від 0,46 до 8,42% температура переходу IV→III підвищується від 46 до 50°С, а переходу III→II не змінюється. Добавка сульфату амонію суттєво впливає на температуру переходу II→I: вона стабілізує фазу I, розширюючи область її існування в порівнянні з чистою сіллю.

Температура плавлення системи NH_4NO_3–$(NH_4)_2SO_4$ зі збільшенням концентрації $(NH_4)_2SO_4$ підвищується і при вмісті 8,42% становить 178,5°С.

Волога знижує температуру кристалізації системи NH_4NO_3–$(NH_4)_2SO_4$. Залежність температури кристалізації виражається рівнянням (*Цеханская*, 1974):

$$t_{крист} = 169{,}5 + 2C_{(NH_4)_2SO_4} - 13{,}2C_{H_2O}, \qquad (1.127)$$

де $C_{(NH_4)_2SO_4}$ – вміст сульфату амонію в плаві аміачної селітри, % мас.;

C_{H_2O} – вміст вологи в плаві аміачної селітри, % мас.

При введенні в систему NH_4NO_3–$(NH_4)_2SO_4$ фосфату амонію ($NH_4H_2PO_4$) стабілізується перехід II→IV.

Вплив нітрату магнію на температуру модифікаційних переходів досліджено в роботах (*Griffith*, 1963), (*Sjölin*, 1971), (*Цеханская & Новикова*, 1976), результати яких наведені в табл. 1.72.

Таблиця 1.72

Вплив нітрату магнію на температури модифікаційних переходів аміачної селітри

Вміст $Mg(NO_3)_2$, % мас.	Вологість (за Фішером), %	Температура, °С						
		нагрівання від 25 до 170 °С				охолодження від 170 до 25 °С		
		IV→III	III→II	II→I	I→плав	плав→I	I→II	II→IV
1,2 (0,33 MgO)	0,76	40	88	128	164	–	–	–
	0,76	41	83	127	164	–	–	–
	0,76	40	90	129	164	167	127	50
	0,76	40	90	129	164	167	128	50
	0,40	52	87	127	167	167	127	50
	0,82	42	88	128	162	–	–	–
	0,82	42	88	128	162	–	–	–

Продовження табл. 1.72

Вміст $Mg(NO_3)_2$, % мас.	Вологість (за Фішером), %	нагрівання від 25 до 100 °С				охолодження від 100 до –50 °С		
		IV→III		III→II		II→IV		IV→V
2,4 (0,65 MgO)	0,82	41	89	129	162	166	128	50
	0,82	40	88	130	162	166	127	51
	0,40	51	87	130	163	166	127	51
1,2 (0,33 MgO)	0,40	52		88		48		–24,5
	0,40	53		87		48		–24
	0,82	40		89		50		–28
2,4 (0,65 MgO)	0,82	41		89		51		–25
	0,40	51		88		51		–27

З табл. 1.72 випливає, що при вмісті нітрату магнію 1,2–2,4% і вологості 0,8% температура перетворення IV→III дорівнює 40–42°С. Зниження во-

логості до 0,4% призводить до підвищення температури цього перетворення до 52–53°С.

При охолодженні зазначених вище зразків аміачної селітри від 100 до −50°С послідовно протікають переходи II→IV та IV→V при температурах відповідно 48–51 і −24÷28°С. Таким чином, добавка нітрату магнію стабілізує модифікацію IV. При зберіганні аміачної селітри з цією добавкою в інтервалі температур від 50°С до −28°С не відбуватиметься різких об'ємних змін, пов'язаних з модифікаційними переходами.

Температури переходів III→II, II→I та II→IV у вивченому інтервалі концентрацій $Mg(NO_3)_2$ та води не змінюються і знаходяться в межах відповідно 87–90, 127–130 та 48–50°С.

Введення нітрату магнію знижує температуру плавлення аміачної селітри. При охолодженні плаву NH_4NO_3 з добавкою $Mg(NO_3)_2$ послідовно протікають перетворення плав→I, I→II, II→IV при температурах відповідно 167, 128, 50°С. Фаза III при охолодженні не утворюється.

Зменшення розміру мікрокристалів аміачної селітри з деякими добавками сприяє зростанню щільності упаковки речовини в гранулі, а отже, підвищенню її міцності. Фосфатно-сульфатна добавка і добавка нітрату магнію зменшує розмір мікрокристалів NH_4NO_3 втричі.

Теплоємність кристалічної аміачної селітри при постійному тиску (C_p) зазнає стрибкоподібних змін в точках модифікаційних переходів, а в температурній області існування даної модифікації теплоємність збільшується з підвищенням температури (*Nagatani, Seiyama, Sakiyama, & al*., 1967). Нижче наведені рівняння, що виражають залежності теплоємності кристалічної NH_4NO_3 від температури для його різних модифікацій.

Модифікація	Інтервал температур, °С	Залежність питомої теплоємності (C_p, кДж/(кг·К)) від температури
V	(−50)÷(−17)	$C_p = 1{,}722 + 5{,}453 \cdot 10^{-3} \cdot t$
IV	(−17)÷32,3	$C_p = 1{,}625 + 4{,}714 \cdot 10^{-3} \cdot t$
III	32,3–84,2	$C_p = 1{,}414 + 2{,}424 \cdot 10^{-3} \cdot t$
II	84,2–125,2	$C_p = 1{,}724 + 1{,}290 \cdot 10^{-3} \cdot t$
I	125,2–140,0	$C_p = 1{,}803 + 1{,}523 \cdot 10^{-3} \cdot t$

У роботах (*Сорина, Козловская & Цеханская*, 1974), (*Сорина, Бурмистрова, & Цеханская*, 1975) проведено узагальнення та кореляція даних про розчинність, в'язкість і густину системи NH_4NO_3–H_2O в інтервалі концентрацій — від чистої H_2O до 100%-вого NH_4NO_3.

Нижче представлені значення в'язкості та густини плавів аміачної селітри в інтервалі температур 170–220°С:

t, °С	170	175	180	185	190	195	200	210	220
μ, мПа·с	5,71	5,36	5,03	4,74	4,47	4,22	3,99	3,59	3,23
ρ, кг/м^3	1436	1434	1431	1428	1426	1424	1421	1416	1411

Поверхневий натяг плавів аміачної селітри, чистої та з добавкою сульфату амонію (0,3%) було виміряно методом максимального тиску бульбашки. З підвищенням температури коефіцієнт поверхневого натягу плавів NH_4NO_3 зменшується. Додавання $(NH_4)_2SO_4$ підвищує поверхневий натяг в 1,2 рази в порівнянні з чистою аміачною селітрою. Значення коефіцієнтів поверхневого натягу плавів чистої NH_4NO_3 (σ_1) та з добавкою 0,27% $(NH_4)_2SO_4$ (σ_2) в інтервалі температур 170–200°С наведені нижче:

t, °С	170	175	180	185	190	195	200
σ_1, мН/м	89,27	88,39	87,55	86,78	86,02	85,31	84,70
σ_2, мН/м	107,80	106,32	105,09	104,00	103,16	102,50	102,21

Значення коефіцієнтів теплопровідності кристалічної аміачної селітри в інтервалі від 0 до 170,5°С наведені нижче:

t, °С	λ, 10^{-4} Вт/(м·К)	t, °С	λ, 10^{-4} Вт/(м·К)	t, °С	λ, 10^{-4} Вт/(м·К)	t, °С	λ, 10^{-4} Вт/(м·К)
0	4220	45	4160	90	4070	135	3930
5	4215	50	4150	95	4055	140	3915
10	4205	55	4140	100	4040	145	3895
15	4200	60	4135	105	4025	150	3875
20	4195	65	4125	110	4015	155	3860
25	4190	70	4115	115	4000	160	3840
30	4180	75	4105	120	3980	165	3825
35	4170	80	4095	125	3965	170,5	2640
40	4165	85	4085	130	3950		

Тиск пари над кристалічною (P_1) та розплавленою (P_2) аміачною селітрою, за даними роботи (*Brander & al.*, 1962), в інтервалі температур 75–240°С має такі значення:

t, °C	P_1, Па	t, °C	P_1, Па	t, °C	P_2, Па	t, °C	P_2, Па
76	0,32	138	29,13	170	186,20	210	1203,65
100	2,05	143	38,44	180	333,83	220	1635,90
111	4,89	148	59,58	190	490,77	230	2939,30
123	9,81	160	127,41	200	839,23	240	4442,20
130	16,76	165	155,61	–	–	–	–

В роботі (*Сорина, Бурмистрова & Цеханская*, 1975) були узагальнені літературні дані про фазову рівновагу системи NH_4NO_3–H_2O при атмосферному тиску, представлені в табл. 1.73, і побудована діаграма стану. Система NH_4NO_3 відноситься до систем з простою евтектикою.

Таблиця 1.73

Розчинність в системі NH_4NO_3–H_2O

Температура, °C	Концентрація NH_4NO_3, %	Тверда фаза (модифікація)	Температура, °C	Концентрація NH_4NO_3, %	Тверда фаза (модифікація)
0	0	Лід	70,0	83,6	III
–5,0	13,0	Лід	75,0	85,0	III
–10,0	25,6	Лід	80,0	86,3	III
–15,0	38,3	Лід	84,2	87,4	III+II
–16,9	42,4	Лід+NH_4NO_3	85,0	87,6	II
–15,0	43,1	IV	90,0	88,8	II
–10,0	47,1	IV	95,0	90,0	II
–5,0	50,8	IV	100,0	91,1	II
0	54,3	IV	105,0	92,2	II
5,0	57,4	IV	110,0	93,2	II
10,0	60,3	IV	115,0	94,2	II
15,0	63,0	IV	120,0	95,0	II
20,0	65,5	IV	125,0	95,7	II
25,0	68,0	IV	125,2	95,8	II+I
30,0	70,2	IV	130,0	96,4	I
32,2	71,1	IV+III	135,0	97,1	I
35,0	72,2	III	140,0	97,5	I
40,0	74,1	III	145,0	97,9	I
45,0	75,9	III	150,0	98,3	I
50,0	77,6	III	155,0	98,8	I
55,0	79,2	III	160,0	99,2	I
60,0	80,8	III	165,0	99,6	I
65,0	82,2	III	169,6	100,0	I

Евтектичній точці відповідають концентрація 42,4% NH_4NO_3 та температура −16,9°С. Ліва гілка діаграми — лінія ліквідусу води. Права гілка кривої ліквідусу відповідає NH_4NO_3. Ця крива має три точки перелому, відповідних температурам модифікаційних переходів аміачної селітри I ↔ II (125,2°С), II ↔ III (84,2°С) та III ↔ IV (32,2°С).

Аміачна селітра розчиняється в воді з поглинанням тепла. Значення теплот розчинення NH_4NO_3 у воді при 18°С наведені нижче (*Брицке & др.*, 1949):

Концентрація NH_4NO_3, %	0	10	20	30	40	50	60
Q, кДж/кг	–345	–310	–280	–260	–240	–225	–215

Залежність температури кристалізації ($t_{крист}$, °С) від вмісту вологи (C_{H_2O}=0,08–1,5%) описується рівнянням:

$$t_{крист} = 169{,}4 - 13{,}2C_{H_2O}. \qquad (1.128)$$

В роботі (*Сорина, Бурмистрова & Цеханская*, 1975) узагальнені літературні дані про густину водних розчинів аміачної селітрі, представлені в табл. 1.74.

Таблиця 1.74

Густина водних розчинів NH_4NO_3 різної концентрації

Густина, кг/м^3	Температура, °С									
	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110
	Концентрація NH_4NO_3, % мас.									
1200	–	–	–	–	49,6	50,6	51,4	52,2	53,1	54,1
1220	–	50,4	51,4	52,5	53,6	54,6	55,5	56,5	57,5	58,5
1240	53,2	54,4	55,5	56,5	57,6	58,6	59,5	60,5	61,7	62,5
1260	57,2	58,4	59,5	60,5	61,5	62,5	63,5	64,5	65,5	66,4
1280	61,5	63,0	64,5	65,5	66,6	67,6	68,8	69,7	70,4	–
1300	64,9	66,5	68,0	69,0	70,0	71,0	72,0	73,0	73,8	–
1320	68,3	69,8	71,3	72,3	73,3	74,3	75,3	76,3	77,3	78,1
1340	–	73,2	74,6	75,6	76,6	77,6	78,6	79,6	80,4	81,2
1360	–	–	77,8	78,8	79,8	80,8	81,7	82,6	83,4	84,2
1380	–	83,2	84,0	84,8	85,6	86,4	87,2	88,1	89,0	–
1400	–	–	–	87,7	88,5	89,4	90,2	91,0	91,9	92,9
1420	–	–	–	–	91,0	92,0	92,9	93,8	94,7	95,7
1440	–	–	–	–	–	–	95,5	96,5	97,4	98,4

В роботі (*Сорина, Блинова & Цеханская*, 1975) на підставі кореляції отримані значення загального тиску пари над водними розчинами, що містять 0–99,8% NH_4NO_3, в інтервалі температур 0–170°С (табл. 1.75).

Таблиця 1.75

Загальний тиск (кПа) пари ненасичених водних розчинів NH_4NO_3

t, °С	Концентрація NH_4NO_3, % мас.									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	98
20	2,30	2,26	2,17	2,02	1,83	1,62	–	–	–	–
40	7,37	7,13	6,94	6,52	5,94	5,13	4,33	–	–	–
60	19,4	18,7	17,8	16,6	15,0	13,1	10,8	8,43	–	–
80	45,1	43,1	41,0	38,3	35,0	30,7	25,9	19,7	–	–
100	97,9	93,2	88,3	82,5	75,8	66,6	55,6	42,8	25,4	–
120	191,5	185,8	174,5	162,3	146,3	127,0	103,7	79,0	48,3	–
140	355,1	344,5	328,5	305,9	279,3	246,6	206,1	152,0	83,9	–
150	469,5	452,2	432,2	409,4	372,4	334,1	276,6	198,2	100,9	22,1
160	613,5	597,2	567,9	538,1	494,1	442,9	363,1	254,6	125,3	24,2
170	786,8	768,9	741,1	699,6	639,5	567,2	468,2	328,0	162,3	38,3

При 170°С для 99%-вого NH_4NO_3 P=22,1 кПа.

За узагальненими даними про тиск пари розраховані диференціальні теплоти випаровування води в системі NH_4NO_3–H_2O. В табл. 1.76 наведені диференціальні теплоти випаровування H_2O з розчинів, що містять 60–99% мас. NH_4NO_3, в області температур, близьких до температур кипіння цих розчинів.

Таблиця 1.76

Диференціальна теплота випаровування H_2O з водних розчинів аміачної селітри при температурах кипіння (115–225°С)

Концентрація NH_4NO_3, % мас.	Диференціальна теплота випаровування		Концентрація NH_4NO_3, % мас.	Диференціальна теплота випаровування	
	ккал/моль	кДж/кг		ккал/моль	кДж/кг
60	10,0	2326	91	9,2	2140
65	9,9	2300	92	9,1	2115
70	9,9	2300	93	9,1	2115
75	9,8	2280	94	9,0	2090
80	9,7	2260	95	8,9	2070
85	9,5	2210	96	8,8	2050
90	9,3	2160	99	8,7	2020

В роботі (*Сорина, Цеханская & Бурмистрова*, 1977) узагальнені літературні дані по температурах кипіння водних розчинів нітрату амонію при атмосферному тиску. Значення температур кипіння водних розчинів, що містять від 5 до 100% NH_4NO_3, наведені нижче:

Концентрація NH_4NO_3, % мас.	Температура, °С	Концентрація NH_4NO_3, % мас.	Температура, °С	Концентрація NH_4NO_3, % мас.	Температура, °С
5	100,8	45	108,3	85	137,3
10	101,7	50	110,0	90	149
15	102,4	55	111,8	95	178
20	103,0	60	114,0	96	188
25	103,7	65	116,6	97	200
30	104,8	70	120,1	98	210
35	105,8	75	124,3	99	223
40	107,0	80	129,8	100	238

Теплопровідність системі NH_4NO_3–H_2O досліджена в роботі (*Голубев, Киященко & Рогов*, 1969) у всій області концентрацій від 0 до 100% NH_4NO_3 при температурах 10–180°С (табл. 1.77).

Таблиця 1.77

Коефіцієнти теплопровідності (Вт/(м·К)) системи NH_4NO_3–H_2O

t, °С	Концентрація NH_4NO_3, % мас.						
	0	25	50	75	90	95	100
1	2	3	4	5	6	7	8
10	0,580	0,527	0,472	–	–	–	–
20	0,599	0,537	0,480	–	–	–	–
30	0,614	0,549	0,491	–	–	–	–
40	0,627	0,559	0,500	–	–	–	–
50	0,640	0,569	0,507	0,434	–	–	–
60	0,651	0,574	0,514	0,437	–	–	–
70	0,661	0,586	0,521	0,441	–	–	–
80	0,669	0,592	0,527	0,443	–	–	–
90	0,676	0,599	0,508	0,445	–	–	–
100	0,681	0,605	0,537	0,448	0,372	–	–
110	–	–	0,543	0,449	0,366	–	–
120	–	–	–	0,450	0,359	–	–
130	–	–	–	–	0,352	0,328	–

Продовження табл. 1.77

1	2	3	4	5	6	7	8
140	–	–	–	–	0,347	0,317	–
150	–	–	–	–	0,339	0,306	–
160	–	–	–	–	–	0,294	–
170	–	–	–	–	–	0,284	0,253
180	–	–	–	–	–	–	0,241

Значення в'язкості системи NH_4NO_3–H_2O на лініях кипіння, кристалізації NH_4NO_3 та води наведені в табл. 1.78 (*Сорина, Козловская & Цеханская*, 1974).

Таблиця 1.78

В'язкість водних розчинів нітрату амонію

Концентрація NH_4NO_3, % мас.	t, °С	μ, мПа·с	Концентрація NH_4NO_3, % мас.	t, °С	μ, мПа·с
На лінії кристалізації нітрату амонію					
42,4	–16,9	2,375	94,0	114,2	4,440
50,0	–6,8	2,250	95,0	121,0	4,900
60,0	3,6	2,180	96,0	127,4	5,320
70,0	30,0	2,250	97,0	134,4	5,720
80,0	57,5	2,525	98,0	145,8	5,920
85,0	71,5	2,750	99,0	157,0	5,875
90,0	92,7	3,400	100,0	170,0	5,710
92,0	104,0	3,840	–	–	–
На лінії кристалізації води					
0	0	1,775	30,0	−11,7	1,810
10	–3,9	1,620	40,0	−15,6	2,020
20	–7,7	1,670	–	–	–
На лінії кипіння					
0	100,0	0,290	85,0	137,0	1,710
10,0	101,5	0,285	90,0	147,4	2,170
20,0	103,0	0,295	92,0	155,7	2,500
30,0	105,8	0,330	94,0	166,5	2,880
40,0	107,1	0,385	95,0	174,5	2,975
42,4	107,8	0,400	96,0	185,8	3,030
50,0	108,4	0,430	97,0	200,3	3,030
60,0	113,0	0,620	98,0	211,0	3,000
70,0	119,2	0,880	99,0	222,0	2,900
80,0	128,7	1,340	100,0	232,0	2,825

За даними робіт (*Wishaw & Stokes*, 1954), (*Порай-Кошиц, Сазонов & Шмуйлович*, 1973) приведені в табл. 1.79 значення коефіцієнтів дифузії в системі NH_4NO_3–H_2O.

Таблиця 1.79

Коефіцієнти дифузії ($D \cdot 10^5$, см^2/с) в системі NH_4NO_3–H_2O

Концентрація NH_4NO_3, % мас.	Температура, °С			Концентрація NH_4NO_3, % мас.	Температура, °С		
	25	40	60		25	40	60
0	1,93	2,62	3,65	18,60	1,60	–	–
0,80	1,77	2,48	3,13	22,00	1,58	2,25	2,80
1,60	1,75	2,45	3,06	28,30	1,52	–	–
3,95	1,72	2,43	3,03	34,90	1,47	–	–
8,45	1,69	2,40	3,01	40,90	1,42	–	–
11,50	1,66	–	–	46,60	1,37	–	–
15,10	1,63	2,35	2,96	51,80	1,32	–	–

За даними роботи (*Бекназаров, Голубев & Михельсон*, 1974) значення коефіцієнта дифузії води в 98,0–99,8%-вому плаві аміачної селітри при температурі 170°С дорівнює $7{,}15 \cdot 10^{-5}$ см^2/с. При введенні в плав 0,3% сульфату амонію коефіцієнт дифузії води при цих же умовах зменшується до $4{,}9 \cdot 10^{-5}$ см^2/с.

В табл. 1.80 наведені значення ізобарної теплоємності водних розчинів аміачної селітри за даними роботи (*Сорина, Козловская & Цеханская*, 1977).

Таблиця 1.80

Теплоємність (C_p, кДж/(кг·К)) водних розчинів аміачної селітри

Концентрація NH_4NO_3, % мас.	Температура, °С			
	25	50	75	100
1	2	3	4	5
10	3,842	3,854	3,871	3,884
15	3,690	3,704	3,723	3,741
20	3,549	3,566	3,578	3,599
25	3,410	3,432	3,440	3,453
30	3,285	3,306	3,310	3,327
35	3,162	3,181	3,183	3,202
40	3,051	3,063	3,068	3,076
45	2,939	2,946	2,957	2,959
50	2,829	2,833	2,837	2,842
55	2,732	2,733	2,737	2,741

Таблиця 1.80

1	2	3	4	5
60	2,632	2,632	2,637	2,640
63,7	2,567	2,574	2,574	2,574
65	–	2,540	2,540	2,640
70	–	2,452	2,457	2,457
75	–	–	2,377	2,377
80	–	–	2,302	2,310

Гранули аміачної селітри, що утворюються при кристалізації її розплаву, є капілярнопористим тілом. Відповідно до прийнятої класифікації макропори мають ефективний радіус пор більше 10^{-7} м (10^3 Å), перехідні пори — від $25 \cdot 10^{-10}$ м до 10^{-7} м ($25 \cdot 10^3$ Å) і мікропори — менше $25 \cdot 10^{-10}$ м (25 Å). В табл. 1.81 наведені відомості про структуру пор NH_4NO_3 як чистого, так і з неорганічними добавками.

Таблиця 1.81

Структура пор аміачної селітри з неорганічними добавками

№ зразка	Добавка	Загальна поруватість, $см^3/г$	Перехідні пори		Макропори	
			об'єм, $см^3/г$	% від загальної поруватості	об'єм, $см^3/г$	% від загальної поруватості
1	Без добавок	0,060	0,020	33,4	0,040	66,6
2	0,3% $(NH_4)_2SO_4$	0,052	0,044	84,6	0,008	15,4
3	0,18% $(NH_4)_2SO_4$ + + 0,3% P_2O_5	0,047	0,040	84,8	0,007	15,2
4	1,2% $Mg(NO_3)_2$	0,040	0,025	62,7	0,015	37,3
5	2% бентоніту Черкаського родовища	0,063	0,048	76,2	0,015	23,8

Аміачна селітра відрізняється високою гігроскопічністю. Процес поглинання вологи з повітря твердою сіллю протікає в дві стадії. Спочатку суха сіль адсорбує вологу, яка покриває більшу частину поверхні кристалів, утворюючи плівку насиченого розчину. Якщо парціальний тиск водяної пари в повітрі більше, ніж тиск пари над насиченим розчином, то речовина буде поглинати вологу з повітря. Відносна вологість повітря, при якій речовина не зволожується і не підсихає, називається гігроскопічною точкою. Гігроскопічна точка є функцією температури, що випливає з визначального рівняння:

$$X = \frac{P_н}{P} \cdot 100, \qquad (1.129)$$

де $P_н$ — парціальний тиск пари води над насиченим розчином речовини;

P — парціальний тиск насиченої водяної пари при даній температурі;

X — відносна вологість повітря, %.

Гігроскопічні точки ($Г$) аміачної селітри при різних температурах мають (у % відносної вологості X) такі значення:

Температура, °С	10	15	20	25	30	40	50
Гігроскопічна точка, %	75,3	69,8	66,9	62,7	59,4	52,5	48,4

Додавання в плав аміачної селітри розчинних неорганічних солей знижує гігроскопічну точку. Так, при додаванні 1,2% $Mg(NO_3)_2$ гігроскопічна точка знижується від 62,7 до 57,3% (*Пестов*, 1947).

Гігроскопічні властивості NH_4NO_3 можна характеризувати швидкістю поглинання вологи. Швидкість поглинання води гранулами аміачної селітри з неорганічними добавками, склад яких наведено в табл. 1.81, при початковій вологості зразків 0,2–0,3% (за Фішером) представлена нижче:

№ зразка (см. табл. 1.81)	1	2	3	4	5
Швидкість поглинання, %/хв.	0,069	0,062	0,069	0,160	0,134

З наведених даних випливає, що при введенні в аміачну селітру 1,2% $Mg(NO_3)_2$ швидкість поглинання вологи збільшується в 2,3 рази порівняно з чистою сіллю, що обумовлено зниженням гігроскопічної точки NH_4NO_3.

Бентоніт, введений в плав аміачної селітри, збільшує швидкість поглинання вологи внаслідок того, що має велику питому поверхню (*Цицишвили*, 1972). Введенням неорганічних розчинних солей можна поліпшити гігроскопічні властивості NH_4NO_3. Для цієї мети необхідно застосовувати гідрофобні покриття.

Чиста аміачна селітра плавиться при 169,6°С. У початковий період нагрівання при 110°С відбувається ендотермічна дисоціація NH_4NO_3 на аміак і нітратну кислоту за рівнянням:

$$NH_4NO_3 \rightarrow NH_3 + HNO_3 - 174{,}4 \text{ кДж}. \qquad (1.130)$$

Швидкість цієї реакції при атмосферному тиску незначна і залежить не тільки від температури, але й від інших факторів. При 165°С втрата маси NH_4NO_3 не перевищує 6% на добу (*Розман*, 1957).

Аміак менш розчинний в розплаві, ніж HNO_3, і тому видаляється швидше. Наявність нітратної кислоти в розплаві обумовлює автокаталітичний характер терморозкладання.

В інтервалі температур 200–270°С протікає екзотермічна реакція розкладання NH_4NO_3 на оксид динітрогену і воду за рівнянням:

$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O + 36{,}8\ кДж. \qquad (1.131)$$

Вважають, що термічне розкладання аміачної селітри протікає за такими стадіями:

– дисоціація NH_4NO_3 на NH_3 та HNO_3;
– термічне розкладання HNO_3 на оксид нітрогену (IV), O_2 та H_2O;
– взаємодія оксиду нітрогену (IV) з NH_3.

При інтенсивному нагріванні NH_4NO_3 до 220–240°С розкладання солі може викликати її спалах. Присутність вологи в аміачній селітрі дуже сильно впливає на склад газів, які утворюються при її розкладанні. Так, при розкладанні сухої солі в газовій фазі міститься 71,2% N_2O, 2,5% O_2 та 26,3% інших компонентів, а при розкладанні вологої селітри в газовій фазі перебуває 45% N_2O, 13% NO, 10% NH_3, 6% O_2 та 28–35% N_2.

Розкладання аміачної селітри може протікати і за таких реакцій:

$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2 + 2H_2O + 0{,}5O_2, \qquad (1.132)$$
$$2NH_4NO_3 \rightarrow N_2 + 2NO + 4H_2O, \qquad (1.133)$$
$$3NH_4NO_3 \rightarrow 2N_2 + NO + NO_2 + 6H_2O, \qquad (1.134)$$
$$4NH_4NO_3 \rightarrow 3N_2 + 2NO_2 + 8H_2O, \qquad (1.135)$$
$$5NH_4NO_3 \rightarrow 2HNO_3 + 4N_2 + 9H_2O, \qquad (1.136)$$
$$8NH_4NO_3 \rightarrow 5N_2 + 4NO + 2NO_2 + 16H_2O, \qquad (1.137)$$
$$4NH_4NO_3 \rightarrow 2NH_3 + 3NO_2 + NO + N_2 + 5H_2O. \qquad (1.138)$$

При взаємодії оксиду нітрогену (IV) з NH_4NO_3 утворюється N_2, HNO_3 та H_2O:

$$NH_4NO_3 + 2NO_2 \rightarrow N_2 + 2HNO_3 + H_2O + 232\ кДж. \qquad (1.139)$$

Тепловий ефект реакції (1.139) більш ніж в 6 разів вище теплового ефекту реакції (1.131). Таким чином, можна припустити, що в закисленій аміачній селітрі навіть при звичайних температурах внаслідок протікання реакції (1.139) відбувається самовільне терморозкладання, яке при великій масі NH_4NO_3 може привести до бурхливого розкладання солі.

Розкладання аміачної селітри значно посилюється при нагріванні в присутності HNO_3, HCl, H_2SO_4, деяких органічних речовин і багатьох металів в порошкоподібному стані. Схильність NH_4NO_3 до розпаду при високих температурах значно зменшується в присутності нітратів кальцію і магнію, вапнякового пилу, трикальційфосфату й особливо карбаміду.

Швидкість терморозкладання нітрату амонію вивчена багатьма авторами. Кінетичні рівняння і розраховані на їх основі значення констант швидкості наведені в табл. 1.82.

Таблиця 1.82

Залежність константи швидкості розпаду NH_4NO_3 від температури

Літературне джерело	Рівняння константи швидкості	Температура, К	Константа швидкості $k\cdot10^4$, хв$^{-1}$	$\lg(k\cdot10^4)$
Rosser, Inami, & Wise, 1963	$k = 10^{15} exp\left(\frac{-41000}{RT}\right)$	498 523 548	12,0 87,0 523,0	1,079 1,940 2,718
Guiochon, 1960	$k = 10^{13,3} exp\left(\frac{-36500 \pm 1800}{RT}\right)$	498 523 548	22,3 140,0 630,0	1,348 2,146 2,800
Bennett, 1972	$k = 10^{12,8} exp\left(\frac{-35550 \pm 1500}{RT}\right)$	498 523 548	18,0 99,6 480,0	1,256 1,998 2,681
Keenan & Dimitriades, 1961	$k = 10^{18,3} exp\left(\frac{-49450}{RT}\right)$	498 523 548	4,8 51,0 435,0	0,681 1,707 2,638
Shah & Oza, 1932	$k = 10^{14,7} exp\left(\frac{-39000 \pm 3000}{RT}\right)$	498 523 548	45,6 294,0 1620,0	1,659 2,469 3,210
Robertson, 1948	$k = 10^{15,6} exp\left(\frac{-40500 \pm 2500}{RT}\right)$	498 523 548	79,2 591,6 3300,0	1,898 2,772 3,518
Cook & Abegg, 1956	$k = 10^{14,1} exp\left(\frac{-38300 \pm 300}{RT}\right)$	498 523 548	21,8 138,0 612,0	1,338 2,140 2,787
Сидорина, 1975	$k = 10^{13,7} exp\left(\frac{-38000 \pm 4000}{RT}\right)$	498 523 548	13,8 87,0 451,0	1,140 1,939 2,654

Отримані в роботі (*Сидорина*, 1975) дані задовільно узгоджуються з найбільш достовірними відомими результатами по термічному розкладанню аміачної селітри. В роботі досліджено кінетику терморозпаду трьох промислових зразків NH_4NO_3, що містять одну з добавок:

– 0,7%% доломіту (в перерахунку на CaO і MgO);
– 1,0% фосфорної сполуки (в перерахунку на P_2O_5);
– 0,16% сульфату амонію.

На основі отриманих даних про швидкість терморозкладання зазначених зразків при 200–275°С виведені відповідні кінетичні рівняння:

$$k_{доломіт} = 6{,}25 \cdot 10^{12} \, exp\left(\frac{-35000}{RT}\right), \qquad (1.140)$$

$$k_{фосфат} = 1{,}8 \cdot 10^{15} \, exp\left(\frac{-40500}{RT}\right), \qquad (1.141)$$

$$k_{сульфат} = 9{,}7 \cdot 10^{13} \, exp\left(\frac{-39000}{RT}\right). \qquad (1.142)$$

Значення констант швидкості, розраховані на основі кінетичних рівнянь для чистої аміачної селітри і з добавками, представлені в табл. 1.83.

Таблиця 1.83

Константи швидкості термічного розкладання чистої аміачної селітри та з різними добавками

Температура, К	Константа швидкості термічного розпаду $k \cdot 10^4$, хв$^{-1}$			
	NH_4NO_3 (х.ч.)	аміачної селітри з добавкою		
		доломітовою	фосфорною	сульфату амонію
453	0,286	1,00	0,661	0,187
473	1,72	5,12	4,38	1,15
498	13,8	32,9	37,6	9,15
523	87,0	177,0	263,0	59,5
548	451,0	812,0	1550,0	328,0

В роботі (*Мошкович*, 1977) досліджено термічне розкладання аміачної селітри при підвищеному тиску. Результати досліджень наведені в табл. 1.84.

Таблиця 1.84

Середні значення швидкостей терморозкладання аміачної селітри при тисках 0,1; 1,1 МПа і температурі 200°С

Час розкладання, хв.	Швидкість розкладання при 1,1 МПа, $см^3/(г·хв.)$	Інтенсивність наростання швидкості $\omega_{\tau+1}/\omega_\tau$	Швидкість розкладання при 0,1 МПа, $см^3/(г·хв.)$	Інтенсивність наростання швидкості $\omega_{\tau+1}/\omega_\tau$	Співвідношення швидкостей розкладання при 0,1 і 1,1 МПа
60	1,4	2,07	2,0	2,40	1,43
120	2,9	1,55	4,8	1,73	1,65
180	4,5	1,40	8,3	1,50	1,84
240	6,3	1,32	12,4	1,44	1,97
300	8,3	1,28	17,8	1,33	2,07
360	10,6	1,26	23,6	1,26	2,18
420	13,4	1,23	29,8	1,13	1,89
480	17,8	1,22	33,8	1,09	1,60
540	21,7	–	34,8	–	–

Порівняння швидкостей показує, що терморозкладання протікає при атмосферному тиску більш інтенсивно, ніж при 1,1 МПа. Спочатку співвідношення відповідних швидкостей зростає з часом, а потім знову зменшується. При різних значеннях температури, тиску і часу протікання процесу сумарний ефект від спільного впливу цих параметрів на терморозкладання аміачної селітри може бути різним.

При взаємодії NH_4NO_3 з деякими відновниками (мідь, сульфіди, колчедан та ін.) утворюється нітрит амонію, в присутності якого різко зростає можливість вибуху селітри.

Втрати аміачної селітри при її термічному розкладанні порівняно невеликі і в залежності від температури становлять:

Температура, °С	230	215	200
Втрати, %	0,50	0,25	0,15

1.12. Фізико-хімічні властивості пентаоксиду динітрогену

Вивченню фізико-хімічних властивостей оксидів нітрогену, які є проміжними продуктами при виробництві нітратної кислоти, присвячена досить велика кількість робіт. Фізико-хімічні властивості N_2O_5 досліджені порівняно мало.

Відносно незначна інформація з фізичних властивостей пентаоксиду динітрогену обумовлена, ймовірно, температурною нестійкістю цієї сполуки, яка в значній мірі розкладається при температурі вище 0°С. При 0°С тверда речовина має високий тиск пари (6,9 кПа), який збільшується до 37,7 кПа при 20°С і досягає однієї атмосфери при температурі 32,5°С.

У роботах (*Deville*, 1856), (*Неницеску*, 1968) вказано, що пентаоксид динітрогену є безбарвними прозорими кристалами у вигляді ромбічних пластинок, які при підвищенні температури забарвлюються до початку плавлення в жовтий колір, а при плавленні колір кристалів стає коричневим.

(*Deville*, 1856) встановив, що кристали плавляться при 20–30°С, а рідина починає кипіти при 45–50°С з розкладанням на діоксид нітрогену та кисень:

$$N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + O_2 \qquad (1.143)$$

Період напіврозпаду N_2O_5 становить 10 діб при 0°С і 10 годин при 20°С. При температурі не більш −10°С кристали зберігаються без розкладання протягом місяця, а при 25°С на сонячному світлі вони плавляться і розкладаються з вибухом.

У роботі (*Beber*, 1872) показано, що кристали N_2O_5 можуть зберігатися протягом декількох діб без помітного розкладання, а в роботі (*Berthelot*, 1824) автор указував, що N_2O_5 розкладається швидко при освітленні сонячними променями, але він не вибухає, а ні в твердому, а ні в газоподібному стані.

При взаємодії з водою N_2O_5 утворює нітратну кислоту високої концентрації. Питома вага кристалів N_2O_5, дорівнює 1630–1640 кг/м^3, є найбільшою в порівнянні з іншими оксидами нітрогену. Теплота плавлення N_2O_5 становить 321,3 кДж/кг, а теплота випаровування при 0°С — 495,6 кДж/кг, теплота розчинення у воді — 70,5 кДж/моль (*Миниович*, 1961).

Величини тепла сублімації, розраховані за допомогою рівняння Клапейрона – Клаузіуса, становлять від 50,4 до 1512 кДж/кг при −10°С (*Daniels*, 1921).

Виміри питомої теплоємності та ентропії N_2O_5 в межах температур від −263°С до −23°С описані в роботі (*Graw*, 1931), які представлені в таблиці 1.85.

Таблиця 1.85

Залежність питомої теплоємності та ентропії N_2O_5 від температури

Температура, °С	–263	–223	–173	–123	–73	–23
Питома теплоємність, Дж/(моль·град)	2,10	30,45	64,68	90,72	110,88	126,42
Ентропія, Дж/(моль·град)	1,38	19,74	52,08	83,16	112,14	139,02

Теплота реакції утворення N_2O_5 в газовій фазі була визначена по теплу прямої реакції N_2O_5 з монооксидом нітрогену, яка створює рівноважну суміш NO_2 з N_2O_5 (*Ray & Ogg*, 1957). Теплота утворення газоподібного N_2O_5 з елементів при 25°С є ендотермічною і становить 14,07 кДж/моль, вільна енергія утворення — 118,35 кДж/моль, ентропія — 357 Дж/(моль·град), питома теплоємність — 84,84 Дж/(моль·град) (*Карапетьянц & Карапетьянц*, 1968). Теплота і ентропія сублімації при температурі 32,4°С становлять відповідно 57,3 кДж/моль і 186,9 Дж/(моль·град). Висока леткість N_2O_5 обумовлюється його прихованою теплотою сублімації, яка низька в порівнянні з прихованими теплотами більшості іонних кристалів. При сублімації N_2O_5 енергія, що виділилася в процесі утворення ковалентного зв'язку N–O з подальшим перерозподілом електронів, повинна по суті компенсуватися витратою енергій в гратках. Дослідним шляхом встановлено, що енергія атомізації N_2O_5 становить 2252 кДж/моль, а розрахунками показано, що енергії атомізації можуть бути відтворені з середнім відхиленням 46,6 кДж/моль.

Теплота розчинення газоподібного N_2O_5 у воді становить 84,8 кДж/моль. Існування чистого N_2O_5 в рідкій фазі викликає сумнів, оскільки температура плавлення лежить вище за температуру сублімації і дана система ускладнюється внаслідок забруднення N_2O_4, що утворюється, пригнічуючи дійсну температуру плавлення. Температура плавлення за даними авторів роботи (*Lowry & Lemon*, 1935) змінювалася від 37,3°С до 40,7°С. Автори вважають, що температура плавлення N_2O_5 становить 41°С, але вони не можуть категорично стверджувати, що плавлення перебігає при повній відсутності продуктів розкладання, і указують, що будь-яка температура плавлення нижче 40°С несумісна з належною чистотою N_2O_5.

Авторами була ретельно вивчена температура кристалізації системи N_2O_5–N_2O_4. Результати досліджень представлені в табл. 1.86, з якої видно, що евтектична точка, дорівнює –15,8°С, відповідає масовому вмісту 10,8% N_2O_5.

Таблиця 1.86

Температура кристалізації системи N_2O_5–N_2O_4

Масовий склад		Евтектична температура, °С	Точка замерзання, °С	Тверда фаза	Точка замерзання, °С	Тверда фаза
N_2O_5	N_2O_4					
4,29	95,71	–	−11,8	N_2O_5	–	–
16,12	83,88	−15,8	−18,2	N_2O_5	−10,1	N_2O_5
19,46	80,54	−15,6	−19,1	N_2O_5	−6,4	N_2O_5
29,31	70,69	−15,7	−23,2	N_2O_4	1,1	N_2O_5
39,86	60,14	−15,8	–	–	8,0	N_2O_5
50,05	49,55	−15,7	–	–	12,9	N_2O_5

Тиск пари над твердим N_2O_5, представлений в таблиці 1.87, закономірно підвищується із зростанням температури (*Миниович*, 1961). Залежність тиску насиченої пари від температури виражається рівнянням Клапейрона – Клаузіуса і носить експоненціальний характер. Орієнтовні значення критичного тиску і молярного об'єму N_2O_5 розраховані (*Benko*, 1962), які відповідно дорівнюють 5,8 МПа і $6{,}75 \cdot 10^{-5}$ м^3.

Таблиця 1.87

Залежність тиску пари N_2O_5 від температури

Температура, °С	–20	–10,7	0	10,5	32,5
Тиск пари, кПа	1,3	2,5	6,9	17,6	101,3

У роботі (*Addison & Logan*, 1973) представлені розробки в хімії N_2O_5, приділяється велика увага використанню цієї сполуки як препаративного засобу. Включена також бібліографія з фізичних властивостей, причому найдокладніший розгляд приділяється тим властивостям, які мають значення під час роботи з N_2O_5 в лабораторії і при використанні його в реакціях.

У даній роботі показані результати досліджень мас-спектру N_2O_5, які свідчать про утворення осколкових іонів NO^+ і NO_2^+ при номінальній іонізуючій енергії електронів 11,5 еВ. Процеси, які можуть викликати зростання дроблення зразків, що вимірювалося, такі:

$$N_2O_5^+ \rightarrow NO^+ + NO_2 + O_2 \qquad (1.144)$$

$$N_2O_5^+ \rightarrow NO + NO_2^+ + O_2 \qquad (1.145)$$

$$N_2O_5^+ \rightarrow NO_2^+ + NO_3^- \qquad (1.146)$$

Рамановська спектроскопія показала, що структура N_2O_5 в твердому стані відрізняється від структури в паровій фазі або в розчині чотирихлористого вуглецю, хлороформу або хлороокису фосфору. Вивчення рамановського спектру твердого N_2O_5 при −40°С, підтвердило, що кристали мають іонну будову нітрату нітронію, оскільки спостерігалися дві різкі лінії на довжині хвилі 1394 см$^{-1}$ та 1047 см$^{-1}$, що виникають в результаті повністю симетричних розтягнутих видів коливань лінійних іонів NO_2^+ і плоских трикутних іонів NO_3^- відповідно.

Рентгенографічні дослідження на безбарвних шестигранних призмах також підтвердили структуру твердого N_2O_5, зображену на рис. 1.30.

Знайдено, що кристал має досить незвичайну структуру шару, в якій кожен іон оточений трьома сусідами з протилежним зарядом замість звичайної сфери координації з 6 або 8 сусідів. Лінійні іони нітронію паралельні шестикратній осі "С", а плоскі іони нітратів перпендикулярні цій осі. Атом нітрогену поруч з кожним іоном нітронію оточений трьома іонами нітратів

в тій же площині, кожен з яких розташовує два зі своїх атомів кисню симетрично по відношенню до нітрогену нітронію. Такий кристал має дуже яскраво виражену площину розщеплювання, перпендикулярну до осі "С". Очевидно, тяжіння між іонами значно слабкіше уздовж цієї осі, ніж у напрямі осі "А".

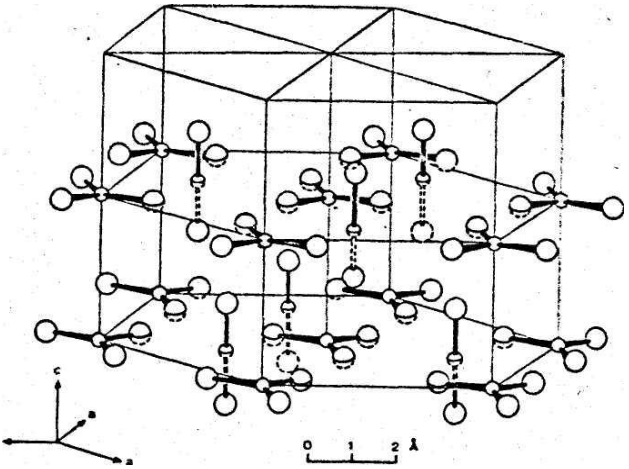


Рис. 1.30. Будова кристалічного пентаоксиду динітрогену (1 Å = 0,1 нм)

Представляє інтерес симетричне двозубе розташування нітратних аніонів близько катіону нітронію, оскільки воно, очевидно, є переважною орієнтацією нітратної групи щодо катіонів металів, за умови, що вони мають сферичні або циліндрові симетричні конфігурації електронів. При такому розташуванні оптимізуються взаємодії катіону з киснем, і воно особливо важливе для дрібних катіонів, що сильно поляризуються.

(*Curtus & Wilson*, 1965), використовуючи значення теплоти утворення нітрат-іону, визначили енергію кристалічної ґратки для N_2O_5, яка дорівнює −659±8 кДж/моль, і показали, що електростатична енергія N_2O_5 в значній мірі залежить від розподілу заряду усередині двох іонів. Розподіл зарядів, оцінений методом Хюккеля, приводить до значення електростатичної енергії, майже рівної ентальпії ґратки −647±21 кДж/моль, що відповідає даній іонній моделі N_2O_5.

Інфрачервоне дослідження кристалів N_2O_5 при температурі рідкого азоту дало дві не основні смуги в спектрі комбінаційного розсіяння іону нітронію, а також три основні смуги іонів нітрату, активних в інфрачервоному спектрі. Було відмічено також, що сублімація і швидка конденсація N_2O_5 при температурі рідкого нітрогену веде до утворення прозорого скловидно-

го матеріалу, що має спектр, який нагадує спектр ковалентної молекули в газовій фазі (*Hisatsune, Devlin & Wada*, 1962). Подальше дослідження цього явища показало, що при нагріванні проби до −80°С, спочатку сконденсованою при температурі −180°С, з подальшим повторним охолодженням до нижчої температури, спектр по суті такий, як і в іонного нітрату нітронію, а біля твердих зразків є також багато слабких смуг, які відсутні в спектрі газу. Автори передбачають, що ці смуги можуть походити від якоїсь проміжної смуги, яка приводить до глибоких структурних змін від ковалентної в іонну форму.

На рис. 1.31 зображені інфрачервоні спектри ковалентних і іонних форм твердого пентаоксиду динітрогену при температурі −175°С в області хлористого натрію. Для порівняння представлений спектр газу при температурі 25°С.

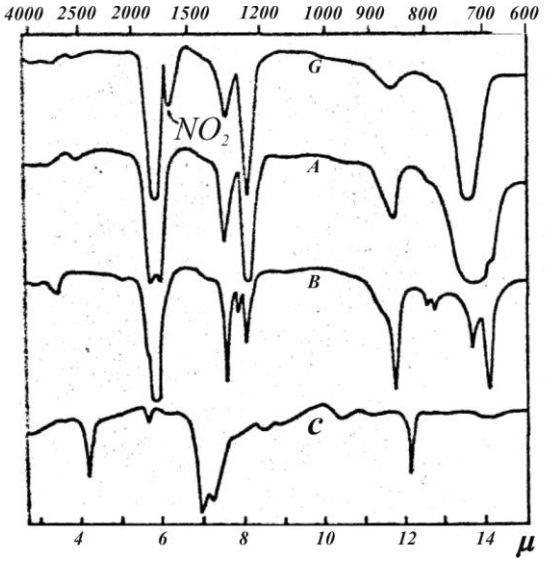


Рис. 1.31. Інфрачервоний спектр пентаоксиду динітрогену

Спектр А типовий для аморфного твердого N_2O_5, отриманого при швидкій конденсації з газу.

Різкіші смуги спектру В пов'язані з наявністю великої кількості кристалічних форм ковалентної твердої N_2O_5.

Конденсація N_2O_5 при температурах рідкого гелію, аргону і діоксиду вуглецю дає єдину ковалентну форму твердої N_2O_5.

Пентаоксид динітрогену був також вивчений при низьких температурах в матрицях аргону і діоксиду вуглецю. N_2O_5 міг зберігатися в CO_2 про-

тягом 12 годин в ковалентній формі при температурі рідкого нітрогену. Дані коливань спектроскопічного аналізу газоподібного і твердого N_2O_5 з наявністю молекули $O_2N–O–NO_2$ і виміри дипольних моментів в розчині чотирихлористого вуглецю показали, що ковалентна молекула повинна мати зігнутий скелет N–O–N.

На основі вібраційного розподілу було зроблено припущення, що бар'єр для груп NO_2 з внутрішнім обертанням низький, а розрахунки ентропії орієнтовної нормальної координати показують, що частота деформації кута N–O–N повинна з'явитися приблизно при 0,85 $м^{-1}$, хоча експериментально це не підтвердилося. Дослідження дифракції електронів пари N_2O_5 дало зразок, відповідний кисневому мосту між двома групами NO_2.

Електронографічно на основі візуальної оцінки інтенсивності досліджена будова молекул $O_2N–O'–NO_2$ (*Акиншин, Вилков & Россоловский*, 1960). Аналіз експериментальних даних по методу радикального розподілу і послідовних наближень приводить до значень міжатомних відстаней N=O — 1,21 Å, N–O' — 1,46 Å і куту між ONO — 134°±5°. Кут між площинами двох груп NO_2 становить 95°±3°. На рис. 1.32 схематично зображені отримані результати.

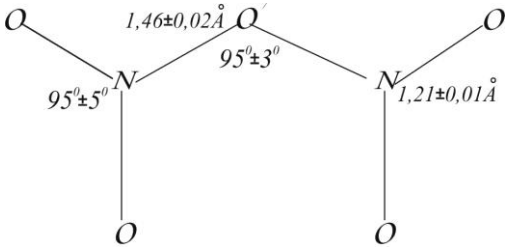


Рис. 1.32. Структура пентаоксиду динітрогену в газовій фазі

Орієнтовний аналіз звичайної координати N_2O_5 в структурних одиницях надав допомогу в розподілі коливального спектру газу. Отримані результати представлені в таблиці 1.88. Основні частоти груп NO_2 розщеплюються приблизно при 1720, 1240 і 740 $см^{-1}$ на два компоненти в спектрі ковалентного твердого N_2O_5. Вони були приписані комбінаціям у фазі і поза фазою коливань обох нітрогруп. За допомогою відомих частот коливань були визначені потенційні функції молекулярного N_2O_5 по змішаних амплітудах коливань, вимірюваним методом електронної фракції газів.

Вивчення фотоелектронних спектрів молекул N_2O_5 показало, що вони мають плоску будову з кутом ONO ~120° (*Ames & Turner*, 1976).

Класично важливим є добре відоме температурне розкладання N_2O_5, оскільки це була перша гомогенна газофазна реакція першого порядку. Експериментально доведено, що швидкість розкладання газоподібного N_2O_5 не

змінюється від поверхневих ефектів, не каталізується і на нього не впливає присутність великої кількості чужорідних речовин. Це підтверджено при вивченні швидкостей розкладання N_2O_5 в різних розчинниках (*Eyring & Daniels*, 1930), констант швидкості першого порядку ($k_{уявн}$) і енергій активації (E), які показані в таблиці 1.89.

Таблиця 1.88

Коливальний спектр газоподібного N_2O_5 (передбачувана точка групової симетрії C_{2Y})

Симетрія і орієнтовний вид коливань	Частота, $см^{-1}$
A_1 Y_1 несиметричне розтягування *N–O*	1728
Y_2 симетричне розтягування *N–O*	1338
Y_3 нітродеформація	743
Y_4 нітро в плоскій породі	~ 614
Y_5 симетричне розтягування *N–O* (*NON*)	~ 353
Y_6 деформація *N–O–N*	~ 85
A_2 Y_7 нітровзмах за межі площини Y_8 нітрокрутіння	– –
Y_9 нітровзмах за межі площини	577
Y_{10} нітрокрутіння	–
B_2 Y_{11} несиметричне розтягування *N–O*	1728
Y_{12} симетричне розтягування *N–O*	1247
Y_{13} несиметричне розтягування *N–O (NON)*	860
Y_{14} нітродеформація	743
Y_{15} нітро в плоскій породі	~353

Таблиця 1.89

Значення констант швидкості першого порядку ($k_{уявн}$) і енергії активації (E) при розкладанні пентаоксиду динітрогену в різному середовищі

№	Середовище	$k_{уявн}$, $(с^{-1})\cdot 10^5$	E, *кДж*·моль$^{-1}$
1	Газова фаза	3,38	103,7
2	Чотирихлористий вуглець	4,09–4,69	107,1–102,5
3	Хлороформ	3,72–5,54	102,5–103,3
4	Хлористий етилен	4,79–6,56	102,5–104,6
5	Пентахлоретан	4,30	105,0
6	Нітрометан	3,13	102,9
7	Бром	4,27	100,8
8	Тетраоксид динітрогену	7,05	105,0
9	Нітратна кислота	0,147	118,9
10	Хлористий пропілен	0,510	113,4

Приведене у (*Неницеску*, 1968) значення константи швидкості розпаду газоподібного N_2O_5 при 35°С становить $1{,}32 \cdot 10^{-4}$ $с^{-1}$. Константа швидкості розкладання N_2O_5, розчиненого в нітратній кислоті, зменшується в 23 рази, а розчиненого в хлористому пропілені — в 7 разів.

Значення констант швидкостей при початковому тиску від 4,3 до 90,5 кПа становлять $2{,}03 \cdot 10^{-1}$ $хв^{-1}$ при 25°С, $29{,}9 \cdot 10^{-3}$ $хв^{-1}$ при 45°С і $292 \cdot 10^{-3}$ $хв^{-1}$ при 65°С (*Миниович*, 1961). Реакція розкладання є реакцією першого порядку аж до дуже низького тиску, проте, виявилось, що вона швидше комплексна, ніж мономолекулярна.

Прийнятий на сьогодні механізм може бути представлений у вигляді чотирьох елементарних реакцій:

$$N_2O_5 \xleftrightarrow{k_1} NO_2 + NO_3 \qquad (1.147)$$

$$NO_2 + NO_3 \xleftrightarrow{k_2} N_2O_5 \qquad (1.148)$$

$$NO_2 + NO_3 \xleftrightarrow{k_3} NO + O_2 + NO_2 \qquad (1.149)$$

$$NO + NO_3 \xleftrightarrow{k_4} 2NO_2 \qquad (1.150)$$

де $k_2 >> k_3$, $k_4 >> k_3$.

Цей механізм, який був підтверджений низкою незалежних досліджень, проявляє унікальну властивість в тому, що реакції (1.148) і (1.149) є конкуруючими бімолекулярними реакціями між двома ідентичними, простими реагуючими речовинами. При дуже малій концентрації присутній нестійкий радикал $NO_3^{\bullet}$ за кімнатної температури. Передбачається, що сума всіх способів руйнування $NO_3^{\bullet}$ дуже приблизно врівноважує всі способи його утворення, а концентрація не змінюється з часом. При таких обставинах таке наближення до стійкого стану було б справедливе для таких груп в разі яких:

$$\frac{d\left[NO_3^{\bullet}\right]}{d\tau} = k_1 \cdot \left[N_2O_5\right] - k_2 \cdot \left[NO_2\right] \cdot \left[NO_3^{\bullet}\right] - k_3 \cdot \left[NO_2\right] \cdot \left[NO_3^{\bullet}\right] - k_4 \cdot \left[NO\right] \cdot \left[NO_3^{\bullet}\right], \qquad (1.151)$$

а для інших реагуючих проміжних речовин, наприклад NO:

$$\frac{d\left[NO\right]}{d\tau} = k_3 \cdot \left[NO_2\right] \cdot \left[NO_3^{\bullet}\right] - k_4 \cdot \left[NO\right] \cdot \left[NO_3^{\bullet}\right]. \qquad (1.152)$$

Таким чином:

$$\left[NO_3^{\bullet}\right] = \frac{k_1 \cdot \left[N_2O_5\right]}{(k_2 + 2 \cdot k_3)} \cdot \left[NO_2\right], \qquad (1.153)$$

тепер:

$$\frac{d\left[O_2\right]}{d\tau} = k_3 \cdot \left[NO_2\right] \cdot \left[NO_3^{\bullet}\right], \qquad (1.154)$$

отже:

$$\frac{d\left[O_2\right]}{d\tau} = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot \left[N_2O_5\right]}{(k_2 + 2 \cdot k_3)}. \qquad (1.155)$$

Передбачається, що ця реакція буде реакцією першого порядку, як спостерігалося з константою швидкості:

$$k_{уявн} = \frac{k_1 \cdot k_3}{(k_2 + 2 \cdot k_3)}. \qquad (1.156)$$

Переконливий доказ прийнятого механізму ґрунтується на обміні NO_2 з N_2O_5 в розчині CCl_4 і NO_2 з N_2O_5 в газовій фазі, реакції NO з N_2O_5 і розпадом N_2O_5, що каталізує розкладання озону (*Daniels, Wulf & Karrer*, 1922).

Слідує відзначити, що у присутності озону N_2O_5 не піддається розкладанню. Таким чином, атмосфера озону має використовуватися в тих реакціях N_2O_5, в яких необхідно уникнути отримання $N_2(N_2O_4)$.

Одне з найбільш значних досліджень з розкладання N_2O_5 включало ударний піроліз у присутності аргону при температурах 180–830°C.

За таких умов був отриманий кількісний вихід NO_2 і NO_3, що підтвердило присутність проміжного реагуючого NO_3 при низьких концентраціях і звичайних температурах. Отже, рівновага між N_2O_5, NO_2 і NO_3 є ключовою в кінетиці багатьох реакцій N_2O_5 при кімнатній температурі.

Подальше підтвердження механізму розкладання N_2O_5 спостерігалося спектрометрично в процесі піролізу N_2O_5 при температурі 83°C. Термодинамічні функції для рівноваги дисоціації $N_2O_5 \leftrightarrow NO_2 + NO_3$ були визначені на основі даних, отриманих в дослідах ударного піролізу, а також на основі вібраційних спектрометричних та обмежених кінетичних і термохімічних даних. Знайдена суттєва відповідність між величинами, отриманими за допомогою цих різних методів. Нижче приведені реакції (1.157)–(1.160):

a) $2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$; (1.157)
b) $NO + N_2O_5 = 3NO_2$; (1.158)
c) $2NO_2 + O_3 = N_2O_5 + O_2$; (1.159)
d) $2O_3 + N_2O_5 = 3NO_2 + N_2O_5$; (1.160)

можуть бути виражені з погляду таких елементарних стадій (1.161)–(1.166):

1. $N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$; (1.161)
2. $NO_2 + NO_3 \rightarrow N_2O_5$; (1.162)
3. $NO_2 + NO_3 \rightarrow NO + O_2 + NO_2$; (1.163)
4. $NO + NO_3 \rightarrow 2NO_2$; (1.164)
5. $NO_3 + NO_3 \rightarrow 2NO_2 + O_2$; (1.165)
6. $NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$; (1.166)

і ці механізми підсумовані, як:

a) 1, 2, 3, 4, із стійким станом NO, NO_3;
b) 1, 2, 4 із стійким станом NO_3;
c) 2, 6 із стійким станом NO_3;
d) 1, 2, 5, 6 із стійким станом NO_2, NO_3.

При дослідженнях гамма-радіолізу рідкого N_2O_4, N_2O і N_2O_5, був розкритий механізм процесу температурного розкладання N_2O_5. Проте, розкладання N_2O_5 стабілізується, оскільки гамма-промені примушують продукти N_2O_4 і O_2 повторно утворювати N_2O_5 в розчині N_2O_4.

Розчинність N_2O_5 в нітратній кислоті обмежена і в розчині явно видні раманівські лінії NO_2^+ та NO_3^-, а молекулярного N_2O_5 не виявлено. Оскільки чистий N_2O_5 неможливо отримати в рідкому вигляді, то виключено застосування як самоіонізуючого безводний розчинник.

Різними фізико-хімічними методами був вивчений склад розчинів N_2O_5 в сульфатній кислоті. У розбавленому розчині перебігає реакція:

$$N_2O_5 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2NO_2^+ + 3HSO_4^- + H_3O^+ \qquad (1.167)$$

У більш концентрованих розчинах утворюється молекулярна нітратна кислота:

$$NO_2^+ + 2HSO_4^- + H_3O^+ \rightarrow HNO_3 + 2H_2SO_4 \qquad (1.168)$$

Дослідження раманівських спектрів деяких рідких фаз системи N_2O_5–SeO_3–H_2O довело, що рівновага відбувається при молярних концентраціях N_2O_5 до 30%.

$$N_2O_5 + H_2SeO_4 \rightarrow NO_2^+ + HSeO_4^- + HNO_3 \qquad (1.169)$$

При концентраціях вище за цю відбувається полімеризація селенової кислоти:

$$2N_2O_5 + 2H_2SeO_4 \rightarrow NO_2^+ + HSe_2O_7^- + 3HNO_3 \qquad (1.170)$$

Оскільки в сульфатній та селеновій кислотах присутній всього лише один з іонних компонентів N_2O_5 і жодної з молекулярних форм, їх не можна розглядати як дійсні розчинники для N_2O_5, оскільки він зазнає значні перетворення в цьому середовищі. Аналогічні зауваження характерні для розчинів N_2O_5 у безводному фтористому водні, рамановські спектри яких показують одну єдину сильну і різку лінію, що приписується іону NO_2^+ при частоті 1400 $см^{-1}$.

Раманівський спектр розчину N_2O_5 в хлороокису фосфору містить характерні смуги при частоті 1243 і 1337 $см^{-1}$, які можуть бути приписані молекулярній формі N_2O_5. Пентаоксид динітрогену розчиняється в хлористому сульфурилі і він також молекулярний в цьому розчиннику. Вивчення фаз сумішей N_2O_5–N_2O_4 не дають доказу відносно утворення сполуки між обома оксидами і система показує одну просту евтектику (*Vegard*, 1931). N_2O_5 утворює стійкі розчини в рідкому діоксиді сірки.

У деяких органічних розчинниках розкладання N_2O_5 відбувається швидко при температурі 20°C. Розкладання перебігає за допомогою первинної дисоціації на радикали $NO_2^{\bullet}$ та $NO_3^{\bullet}$, як і в газовій фазі. Розчинність N_2O_5 в хлороформі декілька вище, ніж в чотирихлористому вуглеці. Рамановські спектри указують на молекулярну природу N_2O_5 в цих двох розчинниках, а також в етилнітраті й інших аліфатичних естерах нітратної кислоти. Оскільки розчини в $POCl_3$, CCl_4 і $CHCl_3$ можна розглядати, як повністю неіонізовані, окрім системи розчинника N_2O_5. Проміжний ступінь самоіонізації міг би очікуватися в нітрометані або сульфолані. На підставі досліджень ядерно-магнітного резонансу отриманий подальший доказ щодо характеру розчинів N_2O_5 в CCl_4 і безводною HNO_3. Результати досліджень зведені в табл. 1.90, в якій дані хімічні зрушення (ppm) щодо водного іону нітрату як зовнішній стандарт ($\delta\ NO_3^-$). Для кожного дослідженого розчину спостерігалася єдина резонансна лінія.

В разі розчину CCl_4 вона збігається з магнітною еквівалентністю обох атомів нітрогену в молекулярній формі O_2NONO_2. Було знайдено, що положення резонансних ліній для розчинів в безводній нітратній кислоті залежить від концентрації N_2O_5, зміщуючись від 43 ppm в чистій кислоті у напрямі отримання резонансу іону нітронію. Були проведені виміри хімічного зрушення в різних розчинниках NO_3^-, NO_2^+ і N_2O_5 або CCl_4. Проте, якщо зробити звичайне припущення про те, що для ^{14}N зрушення розчинника не-

значні, близько ковалентного N_2O_5 зрушення відбувається майже точно при середньому положенні значень NO_3^- і NO_2^+.

Таблиця 1.90

Хімічні зв'язки ^{14}N, ppm

Видова категорія	Розчинник	δ NO_3^-	Ширина ліній, Гц	Умови
NO_3^-	H_2O	O	8	Насичений розчин
N_2O_5	CCl_4	62	40	100%
HNO_3	–	43	10	Мольне співвідношення
N_2O_5	HNO_3	48	30	HNO_3:N_2O_5 ~ 3:1
NO_2^+	H_2SO_4	126	29	80% H_2SO_4; 20% HNO_3; 80°C

У розчинах HNO_3–N_2O_5 рівновага реакції

$$N_2O_5 \rightarrow NO_2^+ + NO_3^- \qquad (1.171)$$

повністю зрушена вправо. Супроводжуюча самодисоціація нітратної кислоти

$$2\ HNO_3 \rightarrow NO_2^+ + NO_3^- + H_2O \qquad (1.172)$$

приводить до швидкого обміну між HNO_3, NO_2^+ і NO_3^- в таких розчинах. У таких розчинниках, як нітрометан, в яких може мати місце часткова іонізація N_2O_5, не спостерігається явище швидкого обміну з розчинником. Реакції між N_2O_5 й діоксаном, діізопропіл- та діетилестером перебігають швидко і з вибухом.

Ароматичні сполуки, наприклад, бензол, толуол, анілін, і навіть нітробензол бурхливо нітруються твердим N_2O_5 при кімнатній температурі. Така висока реакційна здатність твердого N_2O_5 може виникати або завдяки присутності NO_2^+, або групам NO_2, NO_3 і N_2O_5, які є компонентами пари при рівновазі з твердою фазою при звичайних температурах. У неіонізованих розчинниках всі групи N_2O_5, NO_2 і NO_3 є потенційно реагуючими речовинами по відношенню до органічних сполук.

Пентаоксид динітрогену, як реагент по відношенню до елементів металів, неметалів і неорганічних сполук, застосовувався у вигляді чистої речовини, розчину в нітратній кислоті, розчину в HNO_3 і N_2O_4 ("рідкий пентаоксид динітрогену"), розчину в органічних розчинниках (CCl_4, $CHCl_3$, CH_3NO_2). На початковій стадії механізму термічного розкладання молекулярної форми з'являються незначні концентрації NO_2 і NO_3. NO_2^+ та NO_3^- можуть бути також присутніми при низьких концентраціях в органічних розчинниках з високою діелектричною константою, наприклад, CH_3NO_2. Про-

дуктами реакції між N_2O_5 та елементами металів або сполуками є зазвичай безводні нітрати або комплекси нітратометалів. Ці продукти проявляють деякі характерні особливості: структурні, термодинамічні і хімічні.

Спочатку їх часто отримували у вигляді комплексних сполук з пентаоксидом динітрогену, наприклад, $Th(MO_3)_4 \cdot 2N_2O_5$.

Продукти реакцій N_2O_5 з неметалами та їх сполуками більш різні за характером і вони непридатні для спрощення класифікації.

Встановлено, що "рідкий п'ятиоксид динітрогену" реагує безпосередньо з низкою металів: Na, K, Mg, Fe, Cu, Zn, Cd і Hg, з утворенням безводних нітратів. Цей реагент на відміну від чистої нітратної кислоти розчинятиме протягом декількох днів металеве золото при температурі 20°C. Сполука $Au(NO_3)_3 \cdot N_2O_5$ може кристалізуватися з отриманого розчину, якщо не буде високого вмісту N_2O_4. За наявності в розчині великої кількості N_2O_4 утворюється сполука $Au(NO_3)_3 \cdot N_2O_4$. Продукт приєднання пентаоксиду динітрогену отримується виключно у тому випадку, коли золото розчиняється в сумішах HNO_3–N_2O_5. За допомогою вібраційної спектроскопії і досліджень провідності показано, що продукти приєднання N_2O_5 до $Au(NO_3)_3$ виражаються у вигляді формули солей нітронію та аніону нітрозонію тетранітрату аурату, тобто $NO_2^+Au(NO_3)_4^-$ і $NO^+Au(NO_3)_4^-$, а структура аніону була встановлена за допомогою кристалографічного дослідження солі калію рентгенівськими променями.

Основними групами, які відповідальні за руйнування металів під дією "рідкого N_2O_5", є, мабуть, іони NO_2^+ та NO^+. Деякі благородні метали (Ru, Ir і Pt) навіть в порошкоподібному вигляді інертні по відношенню до цих сильно окиснювальних груп. Мало вивчені реакції металів з чистим твердим N_2O_5 або його розчинами в таких розчинниках, як CCl_4.

Наведені вище реакції мають велике значення для синтезу комплексів нітратів та безводних нітратів металів. У багатьох випадках при використанні N_2O_5 або N_2O_4 отримані однакові продукти. Проте в деяких випадках N_2O_5 дає явні переваги. Це може бути застосовано, зокрема, там, де метал може утворювати прості нітрати або нітрати оксидів. Перші легше можуть бути отримані в реакціях з N_2O_5. Галоїдні сполуки титану або цирконію реагують з N_2O_4, утворюючи нітрати оксидів $TiO(NO_3)_2$ і $ZrO(NO_3)_2$, а при використанні N_2O_5 отримані нітрати $Ti(NO_3)_4$ і $Zr(NO_3)_4$. Зазвичай в реакціях з N_2O_5 утворюється "нітрований" продукт. Таким чином, реакція суміші N_2O_4–ацетонітрил з роздрібненими шматочками ванадію дає сполуку VO_2NO_3, а реакція N_2O_5 з пентаоксидом диванадію дає тринітрат оксиду $VO_2(NO_3)_3$. Тільки при використанні N_2O_5 можуть бути отримані такі безводні нітрати металів або нітрати оксидів: $Al(NO_3)_3$, $SbO(NO_3)_3$, $Sn(NO_3)_4$, $Ti(NO_3)_3$, $Zr(NO_3)_3$, $Th(NO_3)_4$, $VO(NO_3)_3$, $NbO(NO_3)_3$, $TaO(NO_3)_3$, $Cr(NO_3)_3$, $CrO_2(NO_3)_2$, $MoO_2(NO_3)_2$, ReO_3NO_3, $Co(NO_3)_3$, $[Ir_3O(NO_3)_9]^+NO_3^-$, $Pd(NO_3)_4$, $Pt(NO_3)_4$.

Реакції безводних галоїдних сполук металів з N_2O_5 за типом схожі з реакціями фтористого натрію:

$$NaF + N_2O_5 = NaNO_3 + NO_2F, \qquad (1.173)$$

тобто виходить передбачуваний нітрат металу та галоїд нітрилу. Реакції фторидів металів фторокомплексів з N_2O_5 не були вивчені в такому ступені, як реакції з групами хлору. Проте отримання $Co(NO_3)_3$ з CoF_3 і N_2O_5 показує, що фториди мають дуже велике значення для синтезу нітратів металів, які мають високий ступінь окиснення, оскільки у фтористих системах відсутні потенційно відновні групи.

Реакція чистого твердого N_2O_5 і бурого безводного CoF_3 дає темно-зелений продукт при нагріванні до кімнатної температури. Після видалення надлишку N_2O_5 в потоці сухого азоту з подальшою сублімацією залишку при 35°C отримують нітрат кобальту у вигляді темно-зелених кристалів, які розчинні навіть в неполярних розчинниках, таких як CCl_4. Рентгенівська кристалографія показує, що така властивість може бути обумовлена присутністю переривистих молекул $Co(NO_3)_3$ в кристалічній ґратці, що мають сильні внутрішньомолекулярні і слабкі міжмолекулярні сили. Цю структуру $Co(NO_3)_3$ можна порівняти із структурою $Ti(NO_3)_4$ та $Sn(NO_3)_4$ і протиставити високополімерну ґратку $Cu(NO_3)_2$. Іншим основним продуктом реакції $CoF_3+N_2O_5$ є фтористий нітрил, хоча утворюється також фтористий нітрозил. Реакції аніонів фторметалів в стані сильного окиснення з N_2O_5 забезпечують потенційні шляхи синтезу відповідних нітратометалів. До цих пір на такі реакції звертали мало уваги, але вони заслуговують на широке дослідження. Так був отриманий $K_3Co(NO_3)_6$ з K_3CoF_6.

Реакції безводних галоїдних сполук металів з N_2O_5 супроводжуються утворенням нітрату металу і галоїду нітрилу. Фториди металів з N_2O_5 разом з нітратом металу і фторидом нітрилу можуть утворювати фтористий нітрозил.

Оскільки чистий N_2O_5 є кристалічною сполукою при звичайних температурах, реакції із сполуками металів часто є взаємодією двох твердих речовин. При використанні хлоридів металів відбувається реакція, що дає відповідні нітрати, в тому випадку, якщо хлориди складаються з дрібних (одно- або двоядерних) переривистих молекул ($TiCl_4$, $ZrCl_4$, $SnCl_4$). Якщо структура хлору містить 3-х розмірні ґратки ($FeCl_3$, $CrCl_3$), то реакція з N_2O_5 часто дуже сповільнена і відбувається тільки часткове заміщення хлориду нітратом. Проте якщо таку структуру ґраток можна буде зруйнувати конверсією до більш простої по структурі похідної, то тоді реакція, можливо, піде до завершення. Наприклад, безводний $FeCl_3$ слабо реагує з N_2O_5 як твердим, так в розчині CCl_4. Однак, сіль $NO^+FeCl_4^-$, отримана шляхом розчинення за-

ліза в рідкому хлористому нітрозилі, взаємодіє з N_2O_5 в CCl_4 і перетворюється в комплекс $NO_2^+Fe(NO_3)_4^-$.

Твердий п'ятихлористий молібден, що має відносно просту димірну структуру, легко реагує з чистим N_2O_5 з утворенням $MoO_2(NO_3)_2$. В ході реакцій шестихлор комплексів з "рідким N_2O_5" були виділені гексанітратокомплекси Sn(IV) і Pd(V). Аналогічні реакції хлоридів олова, паладію, ніобію, танталу дали тільки комплекси нітратних оксидів, наприклад, $Ta(NO_3)_4$ з тенденцією утворювати біля цих металів оксогрупи M(V).

Молекулярні рідини $VOCl_3$ і CrO_2Cl_2 плавно перетворюються на відповідні рідкі нітрати при взаємодії з чистим N_2O_5. Реакції ReO_3Cl з чистим N_2O_5, а також $NbCl_5$ і $TaCl_5$ з "рідким N_2O_5" ведуть до повного видалення хлору і утворення сполук ReO_3NO_3, $NbO(NO_3)_3$, $TaO(NO_3)_3$, відповідно, але ці продукти нелеткі і, можливо, полімерні, подібні $MoO_2(NO_3)_2$.

Багато оксидів в стані окиснення безпосередньо реагують з чистим N_2O_5, утворюючи комплекси нітратних оксидів. Таким чином, V_2O_5, CrO_3, MoO_3, UO_3 і Re_2O_7 перетворюються на $VO(NO_3)_3$, $CrO_2(NO_3)_2$, $MoO_2(NO_3)_2$, $UO_2(NO_3)_2$ і ReO_3NO_3, відповідно. Проте, навіть після повторного введення N_2O_5 залишаються сліди Re_2O_7, що не прореагував.

Нітрати оксидів хрому, ренію, молібдену і урану спочатку отримані у вигляді продуктів приєднання оксиду металу з N_2O_5. Цим сполукам можна дати інше найменування: або сіль нітронію, або продукт приєднання оксиду металу з N_2O_5, тобто альтернативним позначенням для $CrO_2(NO_3)_2$ є $(NO_2^+)_2CrO_4^{2-}$ або $CrO_3N_2O_5$. Проте, отриманий доказ на основі вібраційної спектроскопії вказує на нітратне формулювання, не дивлячись на те, що $CrO_2(NO_3)_2$ знаходиться в рівновазі з оксидами:

$$CrO_2(NO_3)_2 \rightarrow CrO_3 + N_2O_5 \qquad (1.174)$$

Реакції між оксидами цих металів і N_2O_5 можна вважати за кислотно-основні. N_2O_5 не реагує з OsO_4 (переривисті молекули тетраедрів), Cr_2O_3 або Fe_2O_4 (нескінченні ґраткові структури), хоча очевидно, мабуть, що з N_2O_5 реагуватимуть багато інших ще не вивчених оксидів, які створюють нітрати. Внаслідок чого стадія початкової дисоціації в оксид металу і N_2O_5 може мати більш загальний характер термічного розкладання біля деяких нітратів, ніж до цих пір вважалося.

Одна з основних переваг N_2O_5 як препаративного реагенту слідує з його здатності перетворювати гідратовані нітрати або нітрати гідроокисів на безводні нітрати і нітратну кислоту. Були отримані сполуки $Cu(NO_3)_2$, $Be_4O(NO_3)_6$, $Hf(NO_3)_4 \cdot N_2O_5$ і $Pd(NO_3)_2$ при взаємодії "рідкого N_2O_5" з відповідними гідратами. Перетворення на першій стадії

$$Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O \rightarrow Th(NO_3)_4 \cdot 2N_2O_5 \rightarrow Th(NO_3)_4, \qquad (1.175)$$

може здійснюватися за допомогою розчину з надлишком N_2O_5 в безводній HNO_3 при 25°C, а стадія 2 при нагріванні до 150–160°C і тиску 10^{-5} мм рт. ст. впродовж 4–5 годин. Дія N_2O_4 на ряд гідратованих нітратів призводить до відновлення низки молекул води на один моль, але повного зневоднення не відбувається. $Pd(NO_3)_4$ і $Pt(NO_3)_4$ були отримані при реакціях сполук $Pd(NO_3)_2(OH)_2$ і $PtO_2 \cdot 3H_2O$ з чистим N_2O_5.

Реакції між карбонілами металів та N_2O_5 мають велике значення в хімії безводного нітрату, оскільки групи CO добре заміщуються, а надлишок N_2O_5 і оксиду вуглецю легко випаровуються. Досить бурхливі реакції, що спостерігалися при прямому контакті карбонілів з чистим N_2O_5, перебігають помірно, якщо розчиняти реагуючі речовини в сухому CCl_4 і при необхідності охолоджувати.

Реакції гексакарбонілів хрому, молібдену і вольфраму проявляють зовсім інші властивості, які показують відносні тенденції таких металів утворювати солі оксианітів типу нітратів в ступенях окиснення +3 і +6. Якщо додавати по краплях розчин гексакарбонілу хрому в CCl_4 до перемішуваного розчину з надлишком N_2O_5 в тому ж розчиннику, відбувається миттєва реакція з газом, що виділився. При цьому утворюється зелений осад, який, як встановлено дослідом, після фільтрації і просушування має точний склад $Cr(NO_3)_3$:

$$Cr(CO)_6 + 3N_2O_5 \rightarrow Cr(NO_3)_3 + 6CO + 3NO_2 \qquad (1.176)$$

Не дивлячись на присутність надлишкового N_2O_5, а також NO_2, що утворився при окисненні Cr(0) до Cr(III), не вказує на те, що виходить продукт приєднання оксиду нітрогену на будь-якій стадії цієї реакції.

Представляє інтерес з погляду того факту, що пряма реакція $Cr(CO)_6$ з N_2O_4 дає вихід продукту приєднання $Cr(NO_3)_3 \cdot 2N_2O_4$, з якого не можна видалити N_2O_4 з метою отримання чистого тринітрату хрому. Проте, можливо, що присутність CCl_4 до деякої міри уповільнює асоціацію саме цього продукту з N_2O_4 і N_2O_5. Цього не відбувається з нітратом заліза (III), якщо його отримують з $Fe(CO)_5$ або $Fe_2(CO)_9$ і N_2O_5. Тільки окиснення Cr(0) до Cr(III) N_2O_5 знаходиться відповідно із нестійким (окиснювальним) характером Cr(VI). N_2O_5 підтримуватиме Cr в стані окиснення +6, якщо як початковий продукт застосовуватиметься сполука з валентністю +6, наприклад CrO_2Cl_2, оскільки вона відновлюється N_2O_4.

В протилежність реакціям гесакарбоніл молібдену з чистим N_2O_5: "рідкий" N_2O_5 або N_2O_5 в розчині CCl_4 дає вихід сполуці $MoO_2(NO_3)_2$, яка утворюється також в реакціях MoO_3 і $MoCl_6$ з N_2O_5. Цей продукт цілком стійкий в сухому повітрі, що вказує на перевагу шестивалентного стану окиснення молібдену у присутності нітрогену (+5) у безводних умовах.

Заслуговує на увагу також те, що не було знайдено відповідного методу для отримання простих продуктів при реакції молібденових сполук з N_2O_4. Реакції шестикарбонілу вольфраму за тих умов, що вказані вище для $Mo(CO)_6$, дали в кожному випадку продукт, який постійно втрачав оксиди нітрогену навіть при −20°С, визначений як WO_3, що містить N_2O_4.

Неочищені зразки сполуки $WO_2(NO_3)_2$ можуть бути отримані при взаємодії WCl_4 і WCl_6 з N_2O_5 в CCl_4. Проте, судячи за карбонільними результатами, виявляється, що $WO_2(NO_3)_2$ нестійкий за своєю природою, звідси вольфрам не може утворювати солі оксианіонів.

При взаємодії N_2O_5 з декакарбонілом диренію не видаляються карбонільні групи, але перебігає плавна конверсія в сполуку $Re(CO)_5NO_3$, яка легко сублімується при 60°С, нерозчинна у воді та інертна до неї. Та ж сама сполука виділяється виключно при реакції між $Re_2(CO)_{10}$ і N_2O_4 (як з чистим, так і в суміші з органічним донорним розчинником, наприклад, ацетонітрилом). Така поведінка вказує на високу стабільність сполук $Re(CO)_5X$.

При нагріванні у вакуумі (55°С, 102 мм рт. ст.) $Mn(CO)_5NO_3$ перетворюється на сублімований $Mn_2(CO)_{10}$ і залишок, що містить $Mn(NO_3)_2$ та оксиди марганцю.

Спочатку сіль нітронію $NO_2^+Fe(NO_3)_4^-$ визначалася як продукт вакуумної сублімації відповідної солі нітрозонію, а також був запропонований можливий механізм цього вельми незвичайного перетворення. В процесі приготування солі нітронію методом прямого синтезу була вивчена реакція взаємодії пентакарбонілу заліза з N_2O_5 в розчині CCl_4. Передбачалося, що вона перебігає за рівнянням:

$$Fe(CO)_5 + 4N_2O_5 \rightarrow NO_2^+Fe(NO_3)_4^- + 3NO_2 + 5CO. \qquad (1.177)$$

Проте, не дивлячись на запобіжні заходи при видаленні NO_2 з системи шляхом безперервного пропускання озону через розчин реагуючих речовин було знайдено, що продукт має склад $Fe(NO_3)_3 \cdot 0{,}5N_2O_5 \cdot 0{,}5N_2O_4$. Інфрачервоне спектроскопічне дослідження цієї твердої речовини показало ґратку катіонів нітронію і нітрозонію разом з аніонами тетранітроферрату (III) і відсутність молекулярних оксидів нітрогену. Навпаки, реакція $Fe_2(CO)_9$ за таких же умов дала чистий $NO_2^+Fe(NO_3)_4^-$, хоча було отримано велику кількість NO_2 і не було зроблено ніяких спеціальних дій для усунення цього. Очевидно, що на характер продуктів таких реакцій роблять значний вплив сполуки металів, вибраних як початкова сировина. Тетранітроферрат (III) нітронію можна легко приготувати із сполуки $NO^+FeCl_4^-$. Слід зазначити, що $Fe_2(CO)_9$ займається у контакті з чистим N_2O_5 навіть при температурі рідкого азоту. Про реакцію $Fe_3(CO)_{12}$ з N_2O_5 ще не повідомлялося. Додавання $Ru_3(CO)_{12}$ до надлишку N_2O_5 не видаляє всіх карбонільних груп, а в про-

дукті містяться також координовані нітро- і нітрозильні групи разом з молекулярним N_2O_5.

Особливий інтерес представляють деякі реакції аніонних комплексів Co (III) і Cr (III) з чистим твердим N_2O_5. В кожному випадку повністю видаляються нітро-, оксолато- і карбонатоліганди в комплексах $Na_3Co(NO_2)_6$, $K_3Co(C_2O_4)_3$ і $K_3Co(CO_3)_3$, даючи вихід суміші відповідного лужного металу тетранітрокобальту (II) $M_2Co(NO_3)_4$ і нітрату відповідного лужного металу, наприклад:

$$K_3Co(NO_2)_6 + 5N_2O_5 \rightarrow K_2Co(NO_3)_4 + KNO_3 + 11NO_2. \quad (1.178)$$

Вони є прикладами реакцій тверда речовина–тверда речовина, що без зусиль перебігають до кінця, не дивлячись на те, що ні в одному з цих прикладів не отриманий аніон $Co(NO_3)_6^-$.

Заслуговує на увагу відновлення сполук кобальту (III) до кобальту (II) у присутності N_2O_5, оскільки вони є єдиними прикладами, в яких реакція сполучення металу з N_2O_5 веде до відновлення в стані окиснення металу. Ця властивість може бути приписана присутності деяких потенційно відновних груп в системах, наприклад, лігандам нітриту або оксалату, які, у свою чергу, приведуть до утворення N_2O_4 при взаємодії з N_2O_5. Гексанітрокобальт (III) піддається незначному відновленню у контакті з іоном нітриту або N_2O_4. Кобальт (III) відновлюється в тих групах, в яких відбувається часткове або повне заміщення вищезгаданих лігандів нітратом, наприклад $[Co(NO_2)_6–X(NO_3)x]^{3-}$.

Через низьке розташування нітрату в спектрохімічному ряді, таке заміщення зменшить значення параметру розщеплення поля ліганду Δ, а, отже, енергію стабілізації (L. F. S. E.) поля ліганду з низькою конфігурацією спину t_{2g}^6, полегшуючи при цьому відновлення кобальту (II). І навпаки, отримання комплексу $K_3Cr(C_2O_4)_3$ з твердим N_2O_5 можна приписати стійкості та сприятливій енергії стабілізації ліганду Cr(III) щодо інших станів й, очевидно, несприятливій стехіометрії CrL_4^- (L — ліганд) для комплексів хрому (III).

При реакції N_2O_5 з карбонілами деяких металів групи CO повністю не заміщаються, але сполуки, що утворюються, $Me(Co)_nNO_3$ легко сублімуються при підвищенні температури, а в залишку міститься безводний нітрат.

Реакції N_2O_5 з металами або їх сполуками часто дають продукти, в яких N_2O_5 пов'язаний з нітратом безводного металу ($Me(NO_3)_n \cdot N_2O_5$). Вивчені такі сполуки: $Al(NO_3)_3 \cdot N_2O_5$; $Ca(NO_3)_2 \cdot N_2O_5$; $Fe(NO_3)_3 \cdot N_2O_5$; $In(NO_3)_3 \cdot N_2O_5$; $Hf(NO_3)_4 \cdot N_2O_5$; $ReO_3NO_3 \cdot N_2O_5$; $Au(NO_3)_3 \cdot N_2O_5$; $Bi(NO_3)_3 \cdot N_2O_5$; $Th(NO_3)_4 \cdot 2N_2O_5$; $UO_2(NO_3)_2 \cdot N_2O_5$; $Np(NO_3)_4 \cdot N_2O_5$. Визначальною особливіс-

тю таких сполук є присутність сильних смуг в інфрачервоних спектрах на хвилях близько 2350 і 570 $см^{-1}$, які можуть бути приписані несиметричному розташуванню і двічі вираженим частотам вигину іону NO_2^+, що свідчить про структурну характеристику солей нітронію нітратокомплексів. Проте, інші фізичні методи спираються на іонне формулювання для продукту приєднання золота (III) та сполуки заліза (III). Передбачають, що у будь-якому випадку N_2O_5 видалити не можна для отримання безводного нітрату. Така поведінка різко суперечить поведінці $UO_2(NO_3)_2 \cdot N_2O_5$, який піддається розкладанню при температурі 125–130°C, утворюючи $UO_2(NO_3)_2$. Це найкращий препаративний метод отримання безводного нітрату уранілу, оскільки умови для видалення N_2O_4 з продукту $UO_2(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$ без одночасного розкладання нітрату дуже критичні. Чинники, які диктують силу деяких продуктів приєднання N_2O_4 і слабкість інших не зовсім ясні. Проте, для сполук урану відмінності в стійкості продуктів приєднання N_2O_5 і N_2O_4 можуть бути віднесені до переваги з препаративної точки зору. Продукти приєднання N_2O_5 мають багато рис спільних з їх тетраоксидними дублікатами. Продукти приєднання можуть бути біля будь-якого оксиду слабкими або сильними, стехіометричними або нестехіометричними, а тип отриманого продукту приєднання залежить від металу або спочатку обраної сполуки. У системах, що містять обидва оксиди, продукт приєднання, що виділився, мабуть, залежить від того, який компонент оксиду нітрогену знаходиться в надлишку, а також були визначені змішані продукти приєднання, наприклад $Fe(NO_3)_3 \cdot 0{,}5N_2O_5 \cdot 0{,}5N_2O_4$.

Оскільки N_2O_5 є сильним окисником, можна передбачити, що він реагуватиме з неметалами, утворюючи оксид неметала й оксиди нітрогену з нижчим ступенем окиснення. При таких реакціях також могли б утворюватися ковалентні нітрати в перехідній формі.

Вуглець не взаємодіє з твердим N_2O_5, але яскраво горить в його парах. Графіт поглинає N_2O_5, утворюючи тонкі включення сполук із спільною формулою $C_n \cdot N_2O_5$, де n = 2, 3 і 4.

Фосфор плавиться в "рідкому N_2O_5" з виділенням газу і вмить згорає при легкому нагріванні, миш'як бурхливо окиснюється, тоді як стибій пасивний. Пентаоксид динітрогену каталізує розкладання озону, а при контакті з сіркою відбувається бурхлива реакція, в результаті якої виділяється бура пара й утворюється білий продукт сублімації приблизного складу $SO_3 \cdot N_2O_3$ або $(NO^+)_2SO_4^{2-}$. Телур пасивний. У холодному вигляді і за відсутності каталізаторів водень, хлор та бром інертні по відношенню до N_2O_5, тоді як йод швидко перетворюється на I_2O_5 (*Eyring & Daniels,* 1930). У розчині чотирихлористого вуглецю остання реакція практично закінчується через декілька хвилин, якщо її проводити при температурі 0°C, а I_2O_5 осідає. При вищих температурах відбувається деяке виділення кисню.

Можна передбачити, що реакція фтору з N_2O_5 перебігає за рівнянням

$$F_2 + N_2O_5 = FNO_2 + FNO_3, \quad (1.179)$$

оскільки утворюється нітрит фтору при взаємодії F_2 з безводною HNO_3 або KNO_3. Таким чином, реакційна здатність N_2O_5 відносно неметалів без сумніву залежатиме від чистоти та фізичного стану реагуючих речовин, а також фізичних умов.

Реакція BCl_3 і N_2O_5 перебігає за рівнянням:

$$BCl_3 + 3N_2O_5 \rightarrow B_2O_3 + 6NO_2Cl. \quad (1.180)$$

Реакція трифтористого бору і N_2O_5 перебігає з утворенням тетрафторборату нітронію та триоксиду дибору, а як проміжний продукт з'являвся тетрафторборат нітрозонію. Реакція проводилася в розчині CCl_4, а білий твердий продукт, чутливий до вологи, виражався у вигляді формули $NO_2^+[F_3BO\,NO_2]^-$.

В той же час, використовуючи як реакційне середовище діоксид сірки і нітрометан, визначили за допомогою вібраційної спектроскопії та порошкової рентгенографії, що переважаючим продуктом реакції є тетрафторборат нітронію — $NO_2^+BF_4^-$. Зовнішній вигляд вказував на сполуку $NO^+BF_4^-$, яка могла утворюватися унаслідок розкладання N_2O_5 до N_2O_4. При цьому малося на увазі отримання B_2O_3, хоча він прямо виявлений не був. Фізичні властивості виділеного продукту — наслідок присутності вологи. Реакція вивчалася кількісно за відсутності розчинників. Реагуючі речовини знаходилися в контакті при −10°C протягом 1 години, а інфрачервоний спектр твердого продукту відповідав суміші $NO_2^+BF_4^-$ і B_2O_3, що містить невелику кількість $NO^+BF_4^-$. Взаємодія N_2O_5 та BF_3 може перебігати за рівнянням:

$$8BF_3 + 3N_2O_5 \rightarrow 6NO_2^+BF_4 + B_2O_3. \quad (1.181)$$

Ця реакція перебігає ідентично як в розчинниках, так і за їх відсутності. При цьому не було отримано доказів утворення груп $[FBO{\cdot}NO_2]^-$, проте, на одній з елементарних стадій механізму реакції можлива поява проміжного продукту такого типу.

$NO_2^+BF_4^-$ був отриманий з N_2O_5, HF і BF_3 з 89%-вим виходом; 0,5 моль N_2O_5 і 1,0 моль безводного HF були розчинені в 200 г нітрометану при температурі −5°C. Потім цей розчин насичували BF_3 при температурі нижче 0°C. Білий осад фільтрували, промивали нітрометаном і фреоном та сушили у вакуумі при 100°C. Сіль нітронію містила близько 5% $NO^+BF_4^-$ у вигляді домішки.

Сірковуглець піддається повільному окисленню N_2O_5 в діоксид сірки і діоксид вуглецю. PF_5 і SbF_5 з N_2O_5 дають сполуки $NO_2^+PF_6^-$ і $NO_2^+SbF_6^-$ з виходом 87 і 92% відповідно.

Реакційна здатність чотирихлористого кремнію ідентична реакційній здатності трихлористого бору з виходом діоксиду кремнію і хлористого нітрилу:

$$SiCl_4 + 2N_2O_5 \rightarrow SiO_2 + 4NO_2Cl \qquad (1.182)$$

Реакція комплексу Cs_2GeCl_6 з "рідким N_2O_5" дала суміш діоксиду германію з нітратом цезію, а реакція $GeCl_4$ з цим же реагентом — продукт, що не містить нітрат. Ці реакції показують, що германій не утворює солі оксикислот.

При взаємодії N_2O_5 з хлористим нітрозилом утворюється хлористий нітрил і N_2O_4:

$$N_2O_5 + NOCl \rightarrow NO_2Cl + N_2O_4. \qquad (1.183)$$

Дослідним шляхом встановлено, що ця реакція першого порядку по відношенню до N_2O_5 і нульового порядку по відношенню до NOCl.

Основними елементарними стадіями механізму реакції є:

$$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3 \qquad (1.184)$$

$$NO_3 + NOCl \rightarrow NO_2 + NO_2Cl. \qquad (1.185)$$

Така ж стехіометрія знайдена при проведенні реакції в розчині $C_2F_3Cl_3$.

Слід зазначити те, що хоча повністю очищений хлористий нітрозил і озон не реагують, після додавання невеликої кількості N_2O_5 реакція перебігає відповідно стехіометрії:

$$NOCl + O_3 \rightarrow NO_2Cl + O_2. \qquad (1.186)$$

Пропонований механізм такий:

$$N_2O_5 \xrightarrow{k_1} NO_2 + NO_3 \qquad (1.187)$$

$$NO_2 + NO_3 \xrightarrow{k_2} N_2O_5 \qquad (1.188)$$

$$NO_2 + O_3 \xrightarrow{k_3} NO_3 + O_2 \qquad (1.189)$$

$$NOCl + NO_3 \xrightarrow{k_4} NO_2Cl + NO_2 \qquad (1.190)$$

Рівняння швидкості реакції має вигляд:

$$-\frac{d[NOCl]}{d\tau}=\left(\frac{k_1\cdot k_3\cdot k_4}{k_2}\right)^{0,5}\cdot[NOCl]^{0,5}\cdot[O_3]^{0,5}\cdot[N_2O_5]^{0,5} \quad (1.191)$$

Реакція N_2O_5 з рідким аміаком при −196°С перебігає з утворенням нітроаміду і нітрату амонію (*Vast & Heubel*, 1965), (*Vast & Heubel*, 1967). Вихід NH_2NO_2 становить близько 25–30%:

$$N_2O_5 + 2NH_3 = NH_4NO_3 + NH_2NO_2. \quad (1.192)$$

Встановлено, що при взаємодії PCl_5, $POCl_3$ і PBr_3 з N_2O_5 нітратокомплекси фосфору не утворюються. Добре відомі органометалічні сполуки стихію та вісмуту із спільною формулою $R_3M(NO_3)_2$, що містять ковалентні групи нітратів.

При взаємодії 2 грам-молей N_2O_5 з однією грам-молекулою дибромистої сполуки фосфору в CCl_4 утворюється тільки оксид фосфіну. Дія великого надлишку N_2O_5 на цю сполуку за відсутності розчинника і температурі 0°С або −15°С веде до нітрації фенільних груп без заміщення атомів брому. Таким чином виходить нітратна кислота й оксид нітрофенілфосфіну, а проміжними сполуками є продукти приєднання. Вивчені також реакції фосфонітрилів: $(PNCl_2)_3$, $(PNCl_2)_4$ і $(PNBr_2)_3$ з N_2O_5 за різних умов як можливі альтернативні способи отримання сполук, що містять стійкі зв'язки фосфор-нітрат. Проте, реакція з $(PNCl_2)_3$ в рідкому N_2O_4, як розчиннику, який нереакційно здатний відносно фосфонітрилів, веде до утворення хлористих фосфорилів оксиду динітрогену і хлористого нітрилу. Ця реакція є заміщенням S_{N2} іонами нітрату з подальшим перегрупуванням групи NO_2 в нітратному кільці з подальшим витісненням нітрогену в кільці оксигеном та видаленням оксиду динітрогену. За певних умов $(PNCl_2)_3$ реагує з трьома молями N_2O_5 з утворенням сполук $(PO_2Cl)_3$. Проте, було показано, що відбувалася реорганізація, а передбачуване збереження структури кільця не могло бути підтверджене. Ця реакція дуже складна. В деяких випадках N_2O_4 також реагує з цим продуктом. При цьому перебігають побічні реакції, наприклад, міжмолекулярне зіткнення NO_2Cl або N_2O_5, якщо утворюються місткові полімерні сполуки.

Більш реактивні $(PNCl_2)_4$ і $(PNBr_2)_3$ нелегко реагують з N_2O_5, але ні в одній з цих реакцій не було отримано доказів утворення груп нітратів.

П'ятихлористий стибій при взаємодії з N_2O_5 утворює сполуку $SbO(NO_3)_3$. Інфрачервона спектроскопія та рентгенівська порошкова фотографія показали, що реакції пентафторидів миш'яку, стибію і фосфору з N_2O_5 дають змішані продукти. Реакція

$$2MF_5 + N_2O_5 \rightarrow NO_2^+MF_6^- + NO_2^+MOF_4^- \quad (1.193)$$

пояснює утворення груп, що спостерігалися, за винятком того, що у випадку зі стибієм утворюється також сполука $NO_2^+Sb_2F_{11}^-$. У отриманих продуктах цих реакцій не спостерігалося утворення нітратогруп.

Реакції триоксиду сірки фтор- і хлорсульфонової кислоти з N_2O_5 дають солі нітронію: $(NO_2^+)_2S_2O_7^{2-}$, $(NO_2^+)_2S_3O_{10}^{2-}$, $NO_2^+SO_3F^-$ і $NO_2^+SO_3Cl^-$. При взаємодії SO_3 з N_2O_5 в рідкому SO_2 як розчиннику, утворюється продукт приєднання $N_2O_5 \cdot 4SO_3$ (імовірно $(NO_2^+)_2S_4O_{13}^{2-}$). Обробку чистої рідкої SO_3 газоподібним N_2O_5 в сухому азоті при температурі навколишнього середовища можна використовувати для приготування великих кількостей продуктів приєднання $N_2O_5 \cdot nSO_3$ (n = 2, 3, 4). Інертність хлористого сульфурилу і SO_2 доцільно використовувати як розчинники для N_2O_5. Хлористий тіоніл реагує з N_2O_5 навіть при −78°C:

$$SO_2Cl + N_2O_5 \rightarrow SO_2 + 2NO_2Cl. \quad (1.194)$$

Дія рідкого хлористого водню на N_2O_5 дає кількісний вихід нітрилу та нітратної кислоти:

$$HCl + N_2O_5 = NO_2Cl + HNO_3. \quad (1.195)$$

В разі хлорної кислоти були встановлені такі реакції:

$$N_2O_5 + 3HClO_4 \rightarrow 2NO_2^+ClO_4^- + H_3O^+ClO_4^- \quad (1.196)$$

$$2N_2O_5 + H_3O^+ClO_4^- \rightarrow NO_2^+ClO_4^- + 3HNO_3 \quad (1.197)$$

Реакції оксидів хлору в рідкій і газовій фазах не відрізняються і перебігають згідно з рівняннями:

$$4ClO_2 + 2N_2O_5 \rightarrow 4NO_3Cl + 3O_2 \quad (1.198)$$

$$2Cl_2O + 2NO_2O_5 \rightarrow 2NO_3Cl + 2NO_2^+Cl^- + O_2 \quad (1.199)$$

$Br(NO_3)_3$ був приготований з BrF_3 і N_2O_5 в розчині Cl_3F при температурі від −30°C до −50°C. Відомості про взаємодію йодистих сполук з N_2O_5 в літературі відсутні.

При вивченні реакцій деяких аліфатичних і ароматичних вуглеводнів, а також амінів з N_2O_5 в чотирихлористому вуглеці було виявлено, що вони перебігають бурхливо, а окремі з вибухом при кімнатній температурі. Початкове руйнування вуглеводнів відбувається під дією радикалу $NO_3^{\bullet}$. У присутності надлишку нітрат-іонів, доданих у вигляді тетраетиламоній нітрату

для придушення утворення іонів нітронію і для зменшення процесів окиснення відбувається цисприєднання N_2O_5.

Реакції N_2O_5 з циклогексаном, н-гептаном і н-октаном перебігають в CCl_4 швидко навіть при 0°С, утворюючи головним чином мононітросполуку і складний естер нітрату відповідного спирту:

$$RH + N_2O_5 \rightarrow RNO_2 + RONO_2 \qquad (1.200)$$

Окиснення н-алканів відбувається в основному в метиленовій групі, що примикає до кінцевої метильної групи. Початкове руйнування вуглеводню здійснюється під дією радикалу $NO_3^{\bullet}$, отриманого при гомолітичній дисоціації N_2O_5:

$$RH + NO_3^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet} + HNO_3 + O_2 \qquad (1.201)$$

Такий механізм з радикалом ґрунтувався на дослідженні кінетики реакції N_2O_5 з циклогексаном в розчині CCl_4 при 0°С і 20°С. Циклогексан був вибраний для кількісних вимірів через еквівалентності метиленових груп. Було встановлено, що при бімолекулярних паралельних реакціях циклогексилового радикалу, утвореного при первинній дії NO_3, з NO_2 виходять основні продукти нітроциклогексан і нітрат циклогексилу, а нітрит циклогексилу є перехідним проміжним продуктом при утворенні нітрату циклогексилу.

Участь насичених вуглеводнів в швидких реакціях при кімнатній температурі й нижче вказують на високу реакційну здатність N_2O_5 по відношенню до органічних молекул. Додавання суміші P_2O_5 і безводної HNO_3 до циклогексану в розчині CCl_4 дає аналогічні результати, отримані з розчинами чистого N_2O_5 в розчині CCl_4. Також встановлено, що легкість руйнування алканів під дією концентрованої нітратної кислоти безпосередньо пов'язана з вмістом в ній N_2O_5. Руйнування відбувається у вуглеводневій фазі, оскільки передбачається, що в неполярному органічному середовищі, такому як н-октан, існує рівновага $N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$. Показано також, що в реакції N_2O_5 з пергідроантраценом переважає руйнування на вторинних атомах вуглецю. За реакційною здатністю N_2O_5 можна легко прослідити по змінах в інфрачервоному спектрі пастоподібного N_2O_5 в алкані. Вивчений зовнішній вигляд продуктів реакції, наприклад, нітроалканів і алкілнітратів, аналогічний зразкам N_2O_5 і ковалентних нітратів металу, таких як $Ti(NO_3)_4$ і $Sn(NO_3)_4$. В кожному випадку реакції приписується отримання радикалів $NO_3^{\bullet}$.

Дослідження реакцій між N_2O_5 і олефінами показали, що відповідний динітрат є основним продуктом, а також утворюються динітроалкани, нітроспирти та нітронітрати. Проте в більшості випадків не були ясно встанов-

лені ні ідентичність продуктів, ні співвідношення, при якому вони були отримані. Вивчення отримуваних продуктів і механізму їх утворення при взаємодії N_2O_5 з моноолефінами в інертних розчинниках (дихлористий метилен, хлороформ, нітрометан) при температурах від 0°С до –30°С показало, що реакції перебігають легко з виділенням тепла. Прості ациклічні олефіни дають 1,2-нітронітрати та суміш α- і β-нітроолефінів. Циклогексан реагує швидше і дає комплексну суміш, в яку входять 1,3 і 1,4-нітронітрати, приписувані нітрації іоном нітронію. У присутності надлишку нітрат-іонів, доданих у вигляді тетраетиламоній нітрату для придушення утворення іонів нітронію і для зменшення процесів окиснення, відбувається цисприєднання N_2O_5. За відсутності приєднаного нітрат-іону відбувається разом із звичайною нітрацією олефінів значна нітрація ароматичних речовин.

З приєднаним нітрат-іоном майже повністю пригнічується нітрація ароматичних речовин і відбувається приєднання чистого олефіну. Якщо утворення нітробензолу приписати нітрації іону нітронію, то виявляється, що приєднаний нітрат-іон ефективно пригнічує іон нітронію і, що нітрація олефіну молекулярним N_2O_5 перебігає значно швидше, ніж нітрація ароматики з тими ж групами. Передбачається, що процес цисприєднання сполуки містить в циклічній перехідній стадії молекулярний N_2O_5. Цей процес переважає в реакціях цис- або транс-стильбену (у присутності тетраетиламоній нітрату), хоча для транс-ізомеру процес приєднання перебігає повільно.

Пряма взаємодія N_2O_5 з ароматичними сполуками (A_r) перебігає бурхливо і з вибухом. Мононітросполуки з бензолу та бромбензолу можна отримати при використанні розбавлених розчинів N_2O_5 в CCl_4:

$$N_2O_5 + A_rH \rightarrow A_rNO_3 + HNO_3. \qquad (1.202)$$

Таке середовище з додаванням P_2O_5 має цінне значення для нітрації органічних сполук в безводних умовах, наприклад, хлористий бензол можна нітрувати без гідролізу. Кінетика нітрації ряду галогенів і карбоксилзаміщених бензолів пентаоксидом динітрогену була вивчена або в розчині CCl_4 або в суміші з нітрометан–чотирихлористий вуглець при співвідношенні 1:9. Дана суміш значно покращує розчинність деяких реагуючих речовин без надмірного збільшення швидкості реакцій. Початкова концентрація N_2O_5 становить приблизно 0,1 М, а реакції проводять при температурах від −25 до +25°С. Кінетика є складною, але аналіз показує, що існує проста обмежувальна форма кінетики, яка відрізняється, як некаталітична реакція. Вона є реакцією другого порядку:

$$\frac{dC}{d\tau} = k \cdot [ArH] \cdot [N_2O_5] \qquad (1.203)$$

Швидкість реакції має нормальний температурний коефіцієнт. Вона збільшується в полярніших розчинниках, але цей ефект незначний. Таке вираження швидкості реакції збіглося б з нітрацією ковалентної N_2O_5, іонною парою $[NO_2^+ NO_3^-]$, радикалами $NO_2^\bullet$ і $NO_3^\bullet$ або іонами вільного нітронію, утворених за рахунок дисоціації іонної пари. Додавання тетраетиламоній нітрату надає прискорюючу дію на цю реакцію. Кожна сполука $Et_4N^+ \cdot NO_3^-$ і $Et_4N^+ \cdot HSO_4^-$ прискорюють майже в тому ж ступені. Додавання HNO_3 до даного середовища при 20°С спочатку збільшує швидкість реакції без зміни кінетичної форми. При підвищенні кількості HNO_3 реакція стає автокаталітичною. Первинне збільшення швидкості набагато помітніше при знижених температурах, тому концентрація HNO_3, необхідна для виникнення автокаталізу має бути значно нижче. Таку поведінку можна зрозуміти, якщо рівняння швидкості матиме додатковий член. При цьому зміна k_2' залежно від температури має бути набагато нижче, ніж зміна k_2.

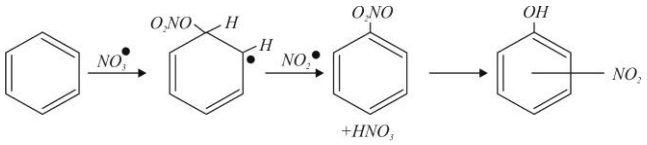
$$\frac{dC}{d\tau} = k_2 \cdot [ArH] \cdot [N_2O_5] + k_2' \cdot [ArH] \cdot [N_2O_5] \cdot [HNO_3]. \quad (1.204)$$

Щоб встановити залежність впливу температури на ступінь каталізу нітратною кислотою, необхідно виходити з двох членів. Величина експоненти дорівнює ~3. Це означає, що швидкість каталітичної реакції швидко збільшується залежно від початкової концентрації HNO_3. Оскільки в процесі нітрації пентаоксидом динітрогену в CCl_4 утворюється HNO_3, то очікується автокаталіз, а ступінь автокаталізу залежатиме від початкової концентрації HNO_3.

Обидва члени рівняння швидкості розумілися як результат руйнування під впливом молекули N_2O_5 та іонної пари $[NO_2^+ NO_3^-]$. Передбачається, що іонна пара вимагає сольватації молекулами HNO_3 і тому другий механізм пов'язаний з другим членом. У міру збільшення вмісту HNO_3 в середовищі другий механізм постійно перетворюватиметься в перший, в якому впливаючою групою є якийсь вільний іон нітронію. Цей висновок підтверджується тим, що відношення, при якому утворюються ізомерні хлорнітробензоли під дією N_2O_5, в основному таке ж, як і відношення, при якому вони утворюються при нітрації хлорбензолу нітратною кислотою.

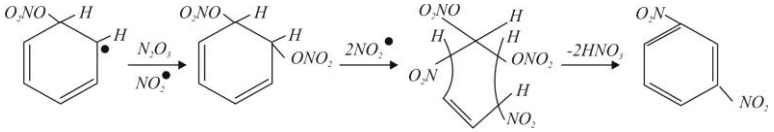
Реакція бензолу (200 г) з N_2O_5 (5 г) в CCl_4 (50 г) в CCl_4 (50 мл) при 70°С протягом 40 хвилин дає 0,9 г змішаних нітрофенолів (головним чином 2,4-динітро-), 1,25 г нітробензолу та 1,21 г змішаних динітробензолів (головним чином мета- і пара-). При температурах 0–20°С було утворено більше нітробензолу і менше динітробензолів. Подібна реакція з хлорбензолом дає нітрохлорфеноли, включаючи тринітро-мета-хлорфенол.

В даному випадку має місце механізм з радикалами, що виявляється при переважанні таких продуктів як нітрофеноли і полінітропохідні, не дивлячись на присутність великого надлишку A_rH. Першою стадією при нітрації ароматичних сполук N_2O_5 в неполярному середовищі є приєднання NO_3. При цьому гомолітична дисоціація N_2O_5 перебігає сприятливо при підвищених температурах. Наступними стадіями є дегідрогенізація продуктів приєднання під дією NO_2 з утворенням акрилнітрату, а потім нітрофенолів, як основних продуктів реакції:



(1.205)

Механізм утворення п-динітробензолу можна представити таким чином:



(1.206)

При взаємодії N_2O_5 з фенантреном в циклогексані або хлороформі при температурі 0–5°С утворюється суміш 3-, 4- і 9-нітрофенантренів і 3-нітрофенантрохінону. Безсумнівно, що за вищезгаданих умов відбувалося швидке руйнування розчинника циклогексану під дією N_2O_5.

Нітрація розчинами нітратного бензолу в CCl_4 йде повільніше, ніж N_2O_5 за аналогічних умов, але перша реакція може бути сильно пригнічена шляхом додавання невеликих кількостей бензойного ангідриду. Обидва факти можна пояснити, якщо допустити рівноважне утворення N_2O_5:

$$2BzONO_2 \leftrightarrow Bz_2O + N_2O_5, \text{ (Bz-бензоїл)} \qquad (1.207)$$

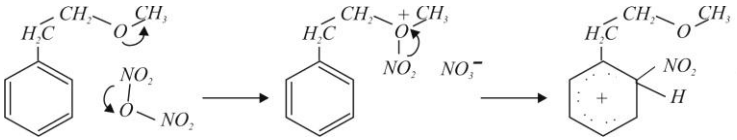
що є джерелом нітруючих властивостей нітратного бензоїлу. Нітрація під дією нітратних ацилів відбувається головним чином через іон нітронію, який утворюється шляхом гетеролізу N_2O_5 в полярному середовищі. Доказ такого механізму витікає частково з кінетики і частково з розгляду відношень орто:пара, які для субстратів, таких як толуол, дійсно ідентичні для нітрації нітратним бензоїлом в ацетонітрилі, N_2O_5 в ацетонітрилі і HNO_3, HNO_3 в оцтовому ангідриді (таблиця. 1.91).

Таблиця 1.91

Розподіл ізомерів при нітрації деяких ароматичних сполук

Субстрат	Розподіл ізомеру, %		Нітруюче середовище	Температура, °С
	орто	пара		
Толуол	57	40	HNO_3	30
	56	41	HNO_3 в Ac_2O	25
	59	37	$BzONO_2$ в MeCN	0
	60	37	N_2O_5 в MeCN	0
Метил-фенетиловий естер	32	59	HNO_3–H_2SO_4	25
	40	53	HNO_3	25
	64	32	HNO_3 в Ac_2O	0
	62	34	HNO_3 в Ac_2O	25
	66	30	$AcONO_2$ в MeCN	0
	66	31	$BzONO_2$ в MeCN	0
	69	28	N_2O_5 в MeCN	0
Анізол	31	67	HNO_3–H_2SO_4	45
	40	58	HNO_3	45
	71	28	HNO_3 в Ac_2O	10
	75	25	$BzONO_2$ в MeCN	0
Ацетаніліт	19	79	HNO_3–H_2SO_4	20
	24	77	HNO_3 (90%)	−20
	68	30	HNO_3 в Ac_2O	20

Встановлено, що нітрація метилфенетилового естеру ($PhCH_2CH_2OCH_3$) в середовищі, яке може діяти як джерело N_2O_5, дає високі співвідношення орто:пара щодо величин, отриманих з нітратною кислотою або сумішами HNO_3–H_2SO_4. Доведено, що підвищену орто-реакційну здатність (орто-ефект) можна віднести до двох видів реакцій N_2O_5. По-перше, гетеролізі до іону NO_2^+ здійснює нітрацію при орто-, пара- і мета-положеннях в тих же самих пропорціях, що і нітратна кислота. Другий вид за допомогою молекулярного N_2O_5 приводить до специфічного орто-заміщення. Це походить з первинної дії на атом оксигену або етеру під дією ковалентного N_2O_5, створюючого іон оксонію, який перерозподіляється через шестичленний стан циклічного переходу в звичайну проміжну орто-нітрацію.


(1.208)

Нітрація в середовищі, що містить або створює N_2O_5, також дає незвично високі співвідношення орто:пара в анізолі і ацетаніліді. Це могло бути також обумовлено первинною дією N_2O_5 на гетероатом, приєднаний до ароматичного кільця з подальшим міжмолекулярним перерозподілом, оскільки нітрація аніліну в оцтовому ангідриді дає розподіл ізомеру, аналогічний розподілу, який було отримано при перестановці нітроамінного фенілу, але що відрізняється від перестановки, отриманої при нітрації, отриманій в іншому середовищі. Була визначена швидкість конверсії 2,4-динітробензильного спирту в його етерному нітраті під дією HNO_3 і в деяких сумішах оцтовий ангідрид–оцтова кислота.

Орто-нітрація перебігала до завершення і ніякого ацетилювання спирту не спостерігалося. Ця реакція є реакцією другого порядку по відношенню до HNO_3, а це ще раз підтверджує, що N_2O_5, який частково утворився в невеликій кількості, є активним нітруючим реагентом.

При використанні як розчинника сульфонового тетраметилену (сульфолану) для нітрації ароматичних речовин галоїдними сполуками нітрилу, N_2O_4, N_2O_5 і стійкими солями нітронію, зокрема, тетрафторборату нітронію було виявлено, що N_2O_5 є дуже ефективним нітруючим реагентом в цьому розчиннику у присутності каталізаторів кислоти Льюїса (Bf_3, $TiCl_4$ і Pf_5). Розчин N_2O_5 і каталізатор кислоти Льюїса (у еквімолекулярних кількостях) подають в перемішаний і охолоджений розчин ароматичної сполуки в сульфолані. До кінця такого додавання реакція практично завершується, після чого суміш доводять до кімнатної температури, а потім перемішують протягом 15 хвилин.

Алкілбензоли (бензол, толуол, ксилол, етилбензол, пропілбензол, бутилбензол, мезитилен) нітрують з виходом порядку 87–95%. При використанні надлишку алкілбензолу кількість динітропродуктів незначна. Галогенбензоли (фтор, хлор, бром, дигалобензоли, бензотрифториди) нітруються з виходом 78–89%. Якщо вести нітрацію пентаоксидом динітрогену в рідкому безводному розчиннику HF з використанням таких каталізаторів, як BF_3, SbF_5, PF_5, As, SiF_4, NbF_5, TaF_5, WF_6 тощо, то відбувається кількісне утворення відповідної солі нітронію. Оскільки HF діє так само як хороший іонізуючий розчинник, то отримують дуже активне середовище для нітрації. Нітробензол і бензотрифторид нітруються з виходом понад 90% при температурах від −20 до 0°C.

На жаль, HF є досить поганим розчинником для ароматичних речовин (розчинність нижче 2%) і, отже, реакції слід здійснювати при інтенсивному перемішуванні гетерогенних реакційних сумішей.

Вторинні аліфатичні аміни реагують з N_2O_5, даючи хороший вихід нітроамінів:

$$2R_2NH + N_2O_5 \rightarrow R_2NNO_2 + R_2NH_2^+NO_3^- \quad (1.209)$$

Ці реакції перебігають при додаванні N_2O_5 в розчині CCl_4 до надлишку аміну в тому ж розчиннику при ~25°C. Нітрація первинних амінів минає дещо іншим шляхом. Н-октиламін дає вихід нітратному октилу як основному виділеному продукту з утворенням слідів нітроаміну. Також не утворюється значних кількостей нітроаміну з циклогексиламіну або гексиламіну. Встановлено, що N_2O_5 розкладає первинні нітроаміни, але експериментальні дані були недостатні, щоб уточнити, чи є нітроамін початковим продуктом реакції N_2O_5 — первинний амін. Нерозчинні комплекси, утворені з третинного аміну і N_2O_5, імовірно є сіллю нітрату нітронію та були б хорошими реагентами для нітрації.

$$R_3N + N_2O_5 \rightarrow RNNO_2^+NO_3^- \quad (1.210)$$

Проте, було встановлено, що комплекси, отримані з піридину, 2-хлорпіридину або триетиламіну й N_2O_5, не нітрували вторинних амінів. N_2O_5 перетворює ряд амідів та імідів на їх N-нітропохідні (*Runge & Treibs*, 1962). Початкові речовини обробляються якийсь час N_2O_5 в інертних розчинниках при температурі нижче 0°C. Отримані результати досліджень представлені в таблиці 1.92.

Таблиця 1.92

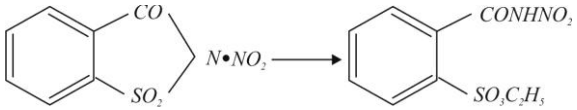
Отримання N-нітропохідних за допомогою N_2O_5

Вихідна сировина	N-нітропохідне	Температура плавлення, °C	Вихід, %
Сукцинімід	N-нітросукцинімід	92–93	62,5
Глутарімід	N-нітроглутарімід	98–99	88,0
Фталімід	N-нітрофталімід	214 (розпад)	10,0
Сульфімід орто-бензойної кислоти	N-сульфімід нітробензойної кислоти	170 (розпад)	14,7
Барбітурова кислота	1,5-динітробарбітурова кислота	120 (розпад)	76,5
Піперидон-2	N-нітропіперидон-2	–	80,0
Е-капролактам	N-нітрокапролактам	–	80,0

N-нітросукцинімід і N-нітрофталімід були отримані раніше за допомогою безводної HNO_3 в оцтовому ангідриді.

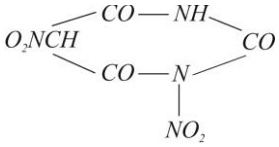
Фталімід та сульфімід о-бензойної кислоти в CCl_4 реагують з N_2O_5 незначно. Навіть у нітрометані, в якому умови розчинності сприятливіші, виходи N-нітросполук і при тривалішій взаємодії залишаються невисокими.

N-сульфімід нітробензойної кислоти при короткочасному підігріванні в спирті перетворювався на продукт приєднання етанолу, якому відповідає структура нітроаміду бензойної кислоти — о-естеру сульфокислоти:



(1.211)

Оскільки приєднання перебігає значно легше, ніж в N-нітрофталіміді, тоді розщеплення повинне відбуватися відповідно на зв'язку S–N. Абсорбція C=O при 1695 см для етеру арилкарбонової кислоти (1717–1730 см) розташовується дуже глибоко і повинна підходити перш за все до амідної групи з електрофільною групою NO_2 (1650 см) жовтого кольору. Сильно кисла 1,5-динітробарбітурова кислота кристалізується з 1 молем діоксану.



(1.212)

Оскільки вона дуже легко займається, точні дані аналізу отримати неможливо. Вона утворює, як 5-нітробарбітурову кислоту (дилітурова кислота), надзвичайно чутливу до вологи 5-бромсполуку.

Тринітробарбітурова кислота не була отримана.

Маслянисті продукти нітрації δ-валяролактаму і δ-капролактаму неможливо отримати в чистому виді через їх нестійкість. Водний розчин лугу легко переводить їх в δ-нітроаміновалеріанову кислоту, а також в δ-нітроамінокапронову кислоту, які є стійкими двоосновними кислотами:

Їх структура виявлялася в результаті розкладанню в кислому середовищі, при якому у випадку з нітроамінокапроновою кислотою зазвичай ви-

ходить полі-ε-капролактон, який характеризується як ε-гідразид гідрокапронової кислоти.

N_2O_5 є надзвичайно швидким, ефективним і безпечним нітруючим реагентом для крохмалів в розчині хлороформу (*Caeser & Goldfrank,* 1946). Реакція перебігає за рівнянням:

$$ROH + N_2O_5 \rightarrow RONO_2 + HNO_3 \qquad (1.213)$$

HNO_3, що утворюється, необхідно виводити з системи. Видалення HNO_3 за допомогою P_2O_5 значно покращує процес нітрації крохмалю, але виникають інші труднощі. Ця проблема була вирішена просто і вдало шляхом використання водневого зв'язку, до якого чутлива HNO_3. Самим електронегативним атомом є фтор, який утворює найсильніші водневі зв'язки. Нерозчинна в пентаоксидному розчиннику фториста сіль діятиме як протонний акцептор, тобто як "основа", і, отже, ефективно адсорбуватиме HNO_3. Експериментально встановлено, що фтористий натрій надзвичайно ефективний адсорбент HNO_3 і його вплив на концентрацію оксидів нітрогену не значний. Дослідження цілого ряду фтористих солей показало, що жодна сіль, окрім дефіцитного фтористого рубідію, не досягала ефективності фтористого натрію як адсорбенту HNO_3. Очевидно, що співвідношення радіусів іонів і тип кристалу впливають на приєднання протону.

Реакція бензолу з N_2O_5 в чотирихлористому вуглеці при температурі 70°С дає нітробензол і змішані динітробензоли. Подібна реакція з хлорбензолом — нітрохлорфеноли, включаючи тринітро-мета-хлорфенол. При взаємодії N_2O_5 з фенантреном в циклогексані або хлороформі утворюється при температурі 0–5°С суміш нітрофенантренів і 3-нітрофенантрахінону.

Підвищена орто-реакційна здатність характеризується двома видами реакції N_2O_5: гетеролізом до іону NO_2^+ і нітрацією за допомогою молекулярної N_2O_5. Алкілбензоли нітрують з виходом близько 87–95%, а галобензоли — 79÷89%.

Вторинні аліфатичні аміни реагують з N_2O_5, даючи хороший вихід вторинних нітроамінів. Нітрація первинних амінів приводить до утворення нітратних амінів, оскільки N_2O_5 розкладає первинні нітроаміни. N_2O_5 перетворює ряд амідів на їх N-нітропохідні. При використанні N_2O_5 в розчині хлороформу і присутності фтористого натрію перебігає надзвичайно швидко, ефективно і безпечно нітрація крохмалів і пектинів.

Таким чином, аналіз фізико-хімічних властивостей N_2O_5 показує, що існує теоретична і практична можливість його отримання і витягання з нітрозного газу концентрованою HNO_3 в промислових умовах. Одним із завдань, що стоять перед даною роботою, буде визначення конкретних умов синтезу N_2O_5 в реакторі і поглинання в колоні абсорбції.

1.13. Фізико-хімічні властивості розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4

Багато досліджень присвячені вивченню фізико-хімічних властивостей системи HNO_3–N_2O_4–H_2O. Вивченню ж розчинів HNO_3–N_2O_5 присвячено дуже мало робіт внаслідок їх малої стійкості та відсутності гострої необхідності практичного застосування в промисловості. При зберіганні розчинів HNO_3–N_2O_5 потрібна витримка можливо низьких температур. Розкладання супроводжується виділенням газоподібного кисню. Найповніше вивчили властивості розчинів HNO_3–N_2O_5 (*Berl & Saenger*, 1929). У роботі приведені результати досліджень електропровідності розчинів HNO_3–N_2O_5, теплоти розчинення N_2O_5 та корозійної активності розчинів до ряду конструкційних матеріалів.

Дані з електропровідності розчинів HNO_3–N_2O_5 представлені в таблиці 1.93.

Таблиця 1.93

Залежність електропровідності розчинів HNO_3–N_2O_5 від масового вмісту N_2O_5 при 18°С

Масовий вміст N_2O_5, %	2,98	8,23	13,20	19,08	20,27	24,68	29,86	30,70
$x \cdot 10^{-4}$, $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$	673	1100	1400	1483	1491	1470	1333	1326

Електропровідність розчинів HNO_3–N_2O_5 із підвищенням концентрації N_2O_5 зростає, досягає максимуму при масовому вмісті N_2O_5 близько 20%, а потім знижується. Вимір електропровідності в сумішах H_2O–HNO_3–N_2O_5 при 0, 18, 25 і 40°С проводили автори робіт (*Taylor, Baker & Lyne*, 1951), (*Taylor, Lyne & Follows*, 1951), (*Lee & Millen*, 1956). Результати добре узгоджуються з даними (*Berl & Saenger*, 1929).

Авторами роботи (*Taylor, Baker & Lyne*, 1951) проведені вимірювання густини та в'язкості розчинів, які відображені в таблиці 1.94.

Таблиця 1.94

Залежності густини ($кг/м^3$) і в'язкості (сСт) розчинів HNO_3–N_2O_5 від масового вмісту N_2O_5 при 25°С

Масовий вміст N_2O_5, %	0,68	10,80	23,50	27,61	30,52
Густина, $кг/м^3$	1510	1550	1620	1640	1650
В'язкість, сСт	0,745	1,01	1,71	2,02	2,35

З представлених даних видно, що із підвищенням концентрації N_2O_5 густина та в'язкість розчинів зростають.

У (*Антипенко*, 1952) вивчена залежність густини розчинів HNO_3–N_2O_5 від складу і температури, яка представлена в таблиці 1.95.

Таблиця 1.95

Залежність густини (кг/м^3) розчинів HNO_3–N_2O_5 від складу і температури

Температура, °С	Вміст N_2O_5, % мас.					
	5	10	15	20	25	30
–40	1624	1655	1686	1717	1748	1760
–20	1588	1619	1650	1681	1712	1722
0	1552	1583	1614	1645	1676	1683
20	1516	1547	1578	1609	1640	1645

При підвищенні температури густина розчинів знижується. Отримані автором результати задовільно узгоджуються з даними (*Berl & Saenger*, 1929) і (*Taylor, Lyne & Follows*, 1951). Температура кипіння розчинів HNO_3–N_2O_5, представлена в таблиці 1.96 за даними (*Неницеску*, 1968), безперервно знижується із зростанням концентрації N_2O_5.

Таблиця 1.96

Залежність температури кипіння розчинів від масового вмісту N_2O_5

Масовий вміст N_2O_5, %	9,35	14,39	19,08	24,33	27,69	30,7
Температура кипіння, °С	65,0	60,5	52,5	45,5	37,5	35,5

Авторами (*Berl & Saenger*, 1929) і (*Антипенко*, 1952) досліджена залежність температури кристалізації від складу розчинів HNO_3–N_2O_5. Із зростанням масової концентрації N_2O_5 температура кристалізації знижується, досягаючи мінімуму при 22–24%, а потім починає підвищуватися. Евтектична точка відповідає масовому вмісту N_2O_5, рівному 24,5%, при −76,5°С. Залежність питомої теплоємності від складу має мінімум при масовій концентрації N_2O_5, рівній 14,39%, якій відповідає значення питомої теплоємності 1,6 кДж/(кг·град).

Теплота розчинення розчинів HNO_3–N_2O_5 у воді підвищується із зростанням вмісту N_2O_5 (*Berl & Saenger*, 1929). У роботі (*Антипенко*, 1952) наводяться дані з теплоємності, теплопровідності і термостабільності розчинів HNO_3–N_2O_5.

Теплоємність при 0°С становить 2,09 і 2,25 кДж/(кг·град) в розчинах, що містять 11,5 та 24,8% N_2O_5 відповідно. Теплопровідність розчинів при тих же концентраціях N_2O_5 відповідно дорівнює 0,228 і 0,241 Дж/(м·с·град). Дані (*Berl & Saenger*, 1929) з тиску пари розчинів представлені в табл.1.97.

Таблиця 1.97

Тиск пари над розчинами HNO_3–N_2O_5

Температура, °С	Масовий вміст N_2O_5, %					
	1,86	13,48	21,67	24,68	27,69	30,7
0	2,04	–	2,47	3,05	4,64	6,67
5	2,89	3,23	3,49	4,57	6,64	9,60
10	3,79	4,24	4,91	6,32	9,46	13,8
15	5,11	5,52	6,90	8,96	13,6	20,9
20	6,82	7,40	9,73	12,8	20,9	32,1
25	8,57	10,0	13,7	18,9	30,1	43,1
30	10,3	13,3	23,8	28,5	56,4	61,9
35	12,7	18,4	35,4	–	–	92,2
40	16,0	26,3	–	–	–	–

Тиск насиченої пари до масової концентрації N_2O_5 20–25% зростає повільно, а вище за це значення має місце дуже швидке зростання пружності пари над розчинами HNO_3–N_2O_5.

Вивченню тиску пари над сумішами N_2O_5 і HNO_3 присвячені роботи (*Vandoni & Viala*, 1945), (*Lloyd & Wyatt*, 1955), (*Lloyd & Wyatt*, 1957). Дані (*Lloyd & Wyatt*, 1955) по тиску і складу пари вказують на існування двох азеотропів: перший (з максимумом тиску) близький по складу до безводної нітратної кислоти; другий (з мінімумом тиску) містить 87–88% N_2O_5. При підвищенні температури азеотроп з мінімумом тиску пари зміщується у бік безводної нітратної кислоти. Існування мінімуму тиску є наслідком значної іонізації N_2O_5 в розбавлених розчинах.

Автори роботи (*Курбатов & Скороходов*, 1976) на основі аналізу можливих пояснень різкої зміни фізичних властивостей N_2O_5 у присутності невеликих кількостей нітратної кислоти висловили припущення про існування в системі HNO_3–N_2O_5 – гетероазеотропної рівноваги рідина + $N_2O_{5тв}$ = пара. Це припущення дозволило узагальнити експериментальний матеріал, наявний в літературі за системою HNO_3–N_2O_5, у вигляді діаграми стану для тиску, рівного 101,3 кПа. Мінімум температури плавлення в системі при −73°С і об'ємному вмісті N_2O_5 — 14,3% відповідає спільній кристалізації нітратної кислоти та її ангідриду. Лінія, проведена на діаграмі при 30°С, відображає наявність в системі запропонованої гетероазеотропної рівноваги. Температура сублімації N_2O_5 відповідає 34°С. Деяким обґрунтуванням ходу кривої складу пари в системі можуть служити дані робіт, з яких виходить, що N_2O_5, плавиться при 30±1°С, кипить в інтервалі 45–50°С, а також дані, згідно яким із збільшенням вмісту N_2O_5 в розчині відбувається швидке збагачення пари цією речовиною. Точний склад гетероазеотропу по наявних в літературі да-

ним визначити неможливо, але зрозуміло, що масовий вміст нітратної кислоти в ньому має бути невеликий, ймовірно, порядка 1–2%.

Спектри ядерного магнітного резонансу (*Ogg & Ray*, 1956) показують, що в розчині HNO_3–N_2O_5 молекули N_2O_5 повністю дисоційовані на іони NO_2^+ і NO_3^-, тому в системі одночасно присутні частки NO_2^+ і NO_3^- та HNO_3, які мають різний хімічний зсув для ядра нітрогену. Але у досліді спостерігається лише одна лінія, положення якої збігається з середнім від положень трьох вказаних часток при окремих вимірах, що пояснюється наявністю швидкого хімічного обміну між NO_2^+ і NO_3^- та HNO_3.

Показники спектрів рамановського та інфрачервоного (*Ingold & Millen*, 1950) доводять, що N_2O_5 в нітратній кислоті існує у вигляді нітрату нітронію ($NO_2^+NO_3^-$), тоді як для газоподібного стану і неполярних розчинників характерна молекулярна форма.

(*Jones & Thorn*, 1949) досліджували ультрафіолетові спектри абсорбції сумішей нітратної кислоти, води і N_2O_5 в межах концентрацій, в яких системи показували значну хімічну стабільність. Порівняння спектрів абсорбції розчинів нітратної кислоти, що містить невеликі кількості води, із спектрами розчинів нітратної кислоти, що містить невеликі кількості N_2O_5 передбачає, що остання група кривих демонструє зміни, які починаються з масової концентрації HNO_3, рівної 95%. Зміни спектрів автори пояснюють тим, що між масовими концентраціями нітратної кислоти 80–95% домінує молекулярний вид, який викликає максимум абсорбції близько 2600 Å. Ця молекула або іон є в концентраціях від 91 до 92%. Від 95 до 96% у спектрі з'являються зміни, які можна віднести на рахунок присутності "вільного N_2O_5" в розчині, який піддається іонному розпаду.

Дослідження електропровідності системи H_2O–HNO_3–N_2O_5 (*Taylor, Lyne & Follows*, 1951) показали, що еквівалентна провідність мінімальна для 96%-вої кислоти, а потім, різко збільшується у міру того, як масова концентрація кислоти наближається до 100% і продовжує рівномірно підвищуватися при додаванні N_2O_5. Автори передбачають, що N_2O_5 піддається розкладанню на іони нітронію (NO_2^+) і нітрату (NO_3^-).

Ультрафіолетові спектри абсорбції системи H_2O–HNO_3–N_2O_5 цілком узгоджуються з гіпотезою електропровідності таких розчинів. У такій системі слабка абсорбція іону нітрату може бути прихована інтенсивнішою абсорбцією N_2O_5, яка може бути викликана іоном NO_2^+ або вільною молекулою N_2O_5.

Авторами (*Одокиенко, Латыпов, Шорох & др.*, 1978) були отримані й інтерпретовані спектри комбінаційного розсіювання (КР) розчинів нітратної кислоти, що містять 7,15; 11,7; 14,2; 19,2; 24,1% мас. N_2O_5. Спектри КР вказаних розчинів містять всі лінії молекулярної нітратної кислоти і крім того, лінії 1050 та 1400 $см^{-1}$, що належать нітрат- і нітроній-іонам відповідно. Ці ж дві лінії, але менш інтенсивні, присутні в спектрі безводної нітратної кис-

лоти. Відсутність в спектрах КР смуг 860, 1244 і 1355 $см^{-1}$, що належать молекулярній формі N_2O_5 (*Benko*, 1962), вказує на те, що в нітратній кислоті N_2O_5 повністю дисоціює на NO_2^+ і NO_3^-. Це узгоджується з даними з електропровідності розчинів HNO_3–N_2O_5 (*Taylor, Lyne & Follows*, 1951), (*Lee & Millen*, 1956).

За допомогою калібрувальних графіків зроблена кількісна оцінка вмісту нітрат- і нітроній-іонів в широкому діапазоні концентрацій. Показано, що при концентрації N_2O_5 в розчинах з масовим вмістом більше 15% дисоціація ускладнена розпадом термічно нестабільної молекулярної форми N_2O_5.

Дослідження властивостей розчинів H_2O–HNO_3–N_2O_5 різними методами показує, що N_2O_5 в розчині знаходиться у вигляді нітроній нітрату, який утворюється при розпаді молекулярної форми N_2O_5 за рівнянням (1.171).

Слід відзначити той факт, що в нітратній кислоті масовою концентрацією 95–100% присутні іони NO_2^+ і NO_3^-, що утворюються в результаті самодисоціації HNO_3, за рівнянням (1.172).

У роботі (*Flatt & Benguerel*, 1971) на основі обчислення парціального тиску води в системі H_2O–HNO_3 вказують, що для сумішей, які містять менше 40% HNO_3, має місце практично повна дисоціація HNO_3 на іони H_3O^+ і NO_3^-. Отже, в розчинах H_2O–HNO_3 з масовим вмістом нітратної кислоти більше 40% не виключена дисоціація HNO_3 з утворенням іонів NO_2^+ і OH^-, хоча до теперішнього часу вони експериментально не виявлені в цій системі, що містить більше 5% мас. води.

Серед сильних кислот нітратна кислота вважається відносно слабкою і її можна розцінювати залежно від розчинника та реактивів як кислоту або основу (*Vitse*, 1971), (*Vitse & Potier*, 1971) (*Vitse*, 1972). По відношенню до води вона є кислотою:

$$HNO_3 + H_2O \rightarrow NO_3^- + H_3O^+ \qquad (1.214)$$

По відношенню до сульфатної кислоти або її ангідриду (*Heertjes*, 1957), (*Vitse*, 1971), це — основа:

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightarrow NO_2^+ + 2HSO_4^- + H_3O \qquad (1.215)$$

$$HNO_3 + SO_3 \rightarrow NO_2^+ + HSO_4^- \qquad (1.216)$$

По інтенсивності ліній рамановського спектру було визначено, що в безводній нітратній кислоті міститься 0,22 моль NO_2^+ і 0,24 моль NO_3^- при температурі −15°С. Виходячи з рівняння (1.172) концентрація молекулярної води при вказаній температурі буде приблизно рівній концентрації іонів нітронію та нітрату, тобто ~0,25 моль. Оскільки вода не іонізується при складах, близьких до 100%-вої нітратної кислоти, то безводну HNO_3 можна роз-

глядати як ~0,25 молярний розчин N_2O_5 і води в нітратній кислоті. Ступінь самодисоціації зменшується у міру збільшення температури (*Lee & Millen*, 1956). Необхідно відзначити, що нітратна кислота реагує з безводними хлоридами металів, неначе вона є рівноважною сумішшю з вільної кислоти, ангідриду і води.

Вивченню кінетики і механізму розкладання N_2O_5 в газовій фазі і різних розчинниках присвячена ціла низка робіт (*Daniels & Jonston*, 1921), (*Eyring & Daniels*, 1930), (*Ray & Ogg*, 1957). Реакція розпаду, що супроводжується утворенням оксиду нітрогену (IV) і кисню

$$2N_2O_5 = 2N_2O_4 + O_2 \quad (1.217)$$

$$N_2O_4 \rightarrow 2NO_2 \quad (1.218)$$

класифікується як гомогенна реакція першого порядку з енергією активації рівною 101,3–106,8 кДж/моль. Близькість значень констант швидкостей і енергій активації в газовій фазі і деяких розчинниках свідчить про схожість механізму, який був прийнятий без доказів Огг у вигляді чотирьох елементарних реакцій (1.147)–(1.150).

Температурний коефіцієнт константи швидкості розкладання N_2O_5, розчиненого в HNO_3, незвичайно високий і становить 118,5 кДж/моль, проте розчини HNO_3–N_2O_5 при 15°С відносно стійкі, але при 45°С N_2O_5 розкладається досить швидко.

У роботі (*Robertson, Mason & Corcoran*, 1955) шляхом виміру приросту тиску по ходу реакції вивчена кінетика рідиннофазного розкладання нітратної кислоти, при температурі 54,4–87,8°С. Автори відзначають, що розкладання пари кислоти навіть при опроміненні лампою денного світла перебігає значно повільніше, ніж в рідкій фазі. Добавки води сильно уповільнюють, а добавки N_2O_5 прискорюють розкладання. Енергія активації розкладання безводної нітратної кислоти дорівнює 134 кДж/моль, а при масовому вмісті води 3% становить 155 кДж/моль. Інгібуючу і прискорюючу дію добавок розглянуто відповідно до механізму розкладання нітратної кислоти, що включає як лімітуючу стадію мономолекулярний розпад N_2O_5 при урахуванні можливих рівноваг дисоціації.

Вивченню кінетики розкладання нітратної кислоти в рідкій фазі присвячена робота (*Tait, Happe, Sprague & Cordes*, 1956). Автори при атмосферному тиску і температурі 65–70°С визначали кількість кисню, що утворюється за реакцією:

$$4HNO_3 \rightarrow 4NO_2 + 2H_2O + O_2. \quad (1.219)$$

Запропонований механізм розкладання нітратної кислоти, який включає дисоціацію HNO_3

$$2HNO_3 \rightarrow N_2O_5 + H_2O \qquad (1.220)$$

і молекулярний розпад N_2O_5, що перебігає за рівняннями (1.217) і (1.218) з утворенням кінцевих продуктів. Оскільки N_2O_5 в нітратній кислоті майже повністю іонізований, автори вважають, що запропонований механізм справедливий, якщо в системі міститься молекулярного N_2O_5 не менше 3,2% при 65°С або 5,4% при 70°С.

У термостатованих ампулах за допомогою мікрокалориметру вивчена кінетика термічного розкладання водних розчинів нітратної кислоти об'ємної концентрації 61,71–98,44% при 60,8–128,5°С і 15,92–56,62% в інтервалі 140–200,2°С (*Казаков, Андриенко, & Рубцов*, 1978). Розчини з об'ємною концентрацією 72% HNO_3 і вище розпадаються без прискорення, падіння швидкості з глибиною реакції дещо повільніше, ніж це повинно відповідати другому порядку. Механізм розкладання нітратної кислоти підтверджений і кількісно обґрунтований на основі дослідження впливу на швидкість реакції концентрації води, величини *m/V* і температури, виходячи з сукупності рівноваги реакцій (1.171)–(1.172), а також:

$$HNO_3 + nH_2O \rightarrow HNO_3 \cdot nH_2O \qquad (1.221)$$

$$2HNO_3 + NO_3^- \rightarrow (HNO_3)_2 \cdot NO_3^- \qquad (1.222)$$

Найбільш вірогідний для розкладання таких розчинів HNO_3 механізм, що включає рівноважні стадії (1.171) і (1.172) з подальшим, або мономолекулярним гомолітичним розривом зв'язку N–O в N_2O_5 за реакцією (1.147), або перенесенням електрону:

$$NO_2^+ + NO_3^- \rightarrow NO_2 + NO_3 \qquad (1.223)$$

Експериментальну енергію активації розкладання розчинів нітратної кислоти автори представляють як суму енергії активації розпаду N_2O_5 в HNO_3, узяту рівною для розпаду N_2O_5 в газовій фазі, теплот реакцій (1.171) і (1.172), рівних сумарно 20,9 кДж/моль (*Атрощенко & Каргин*, 1970) і теплот випаровування кислоти та води з розчину й індивідуальних компонентів. Аналіз складових теплот показує, що енергія активації розкладання розчинів HNO_3 з пониженням їх концентрації росте і в області об'ємного вмісту 100–72% має змінюватися в межах 113–121 кДж/моль.

У системах з об'ємним вмістом нітратної кислоти менше 72% спостерігається перехід до самоприскорення по ходу реакції і формально описується

рівнянням першого порядку з автокаталізом. Аналіз впливу вищезгаданих параметрів (вміст води, температура, *m/V*) показує, що на початковій стадії реакції зберігається механізм розкладання нітратної кислоти через рівноважне утворення N_2O_5 та його розпад. Реакціями, що приводять до прискорення розкладання, є взаємодія нітратної кислоти з діоксидом нітрогену:

$$HNO_3 + NO_2 \rightarrow HNO_2 + NO_3 + 105 \text{ кДж/моль} \quad (1.224)$$

$$HNO_3 + NO_2 \rightarrow HNO_2 + NO + O_2 + 126 \text{ кДж/моль} \quad (1.225)$$

Оксиди нітрогену перетворюються на кінцеві продукти за реакціями:

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 \quad (1.226)$$

$$NO_3 \rightarrow NO + O_2 \quad (1.227)$$

Нітритна кислота, що утворилася, в розчинах з високою кислотністю нестійка і розпадається:

$$HNO_2 + HNO_3 \rightarrow 2NO_2 + H_2O \quad (1.228)$$

Автори висловлюють припущення, що молекулярний розпад N_2O_5 не є єдино можливим механізмом розкладання нітратної кислоти. При дуже високих температурах може реалізуватися молекулярний розпад HNO_3. Розрахункова енергія активації в області об'ємних концентрацій нітратної кислоти 53,4–16,0% має змінюватися в межах 130–168 кДж/моль. Експериментальні енергії активації для розчинів з об'ємною концентрацією більше 35% збігаються з розрахунковими, а в області об'ємних концентрацій менше 35% експериментальні величини незначно перевищують. Різниця пов'язана із зменшенням концентрації молекул N_2O_5 за рахунок додаткової іонізації, яка падає із зростанням температури.

(*Wyatt*, 1954) показав, що за наявності реакції в паровій фазі можуть застосовуватися рівняння Дюгема–Маргуліса з поправочними членами, що враховують рівноваги реакцій. Виведені рівняння для визначення поправочних членів при визначенні рівноважних концентрацій рідини та пари статичними й динамічними методами для випадків, коли в паровій фазі відбуваються реакції приєднання, димеризації або дисоціації. Умови рівноваги в системі H_2O–HNO_3 розглянуті з урахуванням можливого вмісту надлишку N_2O_5 в парі над безводною нітратною кислотою і реакції в паровій фазі, що перебігає згідно рівнянню (1.214). Частка нітратної кислоти, що дисоціювала по цьому рівнянню, обчислена за тиском пари безводної HNO_3 і загальному тиску, виміряному статичним методом, а також за рівнянням рівноваги реакції. Відмічається, що добре погодження між величинами, знайденими

двома методами, підтверджує правильність припущення про наявність вказаної вище реакції в паровій фазі.

Аналізуючи фізико-хімічні властивості розчинів H_2O–HNO_3–N_2O_5, слід зазначити, що N_2O_5 обмежено розчиняється в нітратній кислоті. На відміну від розчинності N_2O_4, де рівноважною фазою є рідина, в даному випадку в рівновазі знаходиться тверде тіло. Межа розчинності N_2O_5 в HNO_3 знаходиться в області масової концентрації 30% при температурі 25°С. Розглядаючи температуру кристалізації розчинів HNO_3–N_2O_5 особливу увагу слід звернути на те, що при масовому вмісті N_2O_5 вище 23% має місце різке зростання температури кристалізації. Цю обставину слід враховувати при розробці технології і використанні таких сумішей.

По мірі наближення до насичення властивості розчину HNO_3–N_2O_5 наближаються до властивостей N_2O_5. Це особливо виразно видно по температурі кипіння, пружності пари та густині цих розчинів.

Багато властивостей системи HNO_3–N_2O_5 вказують на наявність слабких хімічних взаємодій з утворенням сполук $N_2O_5 \cdot 12HNO_3$, $N_2O_5 \cdot 6HNO_3$ і $N_2O_5 \cdot 4HNO_3$. Причому, якщо перша сполука мало чим відрізняється від безводної нітратної кислоти, то остання поводиться майже як чистий N_2O_5. На кривих теплоємності та електропровідності чітко можна виділити три ділянки, межі яких відповідають цим сполукам. Евтектична точка на кривій замерзання відповідає сполуці $N_2O_5 \cdot 6HNO_3$. На кривих пружності розчинів явно помітний різкий перехід від сполуки $N_2O_5 \cdot 6HNO_3$, пружність якої порівняно невисока, до сполуки $N_2O_5 \cdot 4HNO_3$, пружність пари якої близька до пружності над чистим N_2O_5. Особливо виразно виявляється утворення двох останніх сполук на теплоті розчинення розчинів HNO_3–N_2O_5 у воді. Електропровідність розчинів при переході від сполуки $N_2O_5 \cdot 6HNO_3$ до сполуки $N_2O_5 \cdot 4HNO_3$ падає, що свідчить про посилення ковалентних зв'язків, які в значній мірі властиві і самому N_2O_5.

1.14. Фізико-хімічні властивості озону

Озон — проста речовина, яка є алотропічною модифікацією кисню. На відміну від двоатомної молекули кисню молекула озону триатомна. За звичайних умов озон — вибуховий газ синього кольору з різким запахом, що має сильну окисну дію.

Газоподібний кисень існує в стійкому стані лише в молекулярній формі. Молекула озону утворюється в результаті особливого поєднання трьох атомів оксигену.

За найбільш вірогідну вважається будова молекули озону у вигляді рівнобедреного трикутника з двома зв'язками О–О однакової довжини, рівними 1,278±0,003 Å, і кутом між ними 116°49′±30′. Моменти інерції (г/см^2)

становлять: $I_A = 7{,}8749 \cdot 10^{-40}$; $I_B = 62{,}844 \cdot 10^{-40}$; $I_C = 70{,}888 \cdot 10^{-40}$; дипольний момент дорівнює 0,53±0,02 D. За аналогією з триатомною сіркою і сульфуристим ангідридом можна було б прийняти:

$$O_3 \rightarrow O{=}O{=}O \qquad (1.229)$$

З рівняння (1.229) видно, що один з атомів оксигену займає особливе місце в молекулі. Дійсно, в більшості випадків молекула озону вступає в реакцію лише з одним з цих атомів. Проте наявність чотиривалентного атому в молекулі є сумнівною. Якщо прийняти, що молекули кисню під дією хімічних реакцій або електричних розрядів роздрібняться за схемою:

$$O_2 \rightarrow O + O, \qquad (1.230)$$

або зчеплення між ними щонайменше ослабне, тобто:

$$O_2 \rightarrow O^+ + O^- \qquad (1.231)$$

атоми або комплексні сполуки, що утворилися, легко приєднаються до цілих молекул завдяки їх великій молекулярній спорідненості. Реакції (1.230) і (1.231) слід розглядати як первинні, а вторинними реакціями будуть:

$$O_2 + O \rightarrow O_3 \qquad (1.232)$$

$$O^+ + O^- + O \rightarrow O_3 \qquad (1.233)$$

Реакції (1.232) і (1.233) є оборотними і, внаслідок цього, приводять до стану рівноваги, залежного від різних фізичних та хімічних чинників. У такому разі було б необхідно привласнити озону циклічну структуру.

Дослідження, засновані на вивченні спектрів поглинання в умовах ультрачастоти, показали, що молекулярна будова озону може бути представлена як суміш різних полімерних модифікацій чотири- і тривалентного оксигену в циклічній структурі. Так або інакше, але молекула озону вельми нестійка і легко дисоціює на атом та молекулу кисню. Енергія, необхідна для дисоціації озону, становить 100,8 кДж/моль, тоді як для дисоціації кисню — 491,4 кДж/моль.

Для хімії озону важливо, що атом оксигену, який виділяється при розкладанні O_3, може взаємодіяти за реакцією:

$$O + O_3 \rightarrow 2O_2 + 399 \text{ кДж}. \qquad (1.234)$$

Тому, якщо розглядати механізм реакції

$$2O_3 = 3O_2, \qquad (1.235)$$

яка є сумарною реакцією (1.232) і (1.233), то тепловий ефект становитиме 149,1 кДж на 1 моль озону.

За нормальних умов озон — газ синього кольору, який стає помітним при об'ємній концентрації 15–20%. Рідкий озон має темно-синє забарвлення, а твердий — темно-фіолетове. Призматичні кристали озону плавляться при температурі −192,7°С. Озон має велику здатність до переохолодження і тому властивості рідкого O_3, визначені нижче −193°С, відносяться до переохолодженого стану. Температура кипіння рідкого озону становить −111,9°С, критична температура дорівнює −12°С, якій відповідає критичний тиск, рівний 5,46 МПа. Густина озону в критичних умовах — 437 кг/м^3.

Постійні в рівнянні Ван-дер-Ваальса: a = 3,545 л/моль; $в$ = 0,4903 атм·л^2/моль^2. Густина газу при атмосферному тиску і 20°С становить 2,144 кг/м^3; рідини (кг/м^3): 1460, 1571 і 1614 при температурах −112, −183 і −196°С відповідно. Питома теплоємність озону залежно від температури змінюється та становить 7,95; 9,10; 9,37 і 10,44 кал/моль·град при –173; 0; 25 і 127°С відповідно. Теплота випаровування при температурі −112°С дорівнює 75,6 кал/г, а стандартна теплота утворення $\Delta H^0_{298} = +34,5 \pm 0,2$ ккал/моль.

Тиск пари озону (мм рт. ст.) в інтервалі температур від −183°С до −30°С виражається рівнянням:

$$lg\, P = 8,25313 - 0,001967 \cdot T - \frac{814,94159}{T}. \qquad (1.236)$$

В'язкість рідкого озону при температурах −183÷(−195)°С становить (1,55±0,02)÷(4,20±0,01) сП, а поверхневий натяг — 38,4±0,7 дин/см (−183°С).

Питома магнітна сприйнятливість газу дорівнює $0,002 \cdot 10^{-6}$, а рідини $0,15 \cdot 10^{-6}$ CGSM. Нормальний потенціал по відношенню до стандартного водневого електроду при 25°С становить 2,07 В.

При температурі вище −180±0,5°С рідкий озон та кисень змішуються у всіх співвідношеннях, а нижче вказаної температури суміш розшаровується на дві фази. Масовий вміст озону при −183°С в одному шарі становить 72,4%, а в іншому 29,8%. При −195,4°С ці значення відповідно дорівнюють 90,8 і 9,0%. Густина рідких озоно-кисневих сумішей адитивна відносно складу.

Озон розчиняється у воді краще ніж кисень, утворюючи при цьому нестабільні розчини. Розчинність озону сильно залежить від домішок, що містяться в газі та рідині, які можуть прискорити розпад O_3. Навіть у чистій воді озон розкладається швидше, ніж в газовій фазі. Дані з розчинності озону у воді представлені в таблиці 1.98.

Таблиця 1.98

Залежність розчинності O_3 від температури при атмосферному тиску

Температура, °С	0	10	20	30	40	50	60
Розчинність, кг/м^3	1,09	0,78	0,57	0,40	0,27	0,19	0,14

Теплота розчинення озону у воді дорівнює 3,9 ккал/моль.

У водних розчинах солей озон розчиняється слабкіше, ніж у воді, хоча швидкість розкладання O_3 зростає. Розчинність озону в CCl_4 приблизно в 5 разів вища, ніж у воді. Озон розчиняється також в оцтовій та пропіоновій кислотах, їх ангідридах і хлорпохідних. O_3 добре адсорбується силікагелем та алюмогелем, причому адсорбований озон набагато стабільніше газоподібного або рідкого O_3. Це дозволяє використовувати адсорбцію озону для його витягання з розчинів або газових сумішей, а також безпечного поводження з концентрованим O_3.

Хімічні властивості озону характеризуються двома основними рисами — нестійкою та сильною окисною дією. Без сторонніх домішок при невеликих концентраціях і нормальних умовах озон розкладається досить повільно. При підвищенні температури до 100–150°С швидкість розкладання O_3 значно зростає. Механізм розпаду озону, в якому беруть участь гомогенні та гетерогенні процеси, складний і залежить від зміни зовнішніх умов. Розкладання озону прискорюється в гомогенних системах газоподібними добавками (NO, Cl_2 тощо), а в гетерогенних системах металами (Pt та ін.) і оксидами металів (Ag, Cu, Fe, Ni тощо).

При великих концентраціях розпад озону перебігає із вибухом. Вибухонебезпека озону в сильній мірі залежить від наявності домішок, особливо органічного походження. Вибухові властивості чистих газоподібних сумішей озону та кисню по відношенню до локальних імпульсів можна розбити на три області:

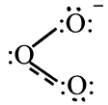
- при масових концентраціях менше 20% розпад O_3 відбувається лише в місці локального імпульсу і не розповсюджується на об'єм;
- при масових концентраціях 20–48% розпад O_3 йде у всьому об’ємі, проте відбувається слабкий вибух, який можна проводити в скляних судинах, що використовують для аналізу озону;
- при масових концентраціях озону вище 48% відбувається потужний вибух, що переходить в детонацію.

При потужних вибухах можуть детонувати і більш розбавлені газоподібні суміші озону та кисню. У рідкому і твердому станах озон також є ініціюючою вибуховою речовиною, причому домішки підвищують його вибухову чутливість.

Озон є одним з найбільш сильних окислювачів. Він окислює всі метали, за винятком золота і групи платини, а також більшість інших елементів. Озон розкладає галогеноводні, окрім HF, і деякі їх солі; переводить нижчі оксиди до вищих і тому подібне. Проте в реакції з перекисом водню озон проявляє властивості відновника:

$$H_2O_2 + O_3 = H_2O + 2O_2 \qquad (1.237)$$

При дії на деякі неорганічні та органічні сполуки O_3 утворює озоніди, які характеризуються наявністю озонідного іону ΔH^0_{298} O_3^- з будовою:



Довжина зв'язку O–O в іоні O_3^- дорівнює 1,34±0,05 Å. Відомі озоніди лужних металів та амонію, які забарвлені в червоний колір і парамагнітні. Іон O_3^- з непарним числом електронів є носієм величезної хімічної активності озонідів, які можна розглядати як вільні радикали з незвично великою тривалістю життя. Серед озонідів найбільш вивченим є озонід калію. Кристалічна ґратка KO_3 тетрагон з параметрами: a = 8,597±0,002 Å і c = 7,080±0,002 Å, ΔH^0_{298} = −62,1±0,9 ккал/моль. Межа термічної стійкості KO_3 становить 60±2°C, а масовий вміст в ньому активного кисню — 46%. Озоніди лужних металів отримують взаємодією озонованого кисню з гідроксидами з подальшою екстракцією рідким аміаком:

$$4KOH + 4O_3 = 4KO_3 + 2H_2O + O_2 \qquad (1.238)$$

Оскільки реакція утворення озону з кисню відбувається з поглинанням енергії, що викликає розпад молекул O_2 на атоми, які потім реагують з цілими молекулами, то O_3 може утворюватися у всіх фізичних та хімічних процесах, в результаті яких виникають вільні атоми оксигену.

1.15. Фізико-хімічні властивості ортофосфатної кислоти та системи H_3PO_4–H_2O

Безводна ортофосфатна кислота (зазвичай її називають просто фосфатною) являє собою світлі прозорі гігроскопічні кристали, що розпливаються у повітрі при кімнатній температурі. Розплав фосфатної кислоти (температура плавлення 315,6 К) легко переохолоджується. У переохолодженому стані (288 К) вона є густою маслянистою рідиною щільністю 1880 кг/м^3. З водою ортофосфатна кислота утворює розчини будь-яких концентрацій. З висококонцентрованих розчинів вона кристалізується у вигляді напівгідрату $2H_3PO_4{\cdot}H_2O$, що плавиться при 302,4 К (теплота плавлення 107,3 кДж/кг).

Розчинність фосфатної кислоти у воді вивчена в дуже широкому інтервалі концентрацій (*Постников*, 1970). Вказувалося, що в системі H_3PO_4–H_2O є три кристалогідрата: $7H_3PO_4{\cdot}H_2O$; $10H_3PO_4{\cdot}H_2O$; $2H_3PO_4{\cdot}H_2O$, однак існування перших двох кристалогідратів не підтвердилося (*Basset*, 1958). Температури замерзання водних розчинів H_3PO_4 представлені в табл. 1.99.

Таблиця 1.99

Залежність температури замерзання розчинів H_3PO_4–H_2O від масового вмісту фосфатної кислоти

Масова концентрація H_3PO_4, %	Температура		Тверда фаза
	°С	К	
10	−2,1	271,1	Лід
20	−6,0	267,2	Лід
30	−11,8	261,4	Лід
40	−21,9	251,3	Лід
50	−41,9	231,3	Лід
60	−76,1	197,1	Лід
62,5	−85,0	188,2	Лід+$2H_3PO_4{\cdot}$ H_2O (евтектика)
70	−43,0	230,2	$2H_3PO_4{\cdot}$ H_2O
80	+4,6	277,8	$2H_3PO_4{\cdot}$ H_2O
90	28,8	302,0	$2H_3PO_4{\cdot}$ H_2O
94,8	23,5	296,7	$2H_3PO_4{\cdot}H_2O$ + H_3PO_4 (евтектика)
97,5	34,3	307,5	H_3PO_4
100	42,4	315,6	H_3PO_4

На рис. 1.33 представлена діаграма стану системи H_3PO_4–H_2O, з якої видно, що в ній є дві евтектики: при 188 К (62,5% H_3PO_4; тверда фаза — лід та $2H_3PO_4 \cdot H_2O$) і при 296,7 К (94,8% H_3PO_4; тверда фаза — $2H_3PO_4 \cdot H_2O$ та H_3PO_4). Максимум кривої кристалізації спостерігається при 302,4 К і вмісті 91,6% H_3PO_4 (тверда фаза в цьому випадку відповідає напівгідрату $2H_3PO_4 \cdot H_2O$). Температура плавлення безводної фосфатної кислоти дорівнює 315,6 К.

В табл. 1.100 показана залежність щільності фосфатної кислоти від температури при різних концентраціях H_3PO_4, яка має лінійний характер.

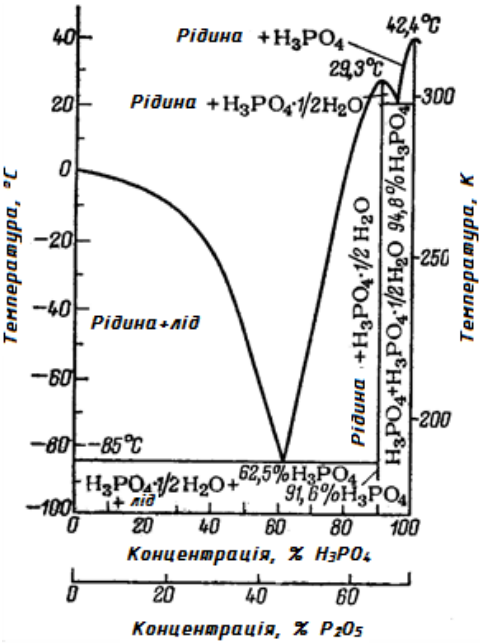


Рис. 1.33. Діаграма стану системи H_3PO_4–H_2O

Таблиця 1.100

Залежність щільності H_3PO_4 від температури при її різних концентраціях

Масова концентрація H_3PO_4, %	$\rho_t = a + b \cdot t$ (кг/м^3)
82,5	$1686 - 0{,}7335 \cdot t$
55.1	$1399 - 0{,}6400 \cdot t$
27.6	$1185 - 0{,}5783 \cdot t$
22,9	$1151 - 0{,}5200 \cdot t$
13,1	$1085 - 0{,}4933 \cdot t$
11,0	$1077 - 0{,}5091 \cdot t$

Слід зазначити, що значення щільностей, отримані різними дослідниками, помітно різняться, особливо для ортофосфатної кислоти високих концентрацій і поліфосфатних кислот.

У табл. 1.101 приведена щільність водних розчинів фосфатної кислоти (*Egan & Luff*, 1955) при температурах 288–333 К.

Таблиця 1.101

Вплив температури і масової концентрації H_3PO_4 на щільність (кг/м^3) розчинів H_3PO_4–H_2O

Масова концентрація H_3PO_4, %	Температура, °С (К)				
	15(288)	25(298)	40(313)	50(323)	60(333)
10	1055	1052	1047	1037	1025
20	1117	1113	1107	1096	1083
30	1184	1179	1172	1161	1147
40	1258	1253	1244	1233	1218
50	1339	1333	1324	1311	1297
60	1429	1422	1412	1399	1384
70	1527	1520	1509	1495	1479
80	1635	1628	1616	1600	1584
90	1753	1745	1733	1718	1700
100	1882	1862	1852	1845	1826

Значення в'язкості розчинів ат кислоти представлені в табл. 1.102 і на рис. 1.34 (*Farr*, 1950).

Таблиця 1.102

Вплив концентрації H_3PO_4 і температури на кінематичну в'язкість $\nu \cdot 10^{-6}$ (м^2/с) розчинів H_3PO_4–H_2O

Масова концентрація H_3PO_4	Температура, °С						
	20	40	60	80	100	120	140
10	1,2	0,83	0,61	0,47	0,38	–	–
20	1,6	1,1	0,78	0,60	0,48	–	–
30	2,2	1,4	1,0	0,79	0,62	–	–
40	3,0	1,9	1,3	1,0	0,81	–	–
50	4,3	2,6	1,8	1,4	1,1	–	–
60	6,6	3,9	2,5	1,9	1,4	–	–
70	11	6,1	3,9	2,7	2,0	1,8	–
80	20	18	6,2	4,1	3,0	2,3	1,8
90	41	19	11	6,5	4,8	3,5	2,8
100	140	53	25	14	9,2	6,2	4,5

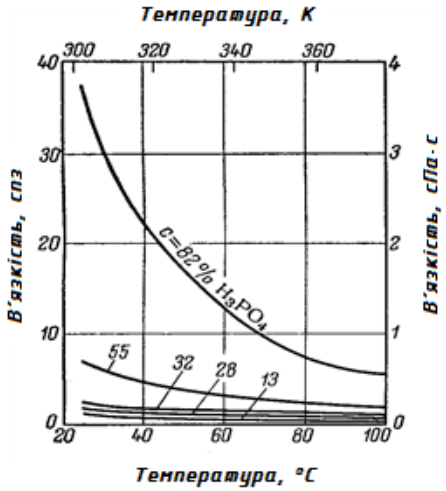


Рис. 1.34. Залежність динамічної в’язкості розчинів H_3PO_4–H_2O від температури при різних концентраціях H_3PO_4

У табл. 1.103 представлені значення поверхневого натягу розчинів H_3PO_4–H_2O при температурах 20–90°С (*Бродский & др*., 1969).

Таблиця 1.103

Вплив температури і концентрації H_3PO_4 на поверхневий натяг (Н/м) водних розчинів фосфатної кислоти

Температура, °С	Масова концентрація H_3PO_4, %							
	10	20	30	40	50	60	70	80
20	0,074	0,074	0,076	0,077	0,078	0,078	0,078	0,079
30	0,072	0,073	0,074	0,076	0,077	0,077	0,078	0,078
40	0,070	0,072	0,073	0,075	0,075	0,076	0,077	0,077
50	0,068	0,070	0,072	0,073	0,074	0,075	0,076	0,077
60	0,067	0,069	0,070	0,072	0,073	0,074	0,075	0,076
70	0,065	0,067	0,069	0,071	0,072	0,073	0,074	0,075
80	0,063	0,065	0,068	0,070	0,071	0,072	0,073	0,074
90	0,061	0,064	0,066	0,069	0,070	0,071	0,073	0,074

Температури кипіння розчинів H_3PO_4–H_2O при атмосферному тиску и концентраціях від 12,6 до 98% H_3PO_4 показані на рис. 1.35.

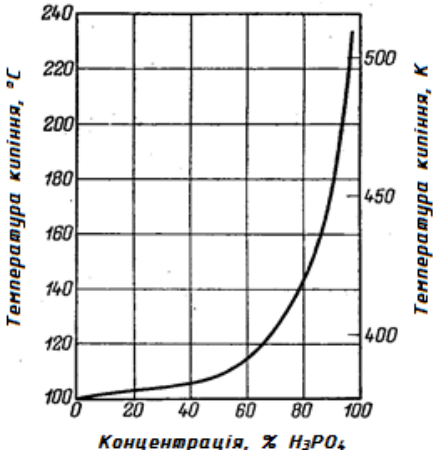


Рис. 1.35. Залежність температури кипіння розчинів H_3PO_4–H_2O від концентрації фосфатної кислоти

В роботі (*Broun & Whitt*, 1952) були вивчені температури кипіння конденсованих кислот аж до кислоти, що містить 92% P_2O_5. Результати цих досліджень представлені на рис. 1.36, з якого видно, що ультракислота, яка містить 92% P_2O_5, має найвищу температурою кипіння і є азеотропною сумішшю.

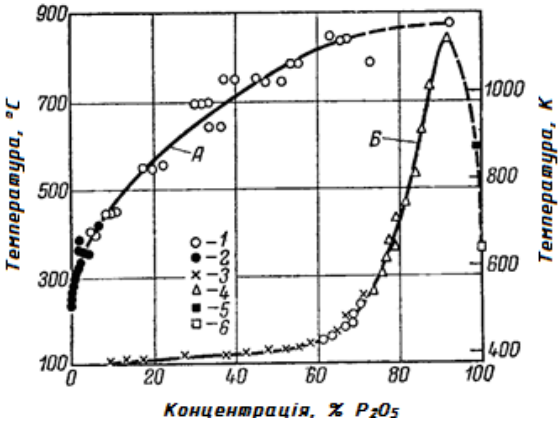


Рис. 1.36. Діаграма температур кипіння і складу пари системи H_3PO_4–H_2O:
А – склад пари над киплячими кислотами; *Б* – температура кипіння;
1 – склад пари в вакуумі; *2* – склад пари при 100 кПа; *3* – точки кипіння; *4* – те ж;
5 – температура кипіння О-форми P_4O_{10} при 100 кПа; *6* – температура сублімації твердої Н-форми при 101 кПа

Тиск пари в системі P_2O_5 бів вивчений авторами робіт (*Stripling*, 1941), (*Broun & Whitt*, 1952), (*Гельбштейн & Темкин*, 1953) в інтервалі температур 299–353 К для кислот концентрацією до 87% P_2O_5. Отримані дані представлені в табл. 1.104.

Таблиця 1.104

Залежність тиску пари (кПа) води над розчинами H_3PO_4–H_2O від концентрації фосфатної кислоти і температури

Масова концентрація H_3PO_4, %	Температура, °С					
	25	40	60	80	90	100
0,0	3,16	7,35	19,86	47,2	69,9	101,1
9,57	3,08	7,17	19,36	46,2	–	–
22,16	–	6,75	18,58	44,0	–	–
30,15	2,85	6,54	17,76	42,0	63,8	93,6
44,95	–	5,30	15,3	36,8	55,2	80,8
54,13	2,20	4,70	12,89	31,2	47,3	69,3
63,11	1,52	3,64	9,87	24,3	35,4	51,8
71,92	0,90	2,23	6,84	17,2	26,2	39,4
81,46	0,52	1,15	3,63	9,7	15,5	23,8
87,11	0,38	0,64	1,90	–	–	–

Залежність тиску пари над водними розчинами фосфатної кислоти від температури досить точно описується емпіричним рівнянням:

$$\lg P = -\frac{A}{T} + B \qquad (1.239)$$

де P — тиск, кПа;

T — температура, К;

A, B — константи, значення яких для різних концентрацій H_3PO_4 наведені в табл. 1.105.

Таблиця 1.105

Значення констант A і B у рівнянні (1.239) для концентрацій H_3PO_4

Масова концентрація H_3PO_4, %	A	B	Масова концентрація H_3PO_4, %	A	B
9,57	289,9	1,185	54,13	298,9	1,163
30,15	298,9	1,180	63,11	298,9	1,145
37,67	298,9	1,177	71,92	316,0	1,190
44,85	298,9	1,171	81,46	338,0	1,206

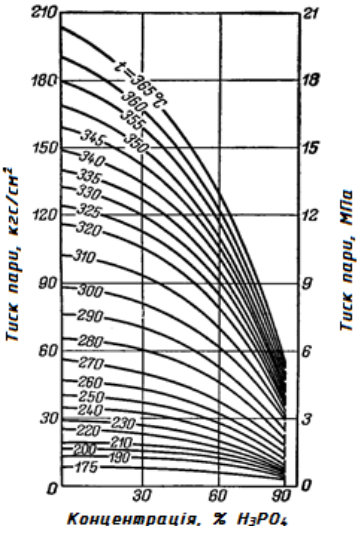


Рис. 1.37. Залежність тиску насиченої пари над розчинами P_2O_5–H_2O від концентрації фосфатної кислоти при різних температурах

Тиск пари над фосфатною кислотою в інтервалі температур 448–638 К показано на рис. 1.37.

Побудована за даними роботи (*Гельбштейн & Темкин*, 1953) ізобара системи P_2O_5–H_2O за атмосферного тиску (рис. 1.38) має злам в точці, що відповідає 72,4% P_2O_5, тобто 100%-вій фосфатній кислоті. Аналогічні злами спостерігаються в серії прямих lg*P* – % P_2O_5 для температур 563–623 К (рис. 1.39).

За нормального тиску практично неможливо отримати рідку 100%-ву фосфатну кислоту, оскільки при підвищенні концентрації понад 68% P_2O_5 в ній з'являються конденсовані кислоти, в першу чергу пірокислота. Так, при 69% P_2O_5 в кислоті міститься 0,52%, а в 72%-вій кислоті 10,6% P_2O_5 у виді піроформи. За

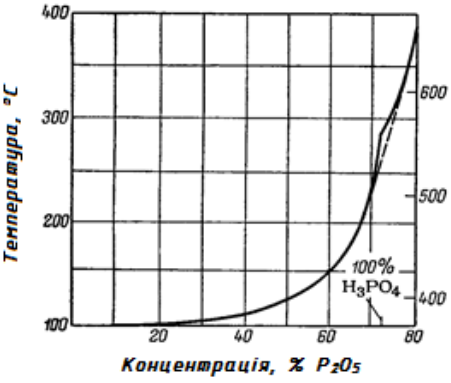


Рис. 1.38. Ізобара системи P_2O_5–H_2O для 101 кПа

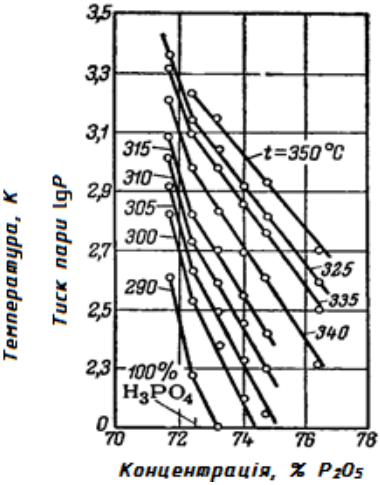


Рис. 1.39. Залежність логарифму тиску пари в системі P_2O_5–H_2O від концентрації P_2O_5 при різних температурах

даними роботи (*Михайлин & др*., 1968) у безводній фосфатній кислоті в залежності від способу її отримання міститься 4–5% пірофосфатної кислоти.

Тиск пари над безводною фосфатною кислотою приведено в табл. 1.106, а над її водними розчинами в табл. 1.107.

Таблиця 1.106

Залежність тиску пари над безводною фосфатною кислотою від температури

Температура, °С	Тиск, кПа	Температура, °С	Тиск, кПа	Температура, °С	Тиск, кПа
50	0,030	120	1,19	190	15,0
60	0,057	130	1,82	200	20,3
70	0,103	140	2,69	210	27,3
80	0,176	150	3,92	220	35,9
90	0,300	160	5,58	230	46,9
100	0,480	170	7,88	240	60,6
110	0,770	180	10,9	250	77,6

Таблиця 1.107

Залежність тиску пари (кПа) над водними розчинами H_3PO_4–H_2O від температури і концентрації фосфатної кислоти

Температура, °С	Масова концентрація H_3PO_4, %									
	95	90	80	70	60	50	40	30	20	10
20	–	–	0,51	0,98	1,38	1,72	1,96	2,20	2,30	2,31
40	0,154	0,42	1,60	2,99	4,27	5,30	6,10	6,70	7,00	7,20
60	0,44	1,29	4,30	7,88	11,2	14,4	16,4	18,1	18,7	19,4
80	1,28	3,46	10,4	18,6	26,6	34,2	38,9	43,5	45,4	46,5
100	3,30	8,50	23,0	42,8	61,2	76,5	87,0	93,7	97,7	100
120	7,70	18,1	45,8	79,9	–	–	–	–	–	–
140	16,7	36,8	87,0	–	–	–	–	–	–	–
160	33,6	69,3	–	–	–	–	–	–	–	–

Склад парової фази над розчинами H_3PO_4–H_2O вивчений у роботах (*Постников*, 1970), (*Broun & Whitt*, 1952). (*Постников*, 1970) показав, що в парі міститься від 0,06 до 3% H_3PO_4. Вміст H_3PO_4 в паровій фазі визначений аналізом конденсату пари, що виділяється при кипінні в інтервалі температур 219–739°С.

(*Broun & Whitt*, 1952) встановили, що парова фаза над киплячими кислотами в інтервалі температур 219–840°С містить від 0,009 до 66% P_2O_5

(рис. 1.36). (*Постников*, 1970) проводив експерименти в апаратурі з боросилікатного скла, яке здатне поглинати H_3PO_4, і тому результати вийшли заниженими. Вміст фосфатної кислоти в паровій фазі (при кип'ятінні) в залежності від температури кипіння показано в табл. 1.108.

Таблиця 1.108

Залежність вмісту P_2O_5 в парі від температури кипіння над розчинами H_3PO_4–H_2O

Температура, К	Масовий вміст P_2O_5, %	Температура, К	Масовий вміст P_2O_5, %
350	1,93	696	31,5
400	5,10	704	39,1
449	9,50	793	47,8
548	19,6	840	66,0
647	35,2	–	–

З питання про молекулярний склад пари фосфатної кислоти немає єдиної думки. За даними (*Постников*, 1970) молекулярний склад парової фази при 1073 К відповідає подвоєній молекулі метафосфатної кислоти $(H_3PO_4)_2$. Інші автори (*Broun & Whitt*, 1952) заперечують це припущення, вважаючи його результатом похибки експерименту. На їхню думку, парова фаза складається з P_4O_{10} та H_2O, а не з молекул $H_2P_2O_6$. Цей висновок підтверджується даними про густину пари над кислотами чотирьох концентрацій (61,5; 72,4; 88,0 та 92,0% P_2O_6) і збігаються з обчисленими значеннями відносної молекулярної густини суміші пари P_4O_{10} та H_2O.

Теплота випаровування води з розчинів P_2O_5–H_2O представлена на рис. 1.40, з якого видно, що вона зростає з підвищенням концентрації кислоти.

Теплоємність водних розчинів фосфатної кислоти при 293,65–295,15 К приведена в табл. 1.109.

Таблиця 1.109

Вплив концентрації фосфатної кислоти на питому теплоємність в системі P_2O_5–H_2O

Масова концентрація H_3PO_4, %	Теплоємність кДж/(кг·град)	Масова концентрація H_3PO_4, %	Теплоємність кДж/(кг·град)
2,50	4,14	50,00	2,65
10,27	3,89	60,23	2,38
19,99	3,55	69,97	2,15
29,96	3,20	80,00	1,95
40,10	2,93	89,72	1,76

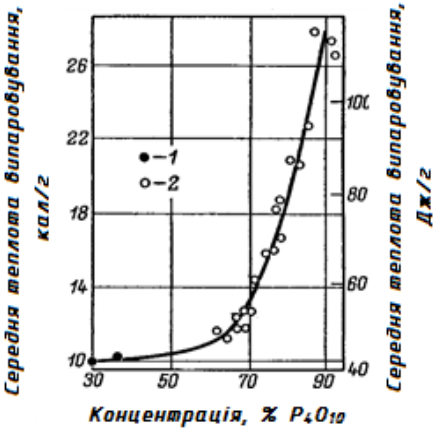


Рис. 1.40. Залежність теплоти випаровування від концентрації P_4O_{10} в системі P_2O_5–H_2O: *1* – за даними (*Hartley, Holmes, Jacques, Mole & McCoubrey*, 1963); *2* – за даними (*Broun & Whitt*, 1952)

Теплота утворення фосфатної кислоти за реакцією:

$$P_4O_{10(тв)} + 6H_2O_{(р)} = 4H_3PO_{4(р)} \qquad (1.240)$$

становить 1015·кДж/кг H_3PO_4 (*Карапетьянц & Карапетьянц*, 1961).

Теплота утворення H_3PO_4 з простих речовин за даними (*Farr*, 1950) дорівнює:

$$H_3PO_{4(р)} = 12967кДж/кг = 1271кДж/моль;$$
$$H_3PO_{4(тв)} = 13080кДж/кг = 1282кДж/моль.$$

Теплота розведення фосфатної кислоти при 291 К приведена в табл. 1.110 (*Карапетьянц & Карапетьянц*, 1961).

Таблиця 1.110

Залежність теплоти розведення H_3PO_4 від її концентрації

Масова концентрація H_3PO_4, %	Теплота розведення, кДж/кг	Масова концентрація H_3PO_4, %	Теплота розведення, кДж/кг
95	−23,3	40	−183,4
90	−44,2	30	−199,7
80	−88,5	20	−207,3
70	−121,0	10	−216,5
60	−148,7	5	−221,0
50	−168,0	1	−228,2

При нагріванні розчини фосфатної кислоти спочатку втрачають воду і кислота концентрується. Поряд з видаленням води починається дегідратація H_3PO_4, що призводить до утворення пірофосфатної кислоти за реакцією:

$$2H_3PO_4 \rightarrow H_4P_2O_7 + H_2O \qquad (1.241)$$

При подальшому підвищенні температури одночасно з виділенням води з фосфатної кислоти відбувається дегідратація пірофосфатної кислоти, яка протікає аж до переходу всієї кислоти в метаформу:

$$H_4P_2O_7 \rightarrow 2H_3PO_4 + H_2O \qquad (1.242)$$

В результаті упарювання розчину фосфатної кислоти отримують сиропоподібну безводну H_3PO_4, значна частина якої при 511 К перетворюється у пірофосфатну. Подальше підвищення температури до 593 К призводить до повного переходу H_3PO_4 та $H_4P_2O_7$ в метафосфатну кислоту.

Перехід $H_3PO_4 \rightarrow H_4P_2O_7 \rightarrow HPO_3$ залежить від тиску пари води над кислотами. При значному вмісті водяної пари в повітрі температура переходу підвищується. Так, при 573 К і тиску водяної пари 69 кПа фосфатна кислота містила 77% P_2O_5 і мала такий масовий склад: 52% H_3PO_4, 37% $H_4P_2O_4$ та 11% $(HPO_3)_x$. При тій же температурі, але тиску 20,6 кПа кислота містила 79% P_2O_5 і складалася з 32% H_3PO_4, 49% $H_4P_2O_7$ та 19%$(HPO_3)_x$, а при 0,26 кПа — переважно з метафосфатної кислоти, частка фосфатної і пірофосфатної кислот становила всього 6%.

Дані для температур 423 та 523 К представлені на рис. 1.41.

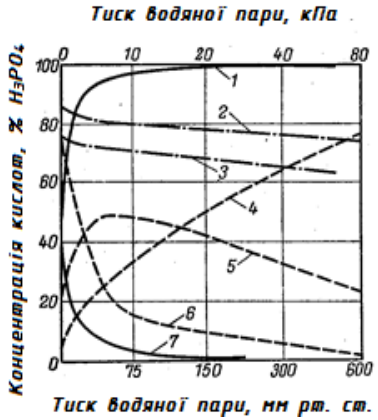


Рис. 1.41. Залежність складу фосфатних кислот від тиску водяної пари при 423 та 523 К:
1 – H_3PO_4 (423 К); *2* – P_2O_5 (523 К); *3* – P_2O_5 (423 К); *4* – H_3PO_4 (523 К); *5* – $H_4P_2O_7$ (523 К); *6* – HPO_3 (523 К); *7* – $H_4P_2O_7$ (423 К)

Умови, при яких у фосфатній кислоті починають з'являтися піро- і метафосфатні кислоти показані в табл. 1.111.

Таблиця 1.111

Вплив температури і тиску водяної пари на утворення мета- і пірофосфатної кислот

Температура, К	Тиск, кПа	Форма кислоти
423	0,4–0,66	Мета-
	24,0	Піро-
473	53,2	Мета-
	79,8	Піро-
523	79,8	Мета-
	101,0	Піро-

1.16. Фізико-хімічні властивості фтористого водню та розчинів $HF–H_2O$ (*Рысс*, 1956)

Фтористий водень при температурі вище 19,43°С — безбарвний газ з різким запахом, подразнюючим дихальні шляхи. Нижче 19,43°С — безбарвна рідина, що легко випаровується.

При екстраполяції залежностей температур кипіння і плавлення від порядкового номера галогену, що спостерігаються в ряду HI-HCI, можна було б очікувати, що для HF ці параметри будуть близькі до −90°С і −120°С. Однак висока полярність молекули HF і утворення міцних водневих зв'язків обумовлює значну асоціацію фтористого водню, що призводить до сильного збільшення цих значень.

У табл. 1.112 зіставляються властивості HF з властивостями інших галогеноводнів.

Надзвичайна міцність молекул HF і F_2 обумовлює відсутність обміну між ними при кімнатній температурі. При 200°С протікає гетерогенний процес, що каталізується шаром фторидів металів на стінці судини.

Термодинамічні функції мономера HF в інтервалі температур від 100 до 5000 К представлені в табл. 1.113.

Константи рівноваги дисоціації HF на молекулярні та атомні речовини збільшуються відповідно від $3{,}59\cdot10^{-48}$ та $4{,}544\cdot10^{-94}$ при 298,16 К до $1{,}225\cdot10^{-3}$ та 2,687 при 5000 К.

Температура полум'я горіння стехіометричної суміші H_2+F_2 дорівнює 4300±150 К.

Таблиця 1.112

Властивості галогеноводнів

Формула	Температура плавлення, °С	Температура кипіння, °С	Прихована теплота, ккал/моль		Теплота утворення, ккал/моль	Енергія дисоціації, ккал/моль	Дипольний момент, 10^{-8} ел.ст.од.	Відстань між ядрами атомів, Å	Частота основного коливання, $см^{-1}$	Обертальний квант, $см^{-1}$
			плавлення	випаровування						
HF	−83	+19,43	0,94	7,8	64,45	140	1,91	0,92	4138	41,4
HCI	−114	−86	0,50	3,6	22,0	102	1,03	1,27	2989	20,8
HBr	−86	−67	0.62	4,0	12,1	83	0,78	1,41	2650	16,7
HI	−54	−36	0,72	4,4	1,4	63	0,38	1,60	2309	–

Таблиця 1.113

Вплив температури на термодинамічні функції HF, ккал/(моль·град)

T, К	C_p	$\sigma = 40,7\left(1 - \frac{T}{503,2}\right)^{1,78}$	$-\frac{F^o - H_o^o}{T}$	S^o
100	6,961	6,757	27,162	33,974
500	6,973	6,923	38,202	45,127
1000	7,210	6,990	43,021	50,011
2000	8,129	7,340	47,962	55,302
3000	8,656	7,700	51,009	58,709
4000	8,946	7,979	53,264	61,242
5000	9,135	8,192	55,068	63,260

Критичний іонізаційний потенціал фтористого водню становить 5,4 В.

Залежність густини газоподібного HF від температури і тиску вказує на наявність його асоціації, яка зростає з пониженням температури. У табл. 1.114 відображені значення тисків і середньої молекулярної маси насиченої пари HF в інтервалі температур (−78)÷(+4,4)°С, а в табл. 1.115 — густини і тиску при 0–105°С.

Таблиця 1.114

Залежність тиску і середньої молекулярної ваги насиченої пари HF від температури

Температура, °C	−78	−55	−45	−34,6	−21,5	−12,4	0	+4,4
Тиск, мм рт. ст.	4,23	22,00	40,04	71,46	138,5	209,0	364,0	426,5
Середня молекулярна маса, г/моль	74,19	79,84	82,34	85,47	83,42	77,31	73,72	70,21

Таблиця 1.115

Вплив температури на густину і тиск насиченої пари HF

Температура, °C	Тиск, мм рт. ст.	Густина пари, г/л	Фактор асоціації	Теплота випаровування HF, кал/моль
0	363,8	2,015	4,717	1257
20	773,2	3,170	3,743	1616
40	1516	4,976	3,203	1925
60	2778	7,645	2,861	2194
80	4801	11,44	2,625	2427
100	7891	16,64	2,453	2631
105	8872	18,20	2,417	2678

Хоча середні молекулярні маси відрізняються від молекулярної маси, що відповідає простій формулі, не тільки за рахунок асоціації, але і за рахунок відступів HF від властивостей ідеальних газів, вони переконливо характеризують здатність фтористого водню до утворення асоціатів.

Дослідження дифракції електронів в газоподібному HF показало, що циклічні молекули в ньому відсутні. Були виявлені звивисті ланцюжки змінної довжини, що містили різні кількості найпростіших молекул, в яких міжатомні відстані дорівнювали: F–H = 1,00±0,06 та 1,55±0,06 Å (перша цифра відноситься до атомів, що входять в одну просту формулу, друга — до атомів сусідніх ланок ланцюга). Відстань F–H–F = 2,55±0,03 Å; кут між F–H–F = 140±5°.

Рентгенографічне дослідження твердого фтористого водню при температурі 91–153 К показало, що циклічні молекули також відсутні. HF кристалізується в тетрагональній системі з параметрами a = 5,45 і c = 9,95 Å. Уздовж осі розташовані звивисті нескінченні ланцюги з відстанню F–H–F = 2,7 Å і кутом F–H–F = 134°. Можливо, що ці ланцюги закручені уздовж

осі С як чотириходовий гвинт. Міжатомні відстані добре сходяться з визначеними для HF в газоподібному стані. Елементарна комірка кристала містить по 4 ланки чотирьох паралельних ланцюгів; рентгенографічно обчислена густина HF на 3% вище інтерпольованої з пікнометрично визначеної величин.

З залежності густини HF від тиску виведені константи рівноваги процесів послідовної асоціації:

$$(HF)_n + HF = (HF)_{n+1} \qquad (1.243)$$

З дослідних даних знайдені також значення "фактора асоціації":

$$Z = \frac{P_o}{P} = \frac{\bar{M}}{M_o} \qquad (1.244)$$

де Z — фактор асоціації;

P_o — тиск, який спостерігався б при наявності лише мономерних молекул HF, мм рт. ст.;

P — загальний тиск газу, мм рт. ст.;

$\bar{M}$ — середня молекулярна маса HF, г/моль;

M_o — молекулярна маса мономеру HF, г/моль.

На підставі розрахунків показано, що утворення ланцюгових структур з відстанню F–F = 2,55 Å і кутом F–F–F = 140°C супроводжується виділенням 5,3 ккал на один водневий зв'язок. Обчислене з температурної залежності констант рівноваги середнє значення теплоти асоціації дорівнює 5,48±0,13 ккал.

У табл. 1.116 наведені обчислені значення середніх дипольних моментів газоподібного HF при різних температурах і тисках. Зіставивши ці дані з обчисленими дипольними моментами ланцюгової структури з різною кількістю ланок, розраховані середні значення фактора асоціації, зображені на рис. 1.42. Ці величини істотно нижче обчислених з величин вимірів густини, що обумовлено або замиканням частини ланцюгів в цикли, або утворенням спіральних ланцюгів.

Наявність нескінченних ланцюгів в твердому HF і характер асоціації в газі дає достатню підставу стверджувати, що в асоційованому рідкому HF також містяться лінійні полімери.

Виходячи з величини ебуліоскопічної постійної і тиску насиченої пари, розрахований фактор асоціації рідкого HF, який при температурі кипіння дорівнює 3,44±0,8, тобто близький до фактору асоціації в насиченій парі.

Таблиця 1.116

Вплив тиску і температури на значення середніх дипольних моментів ($\varepsilon \cdot 10^{-18}$ ел.-ст.од) фтористого водню

Тиск, мм рт. ст.	Температура, °С				
	23,10	31,30	38,50	48,35	59,70
0	1,90	1,93	1,91	1,92	1,91
100	1,90	1,93	1,92	1,92	1,91
200	1,95	1,94	1,91	1,92	1,91
300	2,09	1,99	1,91	1,92	1,91
400	2,24	2,05	1,97	1,92	1,91
500	2,36	2,11	2,03	1,92	1,91
600	2,54	2,20	2,10	1,96	1,91
700	2,87	2,26	2,18	2,00	1,91
750	-	2,28	-	-	1,91

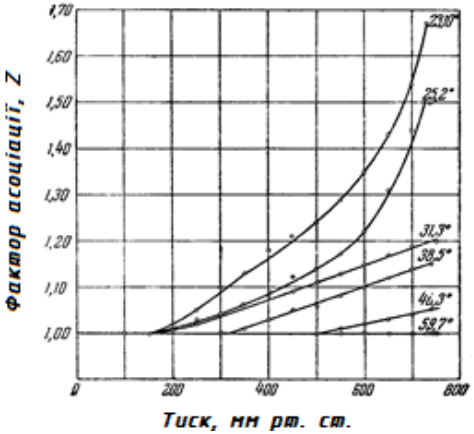


Рис. 1.42. Залежність факторів асоціації HF від тиску при різних температурах

Вивчення інфрачервоного спектра поглинання розведеного розчину HF і CCl_4 та вимірювання дипольного моменту розчинів HF в ряді неполярних розчинників дає підставу припустити, що асоціація незначна.

Кристали твердого HF містять нескінченні ланцюги. Результати вимірювань щільності і обчислені значення молекулярних об'ємів твердого HF наведені в табл. 1.117.

Таблиця 1.117

Залежність щільності і молекулярного об'єму твердого фтористого водню від температури

Температура, °С	−93,8	−97,2	−191	−273
Щільність, г/см^3	1,653	1,658	1,749	1,770
Молекулярний об'єм, см^3	12,10	12,07	11,435	11,300

Термічний коефіцієнт розширення твердого HF між −94 та −191°С дорівнює $6\cdot10^{-5}$. HF, що знаходиться при абсолютному нулі, повинен мати залишкову ентропію. Однак це припущення, можливо, не вірне, тому що по низці даних атом водню в HF_2^- займає центральне положення.

Ретельні вимірювання теплоємності HF показали, що на відміну від інших галогеноводнів він не відчуває перетворень в твердій фазі, як це і можна було очікувати на основі характеру зв'язків в кристалі. При температурі 100 К питома теплоємність твердого HF дорівнює 6,961 кал/(моль·град).

Температура плавлення HF дорівнює (−83,01) ÷ (−83,37)°С; невелика домішка води суттєво знижує її.

Теплота плавлення HF дорівнює 46,93±0,04 кал/г; ентропія в точці плавлення — 8,141 кал/(моль·град); ентропія плавлення — 4,942 ентропійних одиниць, тобто набагато вище, ніж для інших галогеноводнів.

Зміна щільності рідкого HF при температурах від −74 до +4,2°С описується рівнянням:

$$\rho = 1,002 - 2,2625\cdot10^{-3}\cdot t + 3,125\cdot10^{-6}\cdot t^2, \qquad (1.245)$$

де ρ — щільність, г/см^3;
t — температура, °С;

Щільність майже прямолінійно убуває від 1,21 при температурі плавлення до 0,959 г/см^3 при температурі кипіння. Обчислений парахор HF дорівнює 34,2 при −80°С та 35,8 при 19,5°С менше розрахованого теоретично, що вказує на значну асоціацію HF, яка зменшується при підвищенні температури.

В'язкість рідкого HF падає від 0,914 сП при −68,75°С до 0,240 сП при +6,25°С та близька до в'язкості етилового етеру при тих же температурах; вона збільшується в присутності незначних кількостей забруднень.

Поверхневий натяг рідкого HF може бути обчислений в інтервалі температур від −81,8 до +18,2°С за рівнянням:

$$\sigma = 40,7\left(1-\frac{T}{503,2}\right)^{1,78} \qquad (1.246)$$

де σ — поверхневий натяг, дн/см;

T — температура, К.

Повна поверхнева енергія рідкого HF дорівнює 35 ерг/см^2, що приблизно вдвічі менше поверхневої енергії інших галогеноводнів і вказує на значну асоціацію рідкого HF.

Діелектрична постійна рідкого HF надзвичайно висока, особливо при низьких температурах. При температурах −73; −42; −27; 0°С вона відповідно дорівнює 174,8; 134,2; 110,5; 83,6.

Питома електропровідність рідкого HF становить $7,5\cdot10^{-6}$ (Ом·см)$^{-1}$.

Залежність тиску насиченої пари рідкого HF від температури приведена в табл. 1.115. Хоча деполімеризація асоційованих молекул HF повинна була б ускладнювати залежність тиску насиченої пари від температури, всі автори вимірювань дають формули звичайного вигляду (1.239).

Прихована теплота випаровування HF, яка дорівнює 6150 кал/моль, відноситься до "молю" насиченої пара. Так як за температури кипіння і атмосферного тиску молекулярна маса пари дорівнює приблизно 69±1, то прихована теплота його випаровування дорівнює 1782±25 кал/моль HF проти калориметрично знайденої 1704,6 при 44°С і 1751 кал/моль HF при 15,76°С. Найбільш вірогідною є теплота випаровування, що дорівнює 89,45±0,20 кал/г при 292,61 К і 741,4 мм рт. ст. Низька теплота випаровування HF пояснюється високою теплотою асоціації газоподібного фтористого водню.

Вимірювання теплоти розчинення рідкого і газоподібного HF у воді призвели до більш високого значення теплоти випаровування, рівного 7240 кал/моль HF, саме тому, що газ розчиняли в близькому до стану мономера. Дійсно, безпосереднє калориметричне визначення теплоти випаровування HF при зниженому тиску, коли утворюється газоподібний мономер, показало, що теплота випаровування при 19,54°С дорівнює 7800 кал/моль HF.

Ентропія рідкого HF в точці кипіння дорівнює 17,778, а ентропія випаровування 6,117 кал/(град·моль) HF.

Температура кипіння HF при 755 мм рт. ст. дорівнює 19,54°С; ебуліоскопічна стала — 1,90±0,05°С; критична температура — 230,2°С; критичний тиск — 9,45 МПа; відношення критичної температури і температури кипіння (в абсолютній шкалі) — 1,72, тобто таке ж, як і для інших галогеноводнів.

Хімічні властивості HF визначаються двома факторами: яскраво вираженою кислотністю безводного HF (функція кислотності Гаммета H = −10,2) і специфічною здатністю до утворення комплексних сполук. Внаслідок другого чинника HF енергійно реагує не тільки з основними, а й з багатьма кислотними оксидами, кисневими кислотами та їх солями, утворюючи комплексні кислоти і їх солі.

Безводний HF дуже повільно реагує з кварцом, хоча, здавалося б, ця реакція повинна мати автокаталітичний характер внаслідок поступового накопичення води. У багатьох випадках здатність HF реагувати з тією чи іншою речовиною обмежується утворенням щільної плівки нерозчинного в HF фториду.

Хоча вода і фтористий водень мають близькі щільності та діелектричні постійні, їх властивості як розчинників розрізняються надзвичайно різко. Це є чудовим доказом хибності фізичної теорії розчинення і підтверджує правильність гідратної теорії розчинів.

Розчинність фторидів у HF зростає від MgF_2 до BaF_2 та від LiF до CsF. Фториди магнію і лужноземельних металів малорозчинні, проте фториди лужних металів розчинні надзвичайно добре.

Розчинність фторидів лужних металів в HF істотно перевершує розчинність тих же солей у воді. Чудово розчинні у воді галогеноводні, ціаністий водень і фтористий кремній виявляються практично нерозчинними в HF.

Бром легко розчиняється в HF, інші неметали залишаються незмінними. На відміну від бурхливо реагуючих з HF лужних металів такі метали, як Mg, AI, Zn, Cd, Fe і багато інших, не витісняють водню внаслідок утворення нерозчинних в HF плівок фторидів.

Більшість гідратів оксидів металів енергійно реагують з HF. Жваво реагують з HF оксиди лужноземельних металів, Ag2O і PbO; повільно реагують CuO та AI_2O_3; не реагують HgO, SnO_2, PbO_2, Mn_2O_3, Cr_2O_3 та WO_3.

В HF розчиняються нижчі оксиди титану і ванадію, оксиди свинцю і ртуті, ZnO, Cr_2O_3, UO_3 та BaO_2; добре розчиняються SeO_2 та As_2O_3.

З HF бурхливо реагують V_2O_5, Nb_2O_5, MoO_3, SO_3 та P_2O_5. "Перекис" срібла, MnO_2, F_2O_3, CoO, NiO, Cu_2O, SnO і Co_2O_3 не реагують з HF. Не розчиняються в HF и залишаються незмінними $ZnCI_2$, $SnCI_2$, $NiCI_2$, $CdCI_2$, $CuCI_2$, CuCI, $HgCI_2$, HgI_2, AgCI, AgBr і AgI.

Хлориди, броміди та йодиди лужних і лужноземельних металів, а також $AICI_3$, $FeCI_2$, $MnCI_2$ і $CeCI_3$ легко реагують з HF, утворюючи фторид і галогеноводень, який випаровується внаслідок нерозчинності в HF. Аналогічно поводять цианіди, азиди та гексафторсилікати лужних металів, але $Hg(CN)_2$ розчиняється без виділення HCN. Розчиняються без розкладання AgN_3 та HgN_6.

Під дією HF карбонати бурхливо розкладаються; сульфіди лужних і лужноземельних металів розкладаються з виділенням сірководню і сірки; KNO_2 розкладається з виділенням оксидів нітрогену. Нітрати калію, натрію та срібла добре розчинні в HF.

Хлорати розкладаються з виділенням ClO_2 і O_2, бромати — з виділенням Br_2 та O_2; йодати розчиняються при 0°, не розкладаючись, слабка реакція спостерігається при температурі кипіння HF; $KClO_4$ розчиняється у HF без розкладання; перманганат і хромат калію реагує з HF, утворюючи оксифториди; персульфати калію і амонію легко розчиняються у HF, додавання нітрату талію або калію викликають розкладання персульфата з виділенням кисню; BaO_2 розкладається з виділенням кисню. Жваво протікають процеси взаємодії HF з хлоридами і хлороксидами багатьох неметалів.

Насичені вуглеводні майже нерозчинні у HF і присутність солей не впливає на їх розчинність. Ароматичні вуглеводні розчиняються краще, але також незначно. Розчинність бензолу, толуолу, ксилолу, антрацену і тетраліну зростає в присутності розчинних у HF солей, причому розчинність останніх також збільшується в присутності вуглеводнів. Більшість ненасичених вуглеводнів полімеризується. Спирти, альдегіди, кетони, кислоти, естери і фтористі алкіли добре розчинні у HF.

Розчини більшості органічних кислот в HF поводяться подібно до водних розчинів кислот середньої сили, але якщо введення негативних груп підвищує силу кислот у водних розчинах, то в розчинах у HF спостерігається різке зменшення електропровідності при переході від оцтової кислоти до хлороцтовим кислотам або від бензойної до метанітробензойної кислоти. Аналогічно, але більш слабке падіння електропровідності спостерігається при переході від фенолу до метанітрофенолу або ортохлорфенолу. Пікринова кислота погано розчинна у HF і насичений розчин її практично не проводить струму.

На відміну від оцтового ангідриду розчини фталевого і малеїнового ангідридів погано проводять струм. Високу електропровідність мають розбавлені розчини антрацену.

Фтористий етил, розчинний у HF, з домішкою води, відчуває частковий гідроліз. Аліфатичні кислоти (крім мурашиної і оцтової) відчувають часткове перетворення у фторангідриди:

$$RCOOH + 2HF = RCOF + H_3O^+ + F^- \qquad (1.247)$$

В HF аніоном може бути тільки F^-; катіонами можуть бути будь-які, відомі у водних розчинах, але, крім того, зустрічаються катіони, що не спостерігаються у водних розчинах, які є продуктами з'єднання розчиненої речовини та іона водню; процес "нейтралізації", тобто утворення HF, подібний реакції між кислотою і лугом у водному розчині, ніколи не спостерігається.

Процеси електролітичної дисоціації у HF протікають за рівняннями:

$$H_2O + HF = H_3O^+ + F^- \quad (1.248)$$

$$H_2SO_4 + 2HF = HSO_3F + H_3O^+ + F^- \quad (1.249)$$

$$KNO_3 + 2HF = K^+ + H_2NO_3^+ + 2F^- \quad (1.250)$$

$$CH_3COOK + 2HF = K^+ + CH_3COOH_2^+ + 2F^- \quad (1.251)$$

$$CH_3COOH^+ + HF = CH_3COOH_2^+ + F^- \quad (1.252)$$

$$ROH + HF = ROH_2^+ + F^- \quad (1.253)$$

$$C_2H_5OC_2H_5 + HF = (C_2H_5)_2OH^+ + F^- \quad (1.254)$$

Ці процеси аналогічні процесам розчинення оцтової або нітратної кислот у безводній сульфатній кислоті.

Фтористий водень як розчинник має значне споріднення з безводною сульфатною і мурашиною кислотами. Подібність HF та H_2SO_4 проявляється в тому, що в обох розчинниках оцтова кислота проводить струм краще хлороцтових кислот.

Розчинені в HF іонні сполуки знаходяться в повністю іонізованому стані. Катіони, які містяться в таких розчинах, істотно відрізняються від гідратованих іонів водних розчинів тим, що ці катіони сольватовані фтористим воднем.

Дисоціація чистого HF за схемою

$$3HF \rightleftarrows H_2F^+ + HF_2^- \quad (1.255)$$

протікає в незначній мірі внаслідок недостатньої енергії утворення іона гідрофторонію (H_2F^+). При введенні води утворюється міцніший іон гідроксонію (H_3O^+), в зв'язку з чим різко посилюється дисоціація фтористого водню:

$$H_2F + H_2O \rightleftarrows H_3O + HF \quad (1.256)$$

або як сумарне рівняння:

$$2HF + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HF_2^-. \quad (1.257)$$

Аналогічну роль відіграє і розчинення спиртів, кетонів, кислот тощо. У всіх цих випадках дисоціація HF посилюється за рахунок сольватації іона водню молекулами розчинених речовин. Радикальною відмінністю від водних розчинів більшості речовин, розчинених в HF, є те, що електролітичній дисоціації піддається не розчинена речовина, а розчинник.

Сольватацію іона водню молекулами розчинених кислот можна розглядати як прояв амфотерности кислот. Введення "негативних" замісників у радикал кислоти призводить до збільшення полярності зв'язку O–H в карбоксильній групі кислоти і зменшує міцність сольватації іона H^+ кислотою, що і призводить до зниження рівня дисоціації HF.

Якщо виходити з уявлень хімії водних розчинів, в яких HNO_3 є сильнішою кислотою, ніж HF, то при розчиненні в HF можна було б очікувати реакцію:

$$HNO_3 + HF \rightleftarrows NO_3^- + H_2F^+. \qquad (1.258)$$

Але в цьому випадку електропровідність розчину KNO_3 в HF не могла б бути такою високою, як спостерігається в досліді, так як в розчині містилися б тільки іони K^+ та NO_3^-.

При розчиненні HNO_3 та KNO_3 в безводному HF відбуваються не тільки процеси

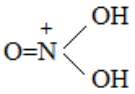
$$HNO_3 + 2HF \rightleftarrows H_2NO_3^+ + HF_2^- \qquad (1.259)$$

$$K^+ + NO_3^- + 4HF \rightleftarrows K^+ + H_2NO_3^+ + 2HF_2^- \qquad (1.260)$$

але і часткове утворення NO_2^+

$$H_2NO_3 + 2HF_2 = NO + H_3O + HF_2^-. \qquad (1.261)$$

Те, що молекула HNO_3 має більшу спорідненість до протону, ніж молекула HF, може бути викликано меншою міцністю електростатичного зв'язку в H_2F^+ в порівнянні з міцністю ковалентного зв'язку в



Електрорушійні сили деяких гальванічних ланцюгів в HF дозволили визначити вільну енергію утворення відповідних фторидів та, зокрема, коефіцієнти активності розчиненого в HF фтористого срібла. При цьому виявлені такі тверді фази: $AgF \cdot HF$ і $PbF_2 \cdot 2{,}5HF$. Фториди кадмію та закисної ртуті не приєднують HF.

Фтористий водень змішується з водою в усіх відношеннях з виділенням значної кількості тепла.

Відносна щільність водних розчинів майже прямолінійно зростає з підвищенням концентрації HF. У табл. 1.118 і табл. 1.119 приведені її дані.

Таблиця 1.118

Залежність відносної щільності (ρ_4^{20} , кг/м^3) розчинів HF–H_2O від масової концентрації фтористого водню при 20°С

Масова концентрація HF, %	10	20	30	40	50
Відносна щільність, кг/м^3	1038	1072	1104	1130	1157

Таблиця 1.119

Залежність відносної щільності (ρ_4^{20} , кг/м^3) розчинів HF–H_2O від масової концентрації фтористого водню при 0°С

Масова концентрація HF, %	21,40	45,33	63,17	76,93	88,75	100
Відносна щільність, кг/м^3	1085	1172	1247	1262	1208	1000,5

З табл. 1.119 видно, що відносна щільність досягає максимуму при масовій концентрації HF, рівній ~77%, а потім різко падає. Максимальне відхилення об'єму HF від обчисленого за правилом адитивності спостерігається при складі, що відповідає з'єднанню $H_2O{\cdot}HF$.

На рис. 1.43 показана діаграма плавкості системи HF–H_2O, з якої слід вважати безсумнівним існування гідратів $H_2O{\cdot}HF$, $H_2O{\cdot}2HF$ та $H_2O{\cdot}4HF$, що плавляться відповідно при 237,7; 197,9 (інконгруентно) та 172,8 К.

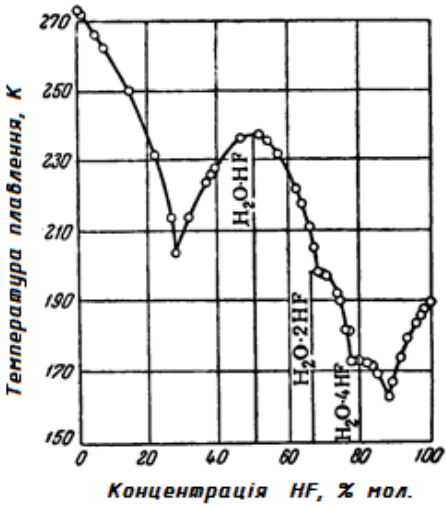


Рис. 1.43. Діаграма плавкості системи HF–H_2O

Подібно до інших галогеноводнів, HF утворює з водою азеотропну суміш, що має максимум температури кипіння, який дорівнює 110,8°С при 732 мм рт. ст., і містить 38,18±0,10% HF. За деякими даними азеотропна суміш переганяється при 112°С і тиску 750,2 мм рт. ст. і містить 38,26% HF. На рис. 1.44 представлена діаграма кипіння суміші HF–H_2O, яка показує, що максимум кривої повного випаровування виражений не різко; цим, очевидно, і пояснюються розбіжності результатів.

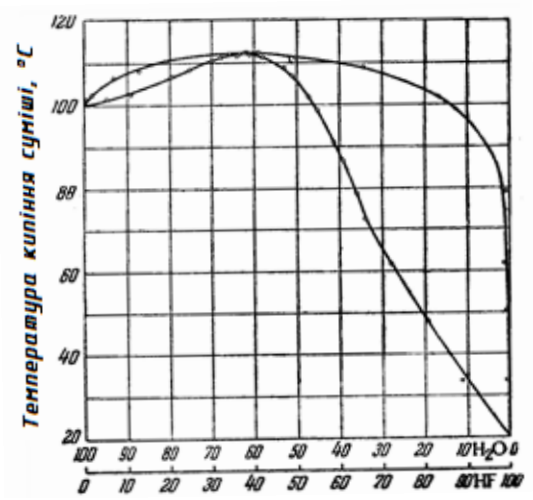


Рис. 1.44. Залежність температури кипіння системи HF–H_2O від її складу

Парціальні тиску над розчинами плавикової кислоти показані в табл. 1.120. Мінімуми загальної пружності пари вказують, що неподільно киплячі при 25, 50 і 75°С розчини містять відповідно 21,6; 27,2 і 29,2% HF. Зі зміни парціального тиску HF між 25 і 45°С визначені теплоти випаровування розчинів з мольним вмістом фтористого водню 10,19 і 27,6%. Після внесення поправки на теплоту розведення до 400 молей H_2O на моль HF теплоти випаровування стали рівними 11,72 ккал/моль, що чудово сходиться з калориметрично визначеною величиною, яка становить 11,56±0,01 ккал/моль.

Результати вимірювань парціальних тисків пари розчинів, що містять 10–70% HF при 0–70°С можуть бути виражені рівнянням звичайного типу (1.239) з коефіцієнтами, наведеними в табл. 1.121. В останніх колонках таблиці представлені обчислені теплоти випаровування HF і H_2O.

Таблиця 1.120

Вплив температури і складу розчинів HF–H_2O на парціальні тиски компонентів

Температура, °С	Масовий вміст HF, %	Мольний вміст HF, %	Парціальний тиск, мм рт. ст.	
			HF	H_2O
25	19,00	17,42	0,53	14,9
	27,60	25,56	1,37	10,0
	39,20	36,70	5,59	10,1
40	5,00	4,52	0,11	49,5
	10,00	9,09	0,53	44,9
	12,85	11,65	0,82	43,7
	19,00	17,42	1,20	39,1
50	5,00	4,52	0,21	83,0
	10,00	9,09	0,86	76,9
	12,85	11,65	1,57	68,6
	19,00	17,42	1,48	57,6
	27,6	25,56	6,50	41,0
	39,2	36,70	22,14	34,0
60	5,00	4,52	0,49	131,5
	10,00	9,09	1,52	117,6
	19,00	17,42	4,63	104,0
	27,60	25,56	10,61	72,7
75	5,00	4,52	1,97	267,0
	10,00	9,09	3,78	244,3
	12,85	11,65	6,35	237,6
	12,85	11,65	5,65	243,0
	19,00	17,42	9,69	207,9
	19,00	17,42	10,66	210,0
	27,60	25,56	24,39	153,3

Таблиця 1.121

Коефіцієнти рівнянь ($\lg P = -\frac{A}{T} + B$), що описують залежність парціальних тисків HF і H_2O над розчинами плавикової кислоти від температури

Масовий вміст HF в рідині, %	Парціальний тиск, мм рт. ст.				Обчислена теплота випаровування, ккал/моль	
	HF		H_2O			
	A	*B*	*A*	*B*	HF	H_2O
10	2610	8,043	2225	8,794	11,94	1017
20	2605	8,496	2235	8,742	11,92	10,22
30	2500	8,634	2247	8,661	11,43	10,26
50	2120	8,324	2386	8,613	9,69	10,90
70	1830	8,314	–	–	8,37	–

Як видно з характеру зміни коефіцієнтів *A* і *B*, при підвищенні концентрації HF тиск водяної пари різко падає. Це ілюструється і складом пари киплячих розчинів, представлених в табл. 1.122. Таким чином, перегонка висококонцентрованої плавикової кислоти дає можливість отримати майже безводний HF.

Таблиця 1.122

Залежність складу парової фази від складу рідини при нормальній температурі кипіння

Масовий вміст HF в рідкій фазі, %	Температура кипіння, °С	Парціальний тиск, мм рт. ст.	
		HF	H_2O
10	102,8	14	746
20	106,6	48	712
30	110,3	129	631
50	106,2	543	217
70	65,5	752	8

Питома теплоємність плавикової кислоти при температурах 18–20°С представлена в табл. 1.123.

Таблиця 1.123

Залежність теплоємності розчинів $HF–H_2O$ від масової концентрації фтористого водню

Масова концентрація HF, %	10,02	14,96	19,97	25,10	34,95	48,13
Теплоємність, кал/(г·град)	0,9258	0,8917	0,8603	0,8294	0,7734	0,7185

За вимірами електропровідності розчинів $HF–H_2O$ було встановлено, що на відміну від інших галогеноводнів водні розчини фтористого водню є слабким електролітом. Значення електропровідності розчинів $HF–H_2O$ відображені в табл. 1.124.

Таблиця 1.124

Вплив концентрації фтористого водню на питому електропровідність розчинів $HF–H_2O$ при 0°С

Масова концентрація HF, %	34,23	41,00	50,97	61,66	71,73	78,05	90,20	100
Питома електропровідність, $(Ом·см)^{-1}$	0,354	0,420	0,530	0,630	0,678	0,674	0,352	0,027

З електропровідності розчинів $HF–H_2O$ обчислені константи дисоціації фтористого водню, які різко зростають при збільшенні концентрації розчину, що обумовлено наявністю автокомплексоутворення. Запропонована

схема рівноваг правильно передає процеси, що протікають в розчинах плавикової кислоти. Утворення комплексного аніону (HF_2') випливає з характеру зміни числа перенесення аніона при зростанні концентрації HF в розчині.

При концентраціях HF нижче 0,01 концентрація HF_2' стає мізерно малою, і константа рівноваги K_1, обчислена за рівнянням (1.262), набуває майже постійного значення

$$K_1 = \frac{\left[H^{\bullet}\right] \cdot \left[F^{'}\right]}{\left[HF\right]} \qquad (1.262)$$

З властивостей більш концентрованих розчинів і величин K_1 може бути обчислена і константа рівноваги K_2:

$$K_2 = \frac{\left[HF_2^{'}\right]}{\left[HF\right] \cdot \left[F^{'}\right]} \qquad (1.263)$$

Рекомендовані значення K_1 та K_2 приведені в табл. 1.125.

Таблиця 1.125

Залежність констант дисоціації K_1 і K_2 від температури

Температура, °С	15	25	35
$K_1 \cdot 10^4$	7,93±0,10	6,71	5,64
K_2	3,94±0,20	3,86	4,32

Теплоти розведення плавикової кислоти представлені в табл. 1.126. Безперервне зростання теплоти розведення, що спостерігається навіть в дуже розведених розчинах, пов'язане, мабуть, зі збільшенням ступеня дисоціації HF.

Таблиця 1.126

Теплота розведення (кал/моль) розчинів HF–H_2O при температурі 20°С (N – розведення, моль H_2O/моль HF)

N	Теплота розведення від N=1,796 до N	N	Теплота розведення від N=1,796 до N	N	Теплота розведення від N=1,796 до N
2	75	100	570	800	702
4	376	200	598	1000	752
10	502	400	633	1200	812
50	551	600	665	1400	910

1.17. Фізико-хімічні властивості йоду та його кисневих сполук (*Ксензенко & Стасиневич*, 1995)

Йод при нормальних умовах являє собою кристали чорно-сірого кольору з металевим блиском, мають форму табличок або листочків. Пара йоду має фіолетовий колір та різкий запах. Вона легко переганяється до початку плавлення.

Основні властивості молекулярного йоду представлені в табл. 1.127.

Таблиця 1.127

Межі існування в різних агрегатних станах і термодинамічні характеристики молекулярного йоду

Показник	Величина показника
Температура, °С плавлення	113,6
кипіння	184,4
критична	346,0
Критичний тиск, кПа	1175,5
Критичний об'єм, $см^3$/моль	155,0
Газоподібний стан: теплота утворення, кДж/моль	−60,4
ізобарний потенціал, кДж/моль	−9,2
ентропія, Дж/(моль·град)	260,3
Теплота випаровування при температурі кипіння, кДж/моль	41,96
Теплота плавлення, кДж/моль	15,52
Теплота сублімації, кДж/моль	60,61
Теплоємність, Дж/(моль·град) газоподібного	37,1
рідкого	80,7
твердого	54,6
Щільність, $кг/м^3$ твердого	2258–2414
рідкого	3736–3960
В'язкість, сПа·с рідкого	1,414–2,268
газоподібного	0,01795–0,03604
Поверхневий натяг, Н/м	0,034–0,037
Діелектрична постійна твердого	10,3
рідкого	11,08–12,98
Показник переломлення	1,98

Залежність тиску пари від температури над твердим йодом описується рівнянням:

$$lgP = -3954,08 / T + 4,34 \cdot 10^{-4} \cdot T + 18,806 \cdot lgT, \quad (1.264)$$

а над рідким:

$$lgP = 2970 / T - 3,52 \cdot lgT + 18,751. \quad (1.265)$$

Залежність рівноважного тиску пари йоду від температури в твердому і рідкому стані приведена в табл. 1.128.

Таблиця 1.128

Рівноважний тиск пари йоду при різній температурі

Температура, К	Тиск, кПа	Температура, К	Тиск, кПа
Твердий стан		Рідкий стан	
223	0,0049	393	14,6
273	2,97	413	28,9
303	67,6	433	52,4
323	0,279	453	90,2
373	6,05	457,9	98,1

Розчинність йоду у воді незначна: при 273 К вона дорівнює 0,162 г/л, а при 298 К — 0,3395 г/л. Залежність розчинності йоду у воді від температури може бути описана рівняннями (в г на 1000 г H_2O):

$$lgC = -85,9 + 30,7 \cdot T + 278,3 / T \quad (\text{при } T = 0\text{–}343\text{К}) \quad (1.266)$$

$$lgC = 42,9 + 0,0721 \cdot T \quad (\text{при } T > 343 \text{ К}) \quad (1.267)$$

Розчини йоду у воді мають червоно-коричневий колір. При звичайних температурах і тисках йод не утворює гідратів, так як тиск дисоціації гідрату йоду в цих умовах вище тиску пари самого йоду.

В атмосфері інертних газів при підвищеному тиску утворюється гідрат йоду у вигляді карміново-червоних майже фіолетових кристалів, точний склад яких не встановлено. Він утворюється в атмосфері азоту при 15–20 МПа і T = 276 К та в кисні при тому ж тиску і T = 277 К. При 603 К в кисні утворюється подвійний гідрат йоду і оксигену.

Водні розчини йоду проводять електричний струм внаслідок часткового гідролізу:

$$I_2 + H_2O \rightleftarrows I^- + H^+ + HIO. \quad (1.268)$$

Одночасно з цим утворюються іони трийодіда:

$$I_2 + I^- \rightleftarrows I_3^-. \quad (1.269)$$

Константа гідролізу йоду при 0; 25 і 50°С відповідно дорівнює 0,59; 5,44 і 42,1.

Йодноватистая кислота, що утворюється при гідролізі, поступово піддається диспропорціонуванню:

$$3HIO \rightarrow IO_3^- + 2I^- + 3H^+ \quad (1.270)$$

Таким чином, гідроліз йоду протікає за рівнянням:

$$3I_2 + 3H_2O \rightleftarrows IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \quad (1.271)$$

Константа рівноваги реакції (1.271) дорівнює 10^{-48}.

Ступінь гідролізу йоду в насиченому розчині становить близько 0,7%. У присутності йодидів розчинність йоду у воді сильно зростає. Так в 10%-му розчині КІ розчиняється 160 г/л I_2, що в 500 разів більше, ніж у воді. Розчини йоду у воді за умови придушення гідролізу шляхом додавання кислоти до pH = 2,25 підкоряються закону Генрі, тобто коефіцієнт розподілу йоду між газовою фазою і водним розчином залишається постійним до насичення. Залежність коефіцієнта розподілу від температури описується рівнянням:

$$lgH = 103,65 - 34,06, \qquad lgT - 6370 / T\,. \quad (1.272)$$

Вплив різних солей на розчинність йоду і його сполук можна розділити на дві групи:

– солі, аніони яких не утворюють комплексів з йодом і його сполуками;
– солі, які утворюють комплекси з йодом.

Вплив солей першої групи зводиться до ефекту висолювання. До них відносяться сульфати і нітрати. Для солей другої групи розчинність йоду залежить від схильності солей до комплексоутворення.

При сильній схильності до комплексоутворення спостерігається поступове уповільнююче зниження коефіцієнта розподілу йоду між газовою і рідкою фазами з ростом концентрації солі. Це характерно для йодидів.

Йод є неполярною гідрофобною речовиною і тому він добре розчиняється в багатьох органічних розчинниках.

Здатність йоду вступати в реакції з простими речовинами в значній мірі залежить від їх агрегатного стану, ступеня подрібнення, температури, властивостей сполук, що утворюються, і середовища, в якому йде реакція. За відсутності води при звичайних температурах більшість металів не взаємодіє з йодом, але при наявності навіть невеликих слідів вологи починається бурхлива реакція.

З воднем, кремнієм і багатьма металами йод реагує при підвищених температурах. Реакція з воднем протікає спокійно, але до кінця не доходить. З неметалів йод легко реагує з фосфором, миш'яком, хлором, бромом, фтором.

З багатьма елементами (карбон, оксиген, нітроген, сульфур, селен) йод безпосередньо не реагує.

Однією з найбільш характерних хімічних властивостей йоду є те, що він сильний окисник. З іншого боку, при дії більш сильних окисників на йодиди виділяється елементний йод. Окиснювально-відновні реакції йоду, що протікають у водних розчинах, відіграють велику роль в технології та аналітичній хімії.

Рівноваги реакцій взаємного витіснення галогенів сильно зсунуті в праву сторону, проте в певних умовах вони в помітному ступені йдуть справа наліво, тобто спостерігається диспропорціонування йоду. З надлишком галогену реакція йде далі:

$$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2IO_3^- + 10Cl^- + 12H^+ \qquad (1.273)$$

З солями кисневих кислот йоду і йодидами в кислому середовищі реакція йде в бік утворення вільного йоду:

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightleftarrows 3I_2 + 3H_2O \qquad (1.274)$$

В нейтральному та лужному середовищах утворюються кисневі сполуки йоду:

$$I_2 + 5ClO^- + H_2O \rightleftarrows 2IO_3^- + 5Cl^- + 2H^+ \qquad (1.275)$$

$$I_2 + 7Cl_2 + 16OH^- \rightleftarrows 2IO_4 + 14Cl^- + 8H_2O \qquad (1.276)$$

При дії озону на нейтральні розчини йодидів виділяється йод:

$$2KI + O_3 + H_2O = I_2 + 2KOH + O_2 \qquad (1.277)$$

При дії пероксиду водню на нейтральні розчини йодидів протікають реакції:

$$H_2O_2 + I^- = H_2O + IO^- \quad (1.278)$$
$$H_2O_2 + IO^- = H_2O + I^- + O_2 \quad (1.279)$$

Йод у водних розчинах окиснює сульфіти до сульфатів:

$$SO_3^{2-} + I_2 + H_2O = SO_4^{2-} + 2H^+ + 2I^- \quad (1.280)$$

Концентрована сульфатна кислота окиснює йодиди:

$$2I^- + 2H_2SO_4 = I_2 + 2HSO_3^- + 2H_2O \quad (1.281)$$

В нейтральному середовищі нітрит окиснюється йодом до нітрату:

$$NO_2^- + I_2 + H_2O = NO_3^- + 2I^- + 2H^+, \quad (1.282)$$

а нітритна кислота окиснює йодиди до елементного йоду:

$$2HNO_2 + 2I^- + 2H^+ = I_2 + 2H_2O + 2NO. \quad (1.283)$$

Концентрована нітратна кислота окиснює йод до йодноватої кислоти:

$$I_2 + 10HNO_3 = 2HIO_3 + 10NO_2 + 4H_2O. \quad (1.284)$$

Реакція йоду з аміаком спливає важко, напрям не залежить від умов; серед продуктів реакції присутні NH_2I та NI_3.

Гідразин окиснюється йодом до азоту:

$$N_2H_4 + 2I_2 + aq = N_2 + 4I^- + 4H^+ + aq \quad (1.285)$$

Фосфорити і арсеніти окиснюються йодом до фосфатів і арсенатів. Солі мурашиної та щавлевої кислот окиснюються йодом до діоксиду вуглецю:

$$C_2O_4^{2-} + I_2 = 2CO_2 + 2I_2 \quad (1.286)$$

Оксид вуглецю з йодом не реагує. Біхромати окиснюють йодид до молекулярного йоду:

$$2Cr_2O_7^{2-} + 2I^- = 2CrO_2^- + I_2 \quad (1.287)$$

В кислому середовищі хромати і біхромати реагують з йодидами:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6HI + 8H^+ = 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O, \quad (1.288)$$
$$2CrO_4^{2-} + 6I^- + 16H^+ = 2Cr^{3+} + 3I_2 + 8H_2O. \quad (1.289)$$

Під дією оксиду марганцю і перманганату на розчин йодидів в кислому середовищі виділяється вільний йод:

$$MnO_2 + 2I^- + 4H^+ = I_2 + Mn^{2+} + 2H_2O, \quad (1.290)$$
$$2MnO_4^- + 10I^- + 16H^+ = 5I_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O. \quad (1.291)$$

В надлишку перманганату йодид окиснюється до йодату:

$$2MnO_4^- + I^- + 2H^+ = IO_3^- + MnO_2 + H_2O. \quad (1.292)$$

При дії солей тривалентного заліза на йодиди виділяється елементний йод:

$$2Fe^{3+} + 2I^- = 2Fe^{2+} + I_2. \quad (1.293)$$

Фероціаніди окиснюються йодом до ферицианідів:

$$2[Fe(CN)_6]^{4-} + I_2 = 2[Fe(CN)_6]^{3-} + 2I^-. \quad (1.294)$$

Елементний йод виділяється при дії солей двовалентної міді на йодиди:

$$2Cu^{2+} + 2I^- = I_2 + Cu^+.$$

Кисень утворює з йодом оксиди, а також гідроксиди різної валентності, які мають частково кислотний характер, частково основний (табл. 1.129).

Таблиця 1.129

Кисневі сполуки йоду

Валентність	Оксид	Гідроксид	
		кислотний	основний
I	I_2O	HIO	IOH
III	I_2O_3	HIO_2	$I(OH)_3$
V	I_2O_5	HIO_3	$I(OH)_5$
VII	I_2O_7	HIO_4	–
VIII	IO_4	–	–

З усіх цих сполук отримані в чистому вигляді I_2O_3, I_2O_5, I_2O_7, HIO_3 та йодна кислота у вигляді дигідрату $HIO_4 \cdot 2H_2O$, тобто H_5IO_6. Одним із стійких з'єднань йоду з киснем є оксид йоду (V), який отримують при зневодненні йодноватої кислоти. I_2O_5 — це трапецієдальні білі кристали з високою питомою вагою, добре розчинні у воді, розкладаються тільки при температурі вище 300°С. Інші оксиди йоду малостійкі.

Кисневі кислоти йоду та їх солі більш стійкі. Іони цих кислот мають таку будову: іони IO_3^- — тригональні піраміди з кутом О–І–О 85–90°С; іони IO_4^- — тетраедри; іони IO_6^{5-} — октаедри.

Йодноватиста кислота може існувати тільки в дуже розведених розчинах. Вона дисоціює як кислота і як луг. Солі її відомі тільки в розчинах.

Кислота, відповідна тривалентному йоду — HIO_2, і її солі невідомі. Не існує у вільному стані і гідроксид тривалентного йоду — $I(OH)_3$, але відомі його солі (нітрат, перхлорат, фосфат, ацетат, сульфат).

Йодновата кислота утворюється у водних розчинах при окисненні хлором, концентрованою нітратною кислотою та іншими сильними окисниками або ж у обмінній реакції між йодатом барію та сульфатною кислотою. Після відгону води в вакуумі вона може бути отримана у вигляді білих дрібних ромбічних кристалів, що плавляться при 110°С. При нагріванні до 110°С йодновата кислота починає переходити в гідрат $3I_2O_5 \cdot H_2O$ (ангідройодновата кислота) і при подальшому нагріванні до 200°С відбувається повний перехід в I_2O_5. Йодновата кислота дуже легко розчинна у воді. З підвищенням температури її розчинність збільшується (табл. 1.130). У водних розчинах йодновата кислота асоційована і знаходиться у вигляді $(HIO_3)_2$ і $(HIO_3)_3$, ступінь асоціації падає при розведенні. HIO_3 відноситься до сильних кислот — її справжня константа дисоціації дорівнює 0,17.

Таблиця 1.130

Залежність розчинності йодноватої кислоти у воді від температури

Температура, °С	0	16	40	60	80	101	110	125
Масовий вміст HIO_3, %	70,3	71,7	73,7	75,9	78,3	80,8	82,1	82,7

Йодновата кислота слабо розчиняється в нітратній кислоті. В табл. 1.131 показано вплив концентрації HNO_3 на розчинність HIO_3 при температурі 20°С.

Таблиця 1.131

Залежність розчинності йодноватої кислоти від концентрації нітратної кислоти при 20°С

Масова концентрація HNO_3, %	27,7	40,9	65	80	90	95	99
Розчинність HIO_3, %	21,0	10,0	1,4	0,21	0,07	0,047	0,017

Солі йодноватої кислоти (йодати) досить стійкі і розкладаються з виділенням кисню тільки при нагріванні вище 400°С. Вони є сильними окисниками. Розчинність йодатів в воді різна. Найменшою розчинність має йодат кальцію та бійодат калію $KIO_3 \cdot HIO_3$. Відомості по розчинності йодноватокислих солей та інших сполук йоду в системі $HNO_3–H_2O–N_2O_4$ відсутні.

Таким чином, представлені в цьому розділі фізико-хімічні властивості компонентів, що входять до меланжу на основі концентрованої нітратної кислоти і оксидів нітрогену, мають специфічні особливості, які необхідно було враховувати при розробці технологій утилізації цих продуктів. Для вирішення цієї проблеми було проведено великий обсяг фізико-хімічних і технологічних досліджень, результати яких відображені в наступних розділах.

1.18. Способи отримання оксиду динітрогену та його відновлення у викидних газах

Одним з препаративних способів отримання оксиду динітрогену є термічне розкладання нітритнокислого гідроксиламіну:

$$NH_2OH \cdot HNO_2 \rightarrow N_2O + H_2O. \qquad (1.295)$$

Недоліком цього способу є використання дефіцитної та коштовної вихідної сировини.

Згідно з літературними даними (*Миниович*, 1961) пропонується процес отримання оксиду динітрогену з нітратної і нітритної кислот при їх взаємодії з сірководнем або сульфітною кислотою:

$$6HNO_3 + 4H_2S \rightarrow 3N_2O + 4SO_2 + 7H_2O, \qquad (1.296)$$

$$6HNO_2 + 2H_2S \rightarrow 3N_2O + 2SO_2 + 5H_2O, \qquad (1.297)$$

$$2HNO_3 + 4H_2SO_3 \rightarrow N_2O + 4H_2SO_4 + H_2O, \qquad (1.298)$$

$$2HNO_2 + 2H_2SO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2SO_4 + H_2O. \qquad (1.299)$$

При необхідності отримання в чистому вигляді, в невеликих кількостях, зручним методом отримання N_2O є слабке нагрівання сульфамінової кислоти з 73%-вою нітратною кислотою. З 4 г NH_2SO_2OH та 10 $см^3$ HNO_3 може бути отримано близько 1 л N_2O:

$$HNO_3 + NH_2SO_2OH \rightarrow N_2O + SO_2(OH)_2 + H_2O\ . \qquad (1.300)$$

В роботі (*Созонтов, Гринь, Кошовец & др*., 2017) описаний спосіб отримання оксиду динітрогену, заснований на взаємодії монооксиду

нітрогену з концентрованим розчином лугу. У цьому процесі половина монооксиду нітрогену перетворюється в нітрит натрію, а половина в оксид динітрогену:

$$4NO + 2NaOH \rightarrow 2NaNO_2 + N_2O + H_2O. \qquad (1.301)$$

Цей спосіб може бути застосований при спільному виробництві нітратної кислоти і нітриту натрію.

У промисловому масштабі оксид динітрогену отримують шляхом обережного нагрівання аміачної селітри при 220°С. При температурі 260°С розкладання нітрату амонію може супроводжуватися вибухом. Реакція спливає за рівнянням (1.131). Оксид динітрогену, який отримують термічним розкладанням NH_4NO_3, завжди містить сліди монооксиду нітрогену, що утворюється за реакціями (1.133), (1.134), (1.137) і (1.138). Для очищення N_2O від NO газ пропускають через розчин $FeSO_4$.

Одержання оксиду динітрогену може бути здійснено за способом, запропонованим в роботах авторів *Slavinskaya, Kashkin, Noskov, Ivanova, Ludvíková, Мокринский, Сильченкова, Близнюк*. Розроблено та запропоновано багатокомпонентні металооксидні каталізатори низькотемпературного окиснення аміаку до N_2O, як цільового продукту. Дані каталізатори характеризуються високою селективністю по оксиду динітрогену і низькою селективністю по монооксиду нітрогену. Реакція утворення N_2O протікає за рівнянням:

$$2NH_3 + 2O_2 \rightarrow N_2O + 3H_2O. \qquad (1.302)$$

До основного недоліку цього способу слід віднести те, що оптимальною умовою процесу, яка забезпечує практично повне видалення кисню і відсутність дефіксації нітрогену, є температура процесу 550–650 К. Це не дозволяє в повній мірі утилізувати тепло реакції окиснення аміаку й ускладнює процес. Крім того, наявність в нітрозних газах близько 90% азоту ускладнює виділення з суміші N_2O.

Головними джерелами походження оксиду динітрогену є теплові електростанції, автомобільний транспорт, окремі хімічні виробництва та сільське господарство. Реакція розпаду N_2O вивчалася групою дослідників (*Близнюк, Савенков, Яковишин & ін.,* 2010), (*Близнюк, Савенков & Огурцов*, 2011), (*Огурцов, Близнюк, Савенков & др*., 2012), які показали, що високу каталітичну активність проявляють деякі оксиди металів, цеоліти типу Y та пентосіла (ZSM-5). Згідно з механізмом розпаду N_2O виділяють два великі класи каталізаторів окиснення. До першого класу відносяться каталізатори Mn_2O_3, Fe_2O_3, NiO, SrO, $LaCoO_3$, Cu-ZSM-5, на яких розпад оксиду динітрогену відбувається на кисневих вакансіях ( ). Розпад N_2O на каталізаторах другої

групи — Fe–HZSM-5, Co–HZSM-5, Fe–HY, $LaCoO_3$, Na/Fe–CaO — відбувається за участю ізольованих іонів $[M^{n+}]$ перехідних металів.

$$N_2O+(\ ) \rightarrow (O)+N_2;\ (O)+(O) \rightarrow O_2+2(\ ) \quad (1.303)$$

$$N_2O+[M^{n+}] \rightarrow N_2+[M^{n+}]O,\ N_2O+[M^{n+}]O \rightarrow N_2+O_2+[M^{n+}] \quad (1.304)$$

За способом, запропонованим в роботі (*Огурцов, Близнюк, Савенков & др*., 2012), N_2O видаляють з газів, що відходять, шляхом його розкладання в присутності силікатного каталізатора при температурі 250–800°C і часі контакту 0,05–10 секунд.

Очищення газів, що відходять у виробництві нітратної кислоти, здійснюється методами каталітичного розкладання або відновлення оксидів нітрогену до молекулярного азоту. Каталітичне розкладання N_2O на металевих поверхнях здійснюється при температурах вище 400°C. В якості каталізатора використовується платина, застосовується також паладій, срібло, золото, германій, рутеній, нанесені на носії, такі як Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, ZnO та ZrO_2. Розкладання оксиду динітрогену здійснюють також на складних оксидних каталізаторах шпінельного типу.

Таким чином, представлені в цьому розділі фізико-хімічні властивості компонентів, при виробництві та переробці яких утворюється оксид динітрогену, мають специфічні особливості, які необхідно враховувати при розробці технології отримання N_2O та його відновлення або розкладання як небажаної домішки, що утворюється в ряді хімічних процесів. Для вирішення цієї проблеми був проведений великий обсяг фізико-хімічних і технологічних досліджень, результати яких відображені в наступних розділах.

1.19. Способи отримання рідких сумішей N_2O_3–N_2O_4

Одним з радикальних способів отримання розчинів N_2O_3–N_2O_4 є абсорбція зневодненого монооксида нітрогену інверсійних газів рідкими оксидами нітрогену, отриманими шляхом конденсації пари тетраоксиду динітрогену при вибілюванні концентрованої нітратної кислоти, що виводиться з автоклава. У зв'язку з тим, що в сучасних виробництвах схеми отримання нітратної кислоти з лужною абсорбцією хвостових газів безперспективні, що утворюються при інверсії нітрит-нітратних лугів гази не можуть бути прийняті як джерело висококонцентрованого монооксиду нітрогену — сировини для отримання розчинів N_2O_3–N_2O_4.

Серед зарубіжних патентних матеріалів розробок, що описують способи отримання рідких сумішей N_2O_3–N_2O_4, не виявлено. Однак, виявлено ряд зарубіжних патентів (*Англія Патент* № 1026946, 1966) (*Франція Патент* № 1502586, 1968), (*США Патент* № 3446587, 1969), (*Франція Патент*

№ 2009226, 1970), (*Німеччина Патент* № 1240834), (*Румунія Патент* № 55668, 1973), які можуть бути використані для отримання висококонцентрованої сировини з метою подальшого виробництва рідких сумішей N_2O_3–N_2O_4.

Відповідно до (*Англія Патент* № 1026946, 1966) пропонується процес вилучення оксидів нітрогену з нітрозних газів. Нітрозні гази з низьким ступенем окисненості піддаються обробці водною суспензією гідроксиду кальцію:

$$Ca(OH)_2 + N_2O_3 = Ca(NO_2)_2 + H_2O. \quad (1.305)$$

Отриманий розчин нітриту кальцію обробляється сульфатною кислотою

$$Ca(NO_2)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O + N_2O_3. \quad (1.306)$$

Таким чином, в результаті цих операцій оксиди нітрогену з малоконцентрованих у початковому газі переводяться в висококонцентровані, які можуть бути використані для отримання рідких сумішей N_2O_3–N_2O_4. Процеси, що протікають при цьому способі, близькі до тих, які мають місце при лужній абсорбції хвостових газів в деяких існуючих процесах і подальшій інверсії отриманих лугів. Перевагою англійської патенту є використання в якості лужного абсорбенту дешевої сировини — гідроксиду кальцію. Недоліком цього способу є використання в процесі сульфатної кислоти.

В патентах (*США Патент* № 3446587, 1969), (*Франція Патент* № 1502586, 1968), (*Німеччина Патент* № 1240834) описаний спосіб отримання монооксиду нітрогену, заснований на взаємодії рідкого або параподібного діоксиду сірки з водним розчином нітратної кислоти при температурі 350–650°С. Діоксид сірки в цьому процесі окиснюється нітратної кислотою з утворенням NO та H_2SO_4 за реакцією:

$$3SO_2 + HNO_3 + 2H_2O \rightarrow 3H_2SO_4 + 2NO \quad (1.307)$$

Важливими перевагами цього способу є можливість отримання монооксиду нітрогену, що практично не містить води (це особливо важливо при використанні його в якості сировини для отримання розчинів N_2O_3–N_2O_4) і використання в процесі нітратної кислоти порівняно невисокої концентрації.

Цей спосіб може бути застосований при спільному виробництві сульфатної та нітратної кислот.

Для отримання чистого монооксиду нітрогену може бути застосований спосіб, описаний в патенті (*Румунія Патент* № 55668, 1973). Відповідно до

даного способу монооксид нітрогену отримують з нітрозних газів абсорбцією розчином сульфату заліза. Після десорбції монооксиду нітрогену розчин регенерують шляхом кип'ятіння в присутності вугілля і знову направляють на абсорбцію NO.

Із зарубіжних розробок найбільш досконалим є спосіб отримання чистого монооксиду нітрогену, описаний у (*Франція Патент* № 2009226, 1970). Спосіб базується на переробці сирого тетраоксиду динітрогену, одержуваного відповідно до описаної в патенті (*США Патент* № 3063804, 1962) методики, тобто шляхом окиснення і осушення нітрозних газів нітратної кислотою з подальшою конденсацією N_2O_4. Тетраоксид динітрогену розкладають водою. Реакція протікає в колоні, що працює при тиску до 1,16 МПа і температурі 65,5–107,2°С. Рідкий тетраоксид динітрогену подають в нижню частину колони, де він, випаровуючись, реагує в протитечії з водою, яка надходить з розведеною нітратною кислотою. При зрошенні колони кислотою з масовою концентрацією 58% HNO_3 з куба колони виводиться нітратна кислота з масовою концентрацією 88%. Для більш повного очищення монооксиду нітрогену, що відходить, від діоксиду нітрогену верхня частина колони зрошується водою. Промита суміш, що складається з 98,7% NO, 1,0% NO_2 і 0,3% H_2O, піддається подальшій осушці активованим оксидом алюмінію, внаслідок чого з газів видаляється практично вся волога. Основна перевага цього способу полягає в отриманні висококонцентрованого монооксиду нітрогену, який в подальшому може бути перероблений в N_2O_3, NOCl або застосовується для інших цілей.

Отримання монооксиду нітрогену, що не містить діоксиду нітрогену, може бути здійснено за способом, запропонованим в роботі (*Отчет* 172-69-ДП, 1969). Після гідрування метаном кисню нітрозний газ може бути осушений без переведення оксидів нітрогену в нітратну кислоту. До головного недоліку цього способу слід віднести те, що оптимальним умовою процесу, яка забезпечує практично повне видалення кисню і відсутність дефіксації нітрогену, є температура процесу 400–620°С. Це не дозволяє в повній мірі утилізувати тепло реакції окиснення аміаку та ускладнює процес. Крім того, наявність в нітрозних газах близько 90% азоту ускладнює виділення сумішей N_2O_3–N_2O_4 після часткового окиснення NO до NO_2.

Аналіз літературних даних показує, що найбільш прийнятною сировиною для отримання концентрованого монооксиду нітрогену та його сумішей з тетраоксидом динітрогену є рідкі оксиди нітрогену. Виділення монооксиду нітрогену з нітрозного газу, одержуваного при каталітичній конверсії аміаку, спряжене з низкою труднощів, обумовлених ускладненням процесу, а також в частині застосування дефіцитної та коштовної сировини, необхідної або при абсорбції оксидів нітрогену, або при наступній їх регенерації з абсорбенту.

В даний час рідкий тетраоксид динітрогену, як напівпродукт для виробництва концентрованої нітратної кислоти, отримують головним чином шляхом нітроолеумної абсорбції. Є також можливість виробництва рідкого тетраоксиду динітрогену шляхом часткової конденсації оксидів нітрогену з нітрозних газів. Такий оксид нітрогену (IV) містить в собі, як правило, деяку кількість оксиду нітрогену (III) і води, що дає можливість досить просто перебувати в інгібованому теплоносії або окиснику з низькою температурою замерзання, тобто в розчині N_2O_3–N_2O_4. Безперервне підвищення потужностей все більш підсилює тенденцію застосування підвищених тисків при переробці газів каталітичної конверсії аміаку й найближчим часом виділення оксидів нітрогену конденсаційним методом виявиться перспективним, оскільки при підвищеному тиску значно можуть бути знижені витрати холоду.

Таким чином, представлені в цьому розділі фізико-хімічні властивості речовин, що входять до складу багатокомпонентних сумішей, різних систем, що утворюються при взаємодії цих реагентів, і продуктів, що застосовуються для отримання рідких сумішей N_2O_3–N_2O_4, мають специфічні особливості, які необхідно було враховувати при розробці технологій виробництва інгібованого теплоносія та окисника з низькою температурою кристалізації.

1.20. Способи отримання N_2O_5 і розчинів HNO_3–N_2O_5

Традиційними способами отримання N_2O_5 в лабораторних умовах є:

- взаємодія сухого хлору із сухим нітратом срібла (*Deville*, 1849):

$$2Cl_2 + AgNO_3 \rightarrow 4AgCl + 2N_2O_5 + O_2; \qquad (1.308)$$

- взаємодія фосфорного ангідриду із концентрованою нітратною кислотою (*Caeser & Goldfrank*, 1946):

$$2HNO_3 + P_2O_5 \rightarrow N_2O_5 + H_2O{\cdot}P_2O_5; \qquad (1.309)$$

- окиснення тетраоксиду динітрогену озоном (*Wulf, Daniels & Karrer*, 1922):

$$N_2O_4 + O_3 \rightarrow N_2O_5 + O_2. \qquad (1.310)$$

У роботах (*Макаров, Арнольд & Вольнов*, 1968), (*Арнольд*, 1967) вивчена взаємодія твердого, рідкого і газоподібного оксиду нітрогену з озоно-кисневою сумішшю, що містить 8% O_3. При реакції з твердим N_2O_4 вихід

N_2O_5 не перевищував 12%. Реакція з рідким N_2O_4 проводилася при температурі −8°С і молярним співвідношенням реагуючих речовин 1:(1–2). Вихід N_2O_5 склав 70%. Реакція з газоподібним N_2O_4 при молярному співвідношенні 1:2 перебігала з виходом N_2O_5, рівним 99,35%.

(*Okon*, 1960) розробив метод отримання N_2O_5 при взаємодії нітратної кислоти з нітратом пікрилпіридину і пікриновою кислотою. При стехіометричному співвідношенні реагуючих речовин і температурі 40–50°С відбувається виділення N_2O_5. Для запобігання розкладання N_2O_5 в реакційне середовище вводиться як окисник озон.

Отримання N_2O_5 і розчинів HNO_3–N_2O_5 стосовно промислових умов описане в (*СССР Патент* № 88845, 1949). Пентаоксид динітрогену синтезують з озону і нітрозних газів, отриманих з нітратно-кисневої суміші. Нітрозні гази піддають взаємодії з озоном, отриманому в тихому розряді у присутності пари води або без неї. Окиснені нітрозні гази конденсують і отримують твердий N_2O_5 або розчин HNO_3–N_2O_5.

Отримання чистого кристалічного N_2O_5 з повітря або сумішей кисню та азоту, шляхом пропускання в певних пропорціях через пластини конденсатора, на які подається струм високої частоти, описано в патенті (*France Patent* № 1336071, 1961).

Таким чином, з проведеного аналізу літературних джерел видно, що на даний момент не існує відпрацьованих технологій промислового отримання N_2O_5 і розчинів HNO_3–N_2O_5, які доцільно використовувати для окиснювальної нітрації, що і робить дану роботу та дослідження, які проводяться в ній, актуальними і необхідними.

Розділ 2.

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ПРОЦЕСІВ ОТРИМАННЯ ОКСИДІВ НІТРОГЕНУ ТА ПОХІДНИХ ПРОДУКТІВ

2.1. Термодинаміка процесів отримання N_2O та його відновлення до молекулярного азоту

Технологічні процеси виробництва оксиду динітрогену можуть бути створені в складі діючих агрегатів отримання неконцентрованої або концентрованої нітратної кислоти, аміачної селітри та нітриту натрію, а також сульфатної кислоти. Першою основною стадією процесу є контактне окиснення аміаку, що протікає за рівнянням:

$$2NH_3 + 2O_2 \rightarrow N_2O + 3H_2O + 554 \text{ кДж } (\Delta G^o_{298} = -553 \text{ кДж}). \quad (2.1)$$

Реакція протікає з виділенням тепла і її рівновага зміщена в праву сторону. При збільшенні температури від 25 до 900°С константа рівноваги реакції (2.1) зменшується:

Температура, °С	25	300	400	500	600	700	800	900
Константа рівноваги	$1{,}00\cdot10^{96}$	$3{,}98\cdot10^{49}$	$1{,}48\cdot10^{42}$	$3{,}98\cdot10^{36}$	$2{,}51\cdot10^{32}$	$1{,}00\cdot10^{29}$	$1{,}58\cdot10^{26}$	$8{,}71\cdot10^{23}$

Селективність по N_2O навіть при температурі 900°С становить практично 100%.

У разі створення виробництва оксиду динітрогену шляхом взаємодії нітратної кислоти з сірководнем або сульфітною кислотою будуть протікати такі реакції:

$$6HNO_3 + 4H_2S \rightarrow 3N_2O + 4SO_2 + 7H_2O + 1820 \text{ кДж } (\Delta G^o_{298} = -1937 \text{ кДж}); \quad (2.2)$$

$$2HNO_3 + H_2S \rightarrow N_2O + SO_3 + 2H_2O + 518 \text{ кДж } (\Delta G^o_{298} = -549 \text{ кДж}); \quad (2.3)$$

$$2HNO_3 + 4H_2SO_3 \rightarrow N_2O + 4H_2SO_4 + H_2O + 680 \text{ кДж } (\Delta G^o_{298} = -583 \text{ кДж}). \quad (2.4)$$

Реакції (2.2)–(2.4) є екзотермічні і тому з підвищенням температури константи рівноваги знижуються:

Температура, °С		0	10	20	25	30	40	50	100
Константа рівноваги	2.2	$2{,}0\cdot10^{367}$	$1{,}1\cdot10^{355}$	$4{,}1\cdot10^{343}$	$1{,}3\cdot10^{338}$	$8{,}5\cdot10^{332}$	$8{,}7\cdot10^{322}$	$3{,}7\cdot10^{313}$	$1{,}7\cdot10^{274}$
	2.3	$1{,}1\cdot10^{104}$	$3{,}7\cdot10^{100}$	$2{,}1\cdot10^{97}$	$5{,}6\cdot10^{95}$	$1{,}9\cdot10^{94}$	$2{,}8\cdot10^{91}$	$5{,}9\cdot10^{88}$	$3{,}8\cdot10^{77}$
	2.4	$4{,}6\cdot10^{112}$	$1{,}3\cdot10^{108}$	$6{,}5\cdot10^{103}$	$5{,}8\cdot10^{101}$	$6{,}8\cdot10^{99}$	$1{,}3\cdot10^{96}$	$4{,}0\cdot10^{92}$	$8{,}1\cdot10^{77}$

Селективність по N_2O за реакціями (2.2)–(2.4) в інтервалі температур 0–100°С становить 100%.

При отриманні оксиду динітрогену з нітритної кислоти і сірководню або сульфітної кислоти протікають реакції:

$$6HNO_2 + 2H_2S \rightarrow 3N_2O + 2SO_2 + 5H_2O + 1024 \text{ кДж } (\Delta G^o_{298} = -1084 \text{ кДж}); \quad (2.5)$$

$$4HNO_2 + H_2S \rightarrow 2N_2O + SO_3 + 3H_2O + 593 \text{ кДж } (\Delta G^o_{298} = -626 \text{ кДж}); \quad (2.6)$$

$$2HNO_2 + 2H_2SO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2SO_4 + H_2O + 377 \text{ кДж } (\Delta G^o_{298} = -330 \text{ кДж}). \quad (2.7)$$

Рівновага екзотермічних реакцій (2.5)–(2.7) зміщена вправо, константи рівноваги при різних температурах мають таке значення:

Температура, °С		0	10	20	25	30	40	50	100
Константа рівноваги	2.5	$5{,}0\cdot10^{205}$	$6{,}3\cdot10^{198}$	$2{,}5\cdot10^{192}$	$2{,}0\cdot10^{189}$	$2{,}5\cdot10^{186}$	$6{,}0\cdot10^{180}$	$3{,}2\cdot10^{175}$	$2{,}5\cdot10^{153}$
	2.6	$5{,}8\cdot10^{118}$	$5{,}8\cdot10^{114}$	$1{,}1\cdot10^{111}$	$1{,}7\cdot10^{109}$	$3{,}6\cdot10^{107}$	$2{,}0\cdot10^{104}$	$1{,}8\cdot10^{101}$	$2{,}7\cdot10^{88}$
	2.7	$5{,}0\cdot10^{63}$	$1{,}3\cdot10^{61}$	$5{,}8\cdot10^{58}$	$4{,}2\cdot10^{57}$	$3{,}6\cdot10^{56}$	$3{,}2\cdot10^{54}$	$3{,}2\cdot10^{52}$	$2{,}5\cdot10^{44}$

Селективність по N_2O за вказаними реакціями становить 100%.

При взаємодії монооксиду нітрогену з їдким натром протікає реакція за рівнянням:

$$4NO + 2NaOH \rightarrow N_2O + 2NaNO_2 + H_2O + 147 \text{ кДж } (\Delta G^o_{298} = -210 \text{ кДж}). \quad (2.8)$$

Рівновага екзотермічної реакції (2.8) зміщена вправо. Константа рівноваги в інтервалі температур 0–100°С має такі значення:

Температура, °С	0	10	20	25	30	40	50	100
Константа рівноваги	$1{,}1\cdot10^{39}$	$1{,}1\cdot10^{38}$	$1{,}3\cdot10^{37}$	$4{,}6\cdot10^{36}$	$1{,}7\cdot10^{36}$	$2{,}7\cdot10^{35}$	$4{,}8\cdot10^{34}$	$3{,}1\cdot10^{31}$

Селективність по N_2O в реакціях у всьому діапазоні температур 0–100°С становить 100%.

Виробництво оксиду динітрогену в промислових умовах засноване на термічному розпаді аміачної селітри при температурі 200–260°С. Сумарна реакція описується рівнянням:

$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O + 37{,}7\ кДж\ (\Delta G^o_{298} = -171\ кДж). \qquad (2.9)$$

Фактично розпад нітрату амонію можна представити як комплекс паралельно-послідовних перетворень:

$$NH_4NO_3 \rightarrow NH_3 + HNO_3 - 186\ кДж\ (\Delta G^o_{298} = +92\ кДж), \qquad (2.10)$$

$$4HNO_3 \rightarrow 4NO_2 + 2H_2O + O_2 - 184\ кДж\ (\Delta G^o_{298} = +42\ кДж), \qquad (2.11)$$

$$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2 - 144\ кДж\ (\Delta G^o_{298} = +71\ кДж), \qquad (2.12)$$

$$2NH_3 + 8NO \rightarrow 5N_2O + 3H_2O + 950\ кДж\ (\Delta G^o_{298} = -827\ кДж), \qquad (2.13)$$

$$4NH_3 + 4NO + 3O_2 \rightarrow 4N_2O + 6H_2O + 1305\ кДж\ (\Delta G^o_{298} = -1238\ кДж). \qquad (2.14)$$

$$6NH_3 + 8NO_2 \rightarrow 7N_2O + 9H_2O + 1600\ кДж\ (\Delta G^o_{298} = -1642\ кДж) \qquad (2.15)$$

Константи рівноваги реакцій (2.9)–(2.15) при температурах 25–280°С змінюються таким чином:

Температура, °С		25	200	220	240	260	280
Константа рівноваги	2.9	$8{,}1\cdot10^{29}$	$3{,}0\cdot10^{27}$	$2{,}0\cdot10^{27}$	$1{,}4\cdot10^{27}$	$1{,}0\cdot10^{26}$	$7{,}4\cdot10^{26}$
	2.10	$7{,}4\cdot10^{-17}$	$8{,}1\cdot10^{-5}$	$5{,}5\cdot10^{-4}$	$3{,}2\cdot10^{-3}$	$1{,}7\cdot10^{-2}$	$7{,}4\cdot10^{-2}$
	2.11	$4{,}7\cdot10^{-8}$	$4{,}0\cdot10^{4}$	$2{,}7\cdot10^{5}$	$1{,}5\cdot10^{6}$	$7{,}8\cdot10^{6}$	$3{,}5\cdot10^{7}$
	2.12	$4{,}1\cdot10^{-13}$	$1{,}0\cdot10^{-5}$	$3{,}1\cdot10^{-5}$	$9{,}1\cdot10^{-5}$	$2{,}5\cdot10^{-4}$	$6{,}3\cdot10^{-4}$
	2.13	$2{,}2\cdot10^{144}$	$1{,}0\cdot10^{83}$	$6{,}0\cdot10^{78}$	$7{,}4\cdot10^{74}$	$1{,}8\cdot10^{71}$	$7{,}9\cdot10^{67}$
	2.14	$1{,}3\cdot10^{216}$	$7{,}2\cdot10^{131}$	$1{,}0\cdot10^{126}$	$4{,}7\cdot10^{120}$	$5{,}0\cdot10^{115}$	$1{,}0\cdot10^{111}$
	2.15	$5{,}4\cdot10^{286}$	$2{,}7\cdot10^{183}$	$1{,}9\cdot10^{176}$	$5{,}0\cdot10^{169}$	$4{,}1\cdot10^{163}$	$9{,}1\cdot10^{157}$

Рівновага екзотермічної реакції (2.9) при підвищенні температури буде зміщуватися вліво. Незважаючи на незначне зниження константи рівноваги, ступінь розпаду нітрату амонію практично наближається до 100%.

При підвищенні температури рівноваги ендотермічних реакцій (2.10) і (2.11) будуть зміщуватися вправо. Константа рівноваги реакції (2.10) при температурі 200–280°С досягає значень $8{,}1\cdot10^{-5} \div 7{,}4\cdot10^{-2}$, що відповідає ступеню розпаду нітрату амонію, який дорівнює 0,12–27,32%. При цій же температурі константа рівноваги реакції (2.11) дорівнює $4{,}0\cdot10^{4} \div 3{,}5\cdot10^{7}$ і ступінь розпаду нітратної кислоти становить 96–98%.

Розпад діоксиду нітрогену за рівнянням (2.12) проходить з поглинанням тепла, тому при збільшенні температури рівновага реакції (2.12) буде зміщуватися вправо. При температурі 200–280°С константа рівноваги становить $1{,}0\cdot10^{-5}\div6{,}3\cdot10^{-4}$, що відповідає ступеню розпаду 3–10%.

Реакції взаємодії аміаку з NO і NO_2 протікають з виділенням тепла і їх рівноваги зміщені вправо. При температурі 200–280°С константи рівноваги реакцій (2.13)–(2.15) відповідно становлять: $1{,}0\cdot10^{83} \div 7{,}9\cdot10^{67}$ (2.13); $7{,}2\cdot10^{131} \div 1{,}0\cdot10^{111}$ (2.14) та $2{,}7\cdot10^{183} \div 9{,}1\cdot10^{157}$ (2.15). Такі значення константи рівноваги свідчать про те, що селективність по оксиду динітрогену становить 100%.

Відновлення оксиду динітрогену до азоту метаном протікає за рівнянням:

$$4N_2O + CH_4 \rightarrow 2N_2 + CO_2 + 2H_2O + 1134\ \text{кДж}\ (\Delta G^o_{298} = -1222\ \text{кДж}). \quad (2.16)$$

Екзотермічна реакція (2.16) зміщена вправо. Константа рівноваги при різних температурах має такі значення:

Температура, °С	750	800	850	900	950	1000
Константа рівноваги	$1{,}0\cdot10^{73}$	$2{,}1\cdot10^{70}$	$7{,}6\cdot10^{67}$	$4{,}4\cdot10^{65}$	$3{,}8\cdot10^{63}$	$4{,}9\cdot10^{61}$

Ступінь відновлення N_2O при температурах 750–1000°С становить 100%.

При низькотемпературному відновленні оксиду динітрогену аміаком або карбамідом протікають реакції за рівняннями:

$$3N_2O + 2NH_3 \rightarrow 4N_2 + 3H_2O + 883\ \text{кДж}\ (\Delta G^o_{298} = -968\ \text{кДж}), \quad (2.17)$$

$$3N_2O + CO(NH_2)_2 \rightarrow 4N_2 + CO_2 + 2H_2O + 880\ \text{кДж}\ (\Delta G^o_{298} = -985\ \text{кДж}). \quad (2.18)$$

Реакції взаємодії N_2O з NH_3 та $CO(NH_2)_2$ протікають з виділенням тепла і їх рівноваги зміщені вправо. Константи рівноваги при підвищенні температури знижуються:

Температура, °С		25	100	150	200	250	300	350	400
Константа рівноваги	2.17	$1{,}0\cdot10^{169}$	$1{,}0\cdot10^{138}$	$3{,}0\cdot10^{123}$	$1{,}0\cdot10^{112}$	$5{,}2\cdot10^{102}$	$1{,}0\cdot10^{95}$	$4{,}2\cdot10^{88}$	$1{,}4\cdot10^{83}$
	2.18	$8{,}3\cdot10^{171}$	$1{,}4\cdot10^{141}$	$4{,}4\cdot10^{126}$	$1{,}6\cdot10^{115}$	$8{,}9\cdot10^{105}$	$2{,}0\cdot10^{98}$	$7{,}9\cdot10^{91}$	$2{,}7\cdot10^{86}$

Незважаючи на суттєве зменшення констант рівноваги в діапазоні температур 25–400°С, ступінь відновлення оксиду динітрогену за реакціями (2.17) і (2.18) становить 100%.

Термічний розпад оксиду динітрогену спливає за рівнянням:

$$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2 + 164 \text{ кДж } (\Delta G^o_{298} = -209 \text{ кДж}). \qquad (2.19)$$

Екзотермічна реакція (2.19) зміщена вправо і, отже, при підвищенні температури константа рівноваги зменшується:

Температура, °С	600	700	800	900	1000	1100	1200
Константа рівноваги	$4{,}0\cdot10^{17}$	$3{,}9\cdot10^{16}$	$5{,}9\cdot10^{15}$	$1{,}2\cdot10^{15}$	$3{,}2\cdot10^{14}$	$1{,}1\cdot10^{14}$	$4{,}0\cdot10^{13}$

В інтервалі температур 600–1200°С зміна константи рівноваги реакції (2.19) термічного розпаду N_2O незначна і ступінь його розпаду дорівнює близько 100%.

Таким чином, на підставі теоретичних досліджень підтверджена можливість отримання оксиду динітрогену різними способами. Встановлено, що при отриманні продукту безпосередньо з нітрозних газів після контактного окиснення аміаку селективність по N_2O досягає практично 100%. Термодинамічними розрахунками показано, що розпад нітрату амонію відбувається як комплекс паралельно-послідовних перетворень, який призводить до утворення не тільки N_2O, але і побічних продуктів. При встановленні хімічних рівноваг ступінь відновлення оксиду динітрогену до N_2 різними методами досягає 100%.

2.2. Теоретичні основи процесів отримання рідких сумішей N_2O_3–N_2O_4

Технологічний процес виробництва розчинів N_2O_3–N_2O_4 може бути створений в складі діючих агрегатів отримання неконцентрованої або концентрованої нітратної кислоти. Першою основною стадією процесу є контактне окиснення аміаку, що перебігає за рівнянням:

$$4NH_3 + 5O_5 = 4NO + 6H_2O + 907 \text{ кДж}. \qquad (2.20)$$

Наступні стадії включають окиснення утвореного монооксиду нітрогену до вищих оксидів нітрогену і подальше поглинання їх водою. Утворення з монооксиду нітрогену діоксиду нітрогену протікає за рівнянням (в дужках вказана зміна стандартної вільної енергії):

$$2NO + O_2 = 2NO_2 + 114 \text{ кДж } (-71 \text{ кДж}). \quad (2.21)$$

Реакція спливає з виділенням тепла і її рівновага зміщена у правий бік. При збільшенні температури від −10°С до +100°С константа рівноваги реакції (2.21) зменшується:

Температура, °С	–10	0	10	20	30	40	50	100
Константа рівноваги, K_p	$1{,}12\cdot10^{15}$	$1{,}67\cdot10^{14}$	$2{,}84\cdot10^{13}$	$5{,}46\cdot10^{12}$	$1{,}17\cdot10^{12}$	$2{,}76\cdot10^{11}$	$7{,}1\cdot10^{10}$	$2{,}43\cdot10^{8}$

Реакцію окиснення монооксида нітрогену розглядають як суму двох бімолекулярних реакцій:

$$NO + O_2 = NO_3 + 19{,}3 \text{ кДж } (+28{,}1 \text{ кДж}) \quad (2.22)$$
$$NO + NO_3 = 2NO_2 + 95 \text{ кДж } (-99 \text{ кДж}) \quad (2.23)$$

Константи рівноваги екзотермічних реакцій (2.22) та (2.23) з ростом температури знижуються в інтервалі температур –10°С÷100°С становлять:

Температура, °С		–10	0	10	20	30	40	50	100
Константа рівноваги, K_p	2.22	$3{,}47\cdot10^{-5}$	$2{,}51\cdot10^{-5}$	$1{,}86\cdot10^{-5}$	$1{,}41\cdot10^{-5}$	$1{,}1\cdot10^{-5}$	$8{,}51\cdot10^{-6}$	$6{,}76\cdot10^{-6}$	$2{,}57\cdot10^{-6}$
	2.23	$3{,}24\cdot10^{19}$	$6{,}61\cdot10^{18}$	$1{,}51\cdot10^{18}$	$3{,}8\cdot10^{17}$	$1{,}07\cdot10^{17}$	$3{,}24\cdot10^{16}$	$1{,}05\cdot10^{16}$	$9{,}33\cdot10^{13}$

Рівновага реакції (2.22) помітно зміщена в лівий бік, в той час як рівновага другої реакції (2.23) істотно зміщена вправо. При зниженні температури рівноваги обох реакцій зміщуються вправо, що сприятливо позначається на виході кінцевого продукту діоксиду нітрогену.

У процесі появи діоксиду нітрогену відбувається його взаємодія з монооксидом нітрогену за рівнянням:

$$NO + NO_2 = N_2O_3 + 40 \text{ кДж } (0 \text{ кДж}) \quad (2.24)$$

Реакція (2.24) є екзотермічною і тому з підвищенням температури константа рівноваги знижується.

Температура, °С	–10	0	10	20	30	40	50	100
Константа рівноваги, K_p	8,71	4,47	2,34	1,32	0,76	0,46	0,29	0,038

Поряд з утворенням триоксиду динітрогену з NO та NO_2 відбувається полімеризація діоксиду нітрогену:

$$2NO_2 = N_2O_4 + 87 \text{ кДж } (-5 \text{ кДж}) \qquad (2.25)$$

Реакція (2.25) спливає з виділенням тепла і отже, зниження температури призводить до зростання константи рівноваги:

Температура, °С	–10	0	10	20	30	40	50	100
Константа рівноваги, K_p	794	186	48,4	13,8	4,27	1,45	0,5	0,007

При розрахунку рівноважної концентрації триоксиду динітрогену необхідно враховувати утворення тетраоксиду динітрогену. Приймаємо для розрахунку 1 моль нітрозного газу, який містить NO − x мольних часток та NO_2 − x мольних часток, тобто NO + NO_2 = 2x мольних часток. Кількість решти газу становить:

1 — 2x мольних часток,

P — загальний тиск газу, атм.;

α — ступінь полімеризації діоксиду нітрогену, частки одиниці;

β — ступінь перетворення монооксиду нітрогену в триоксид динітрогену, частки одиниці.

Кількості компонентів суміші в стані рівноваги становить:

$N_2O_4 = 0{,}5x\alpha$; $N_2O_3 = x\beta$; $NO_2 = x - x\alpha - x\beta$; $NO = x - x\beta$.

Решта газу = 1 − 2x; Разом: $1 - 0{,}5x\alpha - x\beta$.

Парціальні тиски компонентів реакцій (2.24) та (2.25) в стані рівноваги складуть:

$$P_{N_2O_4} = \frac{0{,}5x\alpha P}{1 - 0{,}5x\alpha - x\beta};$$

$$P_{N_2O_3} = \frac{x\beta P}{1 - 0{,}5x\alpha - x\beta};$$

$$P_{NO_2} = \frac{(x - x\alpha - x\beta)P}{1 - 0{,}5x\alpha - x\beta};$$

$$P_{NO} = \frac{(x - x\beta)P}{1 - 0{,}5x\alpha - x\beta}.$$

Рівняння рівноваги (2.24) і (2.25), виражені через загальний тиск в залежності від початкової концентрації газу, приймуть такий вигляд:

$$K_1 = \frac{P_{NO} \cdot P_{NO2}}{P_{N2O3}} = \frac{x(1-\beta)(1-\alpha-\beta)P}{(1-0{,}5x\alpha - x\beta)\beta};$$

$$K_2 = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{x(1-\alpha-\beta)^2 P}{(1-0{,}5x\alpha - x\beta)\cdot 0{,}5\alpha}.$$

Термодинамічні розрахунки показують, що при атмосферному тиску (P = 0,1 МПа) ступінь полімеризації NO_2 при температурах 0, 10 і 20°С становить 0,8; 0,75 та 0,655 часток одиниці, а селективність за N_2O_3 відповідно 0,144; 0,14 та 0,138 часток одиниці.

На підставі вищевикладеного видно, що при отриманні розчинів N_2O_3–N_2O_4 безпосередньо з нітрозних газів необхідно конденсацію оксидів нітрогену проводити при знижених температурах, рівних −10÷10°С і тиску 1 МПа.

У разі створення виробництва розчинів N_2O_3–N_2O_4 шляхом взаємодії рідких оксидів нітрогену з водними розчинами нітратної кислоти з подальшою ректифікацією утворених сумішей буде спливати безліч різних реакцій.

З метою визначення ймовірності протікання тієї чи іншої реакції проведені термодинамічні розрахунки, які представлені нижче. Однією з основоположних реакцій є гідроліз тетраоксиду нітрогену, що протікає за рівнянням:

$$2N_2O_4 + H_2O = 2HNO_3 + N_2O_3 - 27\ кДж\ (20\ кДж) \qquad (2.26)$$

Ендотермічна реакція (2.26) зміщена вліво. Константи рівноваги при різних температурах мають такі значення:

Температура, °С	−10	0	10	20	30	40	50	100
Константа рівноваги, K_p	$8{,}3\cdot10^{-5}$	$1{,}3\cdot10^{-4}$	$2{,}0\cdot10^{-4}$	$2{,}3\cdot10^{-4}$	$4{,}3\cdot10^{-4}$	$6{,}0\cdot10^{-4}$	$8{,}3\cdot10^{-4}$	$3{,}3\cdot10^{-3}$

При збільшенні температури від 0 до 30°С селективність за триоксидом динітрогену зростає від 1,60 до 2,34%.

Утворювана за реакцією (2.26) нітратна кислота взаємодіє з водою за рівняннями:

$$HNO_3 + H_2O = HNO_3 \cdot H_2O + 14\ кДж\ (-11\ кДж) \qquad (2.27)$$

$$HNO_3 + 3H_2O = HNO_3 \cdot 3H_2O + 25\ кДж\ (-19\ кДж) \qquad (2.28)$$

Обидві реакції протікають з виділенням тепла і їх рівноваги зміщені вправо, що сприятливо позначається на зміщенні вправо рівноваги реакції (2.26). З підвищенням температури константи рівноваги реакцій (2.27) та (2.28) зменшуються:

Температура, °С		–10	0	10	20	30	40	50	100
Константа рівноваги, K_p	2.27	170	135	110	89,1	74,1	63,1	52,5	26,3
	2.28	$7{,}4\cdot10^3$	$4{,}9\cdot10^3$	$3{,}4\cdot10^3$	$2{,}3\cdot10^3$	$1{,}7\cdot10^3$	$1{,}2\cdot10^3$	$9{,}1\cdot10^2$	$2{,}7\cdot10^2$

Селективність утворення гідратів нітратної кислоти за рівняннями (2.27) і (2.28) зі збільшенням температури також зменшується. При температурі 0, 10 та 30°С селективність утворення гідрату типу $HNO_3\cdot H_2O$ становить 84,20; 82,66 та 79,32%, а $HNO_3\cdot 3H_2O$ — 80,16; 78,404 та 74,60%.

При взаємодії рідких оксидів нітрогену з водою протікають реакції з утворенням нітритної кислоти за рівняннями:

$$N_2O_4 + H_2O = HNO_2 + HNO_3 - 12\ кДж\ (4{,}6\ кДж) \qquad (2.29)$$

$$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2 + 3\ кДж\ (-10{,}5\ кДж) \qquad (2.30)$$

Рівновага ендотермічної реакції (2.29) з пониженням температури зміщуватиметься вліво, а рівновага екзотермічної реакції (2.30), навпаки, буде зміщуватися вправо. Константи рівноваги в інтервалі температур від −10 до +100°С мають такі значення:

Температура, °С		–10	0	10	20	30	40	50	100
Константа рівноваги, K_p	2.29	0,08	0,10	0,12	0,15	0,17	0,20	0,23	0,42
	2.30	79,4	75,9	72,4	69,2	66,1	64,6	61,7	53,7

При підвищенні температури від −10 до +100 °С константа рівноваги реакції утворення нітритної кислоти за рівнянням (2.29) зростає від 0,08 до 0,42, а константа рівноваги реакції (2.30) знижується від 79,4 до 53,7. Селективність за нітритною кислотою при температурах 0,10 та 30°С за реакцією (2.29) становить 12,01; 12,86 і 14,6%. При таких же температурах селективність утворення HNO_2 за рівнянням (2.30) відповідно дорівнює 89,70; 89,48 та 89,05%.

На підставі вищевикладеного можна стверджувати, що утворення нітритної кислоти за реакцією (2.30) є більш переважним механізмом, ніж при гідролізі тетраоксиду динітрогену за рівнянням (2.29). Це й закономірно, так як триоксид динітрогену є ангідридом нітритної кислоти.

Нітритна кислота вступає у взаємодію з різними компонентами, присутніми в системі оксиди нітрогену – нітратна кислота – вода, як в рідкій так і в газовій фазах. Реакції протікають за рівняннями:

$$HNO_2 + N_2O_4 = N_2O_3 + HNO_3 - 15 \text{ кДж (15 кДж)} \quad (2.31)$$

$$HNO_2 + NO_2 = NO + HNO_3 - 2 \text{ кДж (9 кДж)} \quad (2.32)$$

$$HNO_2 + H_2O = NO_2^- + H_3O^+ - 15 \text{ кДж (17 кДж)} \quad (2.33)$$

Реакції (2.31)–(2.33) протікають з поглинанням тепла, тому при підвищенні температури їх рівноваги будуть зміщуватися вправо. Константи рівноваги реакцій (2.31)–(2.33) мають таке значення:

Температура, °С		−10	0	10	20	30	40	50	100
Константа рівноваги, K_p	2.31	$1{,}0\cdot10^{-3}$	$1{,}3\cdot10^{-3}$	$1{,}7\cdot10^{-3}$	$2{,}1\cdot10^{-3}$	$2{,}5\cdot10^{-3}$	$3{,}1\cdot10^{-3}$	$3{,}6\cdot10^{-3}$	$7{,}8\cdot10^{-3}$
	2.32	$2{,}6\cdot10^{-2}$	$2{,}7\cdot10^{-2}$	$2{,}8\cdot10^{-2}$	$2{,}9\cdot10^{-2}$	$2{,}95\cdot10^{-2}$	$3{,}0\cdot10^{-2}$	$3{,}1\cdot10^{-2}$	$3{,}5\cdot10^{-2}$
	2.33	$4{,}5\cdot10^{-4}$	$5{,}8\cdot10^{-4}$	$7{,}2\cdot10^{-4}$	$8{,}9\cdot10^{-4}$	$1{,}1\cdot10^{-3}$	$1{,}3\cdot10^{-3}$	$1{,}6\cdot10^{-3}$	$3{,}2\cdot10^{-3}$

З ростом температури від −10 до +100°С константа рівноваги реакції взаємодії нітритної кислоти з тетраоксидом динітрогену (2.31) збільшується від $1{,}0\cdot10^{-3}$ до $7{,}8\cdot10^{-3}$, константа рівноваги реакції взаємодії HNO_2 з NO_2 (2.32) зростає від $2{,}6\cdot10^{-2}$ до $3{,}5\cdot10^{-2}$, а константа рівноваги реакції взаємодії HNO_2 з водою та утворенням іонів NO_2^- та H_3O^+ за рівнянням (2.33) збільшується від $4{,}5\cdot10^{-4}$ до $3{,}2\cdot10^{-3}$. Ступінь перетворення нітритної кислоти у відповідні продукти при температурах 0,10 і 30°С за рівнянням (2.31) становить 3,48; 3,96 і 4,76%, за рівнянням (2.32) — 14,12; 14,34; 14,66% та за рівнянням (2.33) — 2,35; 2,61; 3,21%.

З отриманих результатів видно, що переважає процес взаємодії нітритної кислоти з діоксидом нітрогену за рівнянням (2.32) з регенерацією монооксиду нітрогену і отриманням нітратної кислоти.

В системі оксиди нітрогену – нітратна кислота – вода встановлюється рівновага між оксидами нітрогену різного ступеня окиснення за рівнянням:

$$N_2O_3 + NO_2 = NO + N_2O_4 + 13 \text{ кДж (–5,5 кДж)} \quad (2.34)$$

Рівновага реакції (2.34) зміщена вправо і вона є екзотермічною. Отже, з підвищенням температури константа рівноваги зменшується:

Температура, °С	–10	0	10	20	30	40	50	100
Константа рівноваги, K_p	18,2	14,5	11,7	9,77	8,32	6,92	6,03	3,16

Селективність утворення NO та N_2O_4 за рівнянням (2.34) при температурах — 10, 0, 10, 20 і 30°С відповідно дорівнює 40,51; 39,60; 38,69; 37,88 і 37,13%.

При взаємодії нітратної кислоти з водою відбувається не тільки утворення гідратів за рівняннями (2.27) і (2.28), а й іонів, як це має місце при взаємодії нітритної кислоти з водою за рівнянням (2.33). Реакція протікає за рівнянням:

$$HNO_3 + H_2O = NO_3^- + H_3O^+ + 34 \text{ кДж } (-31 \text{ кДж}) \qquad (2.35)$$

Реакція спливає з виділенням тепла і її рівновага зміщена вправо. Константа рівноваги реакції (2.35) при різних температурах має такі значення:

Температура, °С	–10	0	10	20	30	40	50	100
Константа рівноваги, K_p	$1{,}4\cdot10^6$	$7{,}6\cdot10^5$	$4{,}6\cdot10^5$	$2{,}8\cdot10^5$	$1{,}8\cdot10^5$	$1{,}2\cdot10^5$	$7{,}8\cdot10^4$	$1{,}5\cdot10^4$

Ступінь іонізації нітратної кислоти при температурах 0–30°С становить 99,89–99,76%.

Поряд з іонізацією кислот не виключена також іонізація оксидів нітрогену, яка протікає за рівняннями:

$$N_2O_4 \leftrightarrow NO^+ + NO_3^- - 727 \text{ кДж } (583 \text{ кДж}) \qquad (2.36)$$

$$N_2O_3 = NO^+ + NO_2^- - 837 \text{ кДж } (726 \text{ кДж}) \qquad (2.37)$$

Константи рівноваги реакцій іонізації оксидів нітрогену (2.36) и (2.37) при температурах −10°С дорівнюють $1{,}74\cdot10^{-119}$ та $2{,}5\cdot10^{-152}$;

при 25°С — $1{,}47\cdot10^{-102}$ та $7{,}7\cdot10^{-133}$;
при 50°С — $9{,}1\cdot10^{-93}$ та $1{,}5\cdot10^{-121}$;
при 100°С — $4{,}9\cdot10^{-77}$ та $1{,}9\cdot10^{-103}$.

Ендотермічна реакції іонізації тетраоксиду і триоксиду динітрогену зміщені повністю вліво. При підвищенні температури ступені іонізації оксидів нітрогену зростають.

Сумарні реакції гідролізу тетраоксиду динітрогену мають такий вигляд:

$$2N_2O_4 + 3H_2O = N_2O_3 + 2[HNO_3\cdot H_2O] + 101 \text{ кДж } (-2{,}1 \text{ кДж}) \qquad (2.38)$$

$$2N_2O_4 + 7H_2O = N_2O_3 + 2[HNO_3\cdot 3H_2O] + 22 \text{ кДж } (-18 \text{ кДж}) \qquad (2.39)$$

Рівноваги екзотермічних реакцій (2.38) і (2.39) зміщені вправо. При підвищенні температури значення констант рівноваги обох реакцій зменшуються:

Температура, °С		–10	0	10	20	30	40	50	100
Константа рівноваги реакцій	2.38	530	97,7	20,4	4,68	1,20	0,34	0,10	0,0007
	2.39	$4{,}7\cdot10^3$	$3{,}3\cdot10^3$	$2{,}3\cdot10^3$	$1{,}7\cdot10^3$	$1{,}2\cdot10^3$	$9{,}3\cdot10^2$	$7{,}2\cdot10^2$	$2{,}4\cdot10^2$

Селективність утворення триоксиду динітрогену при температурах –10, 0, 10, 20 і 30°С за реакцією (2.38) становить відповідно 15,23; 13,72; 12,05; 10,29 і 8,58%, а за реакцією (2.39) 6,98; 6,84; 6,70;6,58; і 6,43%. Зіставляючи значення селективності утворення N_2O_3 за рівняннями (2.38) і (2.39) видно, що перша реакція протікає більш глибше, ніж друга. При підвищенні температури селективність утворення триоксида динітрогену за реакцією (2.38) помітно знижується. У той час як селективність утворення N_2O_3 за реакцією (2.39) залишається майже незмінним. Незважаючи на такі розбіжності можна однозначно стверджувати, що при змішуванні рідких оксидів нітрогену з водними розчинами нітратної кислоти будуть протікати обидві реакції. Оскільки обидві реакції спливають з виділенням тепла, то з метою енергозбереження процес взаємодії рідких оксидів нітрогену з водними розчинами нітратної кислоти слід проводити безпосередньо в ректифікаційній колоні. Крім того, це дозволить уникнути втрат монооксиду нітрогену (триоксиду динітрогену), який має високу пружність пари навіть при температурах, близьких до 0°С.

Таким чином, на підставі теоретичних досліджень визначені шляхи і способи отримання розчинів N_2O_3–N_2O_4. Встановлено, що при отриманні продукту безпосередньо з нітрозних газів після контактного окиснення аміаку необхідно проводити конденсацію оксидів нітрогену при підвищених тисках і температурах, близьких до 0°С. Термодинамічними розрахунками показано, що в системі оксиди нітрогену – нітратна кислота – вода протікають різні реакції між компонентами, в результаті яких утворюється триоксид динітрогену. При встановленні хімічної рівноваги селективність утворення N_2O_3 досягає 6,43–15,23%.

2.3. Термодинаміка процесу утворення розчинів HNO_3–N_2O_5

Одним з найбільш простих способів отримання розчинів HNO_3–N_2O_5 є окиснення оксиду нітрогену (IV) озоно-кисневою сумішшю і поглинання N_2O_5, що утворюється, концентрованою нітратною кислотою. Отримання N_2O_5 описується рівняннями (у дужках вказані значення змін стандартних вільних енергій):

$$2NO_{2(г)} + O_{3(г)} = N_2O_{5(г)} + O_{2(г)} + 209\ кДж\ (–148\ кДж) \quad (2.40)$$
$$N_2O_{4(г)} + O_{3(г)} = N_2O_{5(г)} + O_{2(г)} + 151\ кДж\ (–144\ кДж) \quad (2.41)$$
$$N_2O_{4(р)} + O_{3(г)} = N_2O_{5(г)} + O_{2(г)} + 122\ кДж\ (–143\ кДж) \quad (2.42)$$

На вихід продукту можуть впливати побічні реакції, що перебігають в газовій фазі:

$$N_2O_5 = N_2O_4 + 0{,}5O_2 + 4{,}80\ кДж\ (–20{,}2\ кДж) \quad (2.43)$$
$$N_2O_5 = 2NO_2 + 0{,}5O_2 - 53{,}2\ кДж\ (–16{,}0\ кДж) \quad (2.44)$$
$$2NO_2 = N_2O_4 + 58{,}0\ кДж\ (–4{,}20\ кДж) \quad (2.45)$$
$$N_2O_5 = 2\ NO_2 + O - 303\ кДж\ (217\ кДж) \quad (2.46)$$
$$N_2O_5 = N_2O_3 + O_2 - 70{,}0\ кДж\ (22{,}6\ кДж) \quad (2.47)$$
$$N_2O_5 = NO + NO_2 + O_2 - 110\ кДж\ (19{,}7\ кДж) \quad (2.48)$$
$$N_2O_3 = NO + NO_2 - 40{,}3\ кДж\ (–2{,}52\ кДж) \quad (2.49)$$
$$2NO + O_2 = 2NO_2 + 114\ кДж\ (–71{,}4\ кДж) \quad (2.50)$$
$$N_2O_5 + N_2O_3 = 2N_2O_4 + 79{,}6\ кДж\ (–62{,}6\ кДж) \quad (2.51)$$
$$N_2O_5 + NO = N_2O_4 + NO_2 + 62{,}0\ кДж\ (–55{,}9\ кДж) \quad (2.52)$$
$$N_2O_5 = NO_2 + NO_3 - 90{,}9\ кДж\ (47{,}9\ кДж) \quad (2.53)$$
$$NO_2 + NO_3 = NO + O_2 + NO_2 - 19{,}3\ кДж\ (–28{,}1\ кДж) \quad (2.54)$$
$$NO + NO_3 = 2NO_2 + 94{,}9\ кДж\ (–99{,}5\ кДж) \quad (2.55)$$
$$N_2O_5 + O_3 = 2NO_3 + O_2 + 14{,}5\ кДж\ (–52{,}1\ кДж) \quad (2.56)$$
$$2NO_3 = 2NO_2 + O_2 + 75{,}6\ кДж\ (–52{,}1\ кДж) \quad (2.57)$$
$$2O_3 = 3O_2 + 286\ кДж\ (–328\ кДж) \quad (2.58)$$
$$O_3 + O = 2O_2 + 394\ кДж\ (–397\ кДж) \quad (2.59)$$

Термодинамічні розрахунки реакцій (2.40)–(2.59) вказують, що процес окиснення оксиду нітрогену (IV) озоном в рідкій і газовій фазах за рівняннями (2.40)–(2.42) супроводжується виділенням великої кількості тепла, яке значною мірою сприятиме перебіганню побічних ендотермічних реакцій і, тим самим, знижуватиме вихід N_2O_5. Тому при створенні процесу важливим чинником є зменшення температури в реакторі за рахунок відведення тепла. Слід зазначити, що при окисненні N_2O_4 озоном в газовій (2.41) і рідкій (2.42) фазах виділяється менше тепла, чим при окисненні NO_2 (2.40). Отже, доцільно проводити процес за реакціями (2.41) і (2.42). З урахуванням випаровування оксидів нітрогену та дисоціації N_2O_4 енергетичні витрати можуть бути істотно знижені.

З рівнянь (2.40)–(2.42) видно, що стандартні зміни вільних енергій (енергій Гіббса) негативні і мають достатньо близькі значення, рівні −148÷(−143) кДж/моль, тобто рівноваги даних реакцій при 25°С практично

повністю зрушені в правий бік. На зниження виходу N_2O_5 помітний вплив робить його довільний розпад, а також взаємодія з озоном. Екзотермічна реакція (2.43) швидше за все є сумарною реакцією (2.44) і (2.45). Маловірогідний розпад N_2O_5 за рівнянням (2.46) внаслідок позитивної енергії Гіббса, рівної 214 кДж/моль. Найбільш достовірними механізмами розкладання N_2O_5 є реакції (2.47) і (2.51), (2.48) і (2.52), (2.53)–(2.55), в яких утворюються проміжні продукти N_2O_3, NO, NO_2 та NO_3.

Екзотермічна реакція взаємодії N_2O_5 з озоном (2.56) має негативне значення енергії Гіббса, рівне −52,1 кДж/моль, що свідчить про достатньо сильний зсув рівноваги в бік утворення NO_3 та O_2. У свою чергу NO_3 є нестійкою сполукою, яка розкладається за рівнянням (2.57) з виділенням тепла.

Не виключено й екзотермічний розпад озону, який перебігає за реакціями (2.58) і (2.59), що мають негативні енергії Гіббса, рівні −328 і −397 кДж/моль відповідно. Зниження температури зрушує рівновагу реакцій (2.56)–(2.59) вправо і, отже, знижує вихід N_2O_5. Звідки слідує, що процес необхідно вести так, щоб нітрозний газ, який виходить з реактора містив надлишок оксиду нітрогену (IV), а не озону. Це дозволить, з одного боку, підвищити ступінь використання коштовного озону, а, з іншого боку, запобігти зниженню виходу продукту.

При поглинанні N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою перебігають гетерогенні реакції:

$$N_2O_{5(г)} + H_2O_{(р)} = 2HNO_{3(р)} + 76{,}7\ кДж\ (–42{,}4\ кДж) \quad (2.60)$$

$$3N_2O_{4(г)} + 3H_2O_{(р)} + O_{3(г)} = 6HNO_{3(р)} + 359\ кДж\ (–231\ кДж) \quad (2.61)$$

$$N_2O_{5(г)} + nHNO_{3(р)} = N_2O_5 \cdot nHNO_{3(к)} + \Delta H^0_{298}\ (\Delta G^0_{298}) \quad (2.62)$$

Екзотермічні реакції (2.60) і (2.61) мають негативні енергії Гіббса і, отже, з пониженням температури їх рівноваги ще сильніше зміщуватимуться в правий бік. У літературі відсутні термодинамічні константи сольватних сполук $N_2O_5 \cdot nH_2O$, що не дає можливості визначити тепловий ефект реакції (2.62) та зміну її вільної енергії. Проте можна передбачити, що ця реакція супроводжується виділенням тепла, а енергія Гіббса при низьких температурах негативна, але близька до нуля, і пониження температури призведе до утворення сольватів.

Таким чином, показана можливість отримання N_2O_5 газорідинним окисненням оксиду нітрогену (IV) озоном з максимальним виходом продукту і абсорбцією N_2O_5, що утворюється, концентрованою нітратною кислотою за рахунок створення певних умов процесу на кожній стадії.

Структура нітратної кислоти і схильність її до самоіонізації з утворенням NO_2^+ та NO_3^- за рівнянням (2.53) при високих концентраціях вказують на те, що ці властивості можуть служити основою для розробки технології

отримання розчинів HNO_3–N_2O_5 методом термічного розкладання HNO_3 при температурі її кипіння під атмосферним тиском. У газовій фазі N_2O_5 утворюється за рівняннями:

$$2HNO_{3(г)} = N_2O_{5(г)} + H_2O_{(г)} - 42{,}6\ кДж\ (39{,}5\ кДж) \quad (2.63)$$

$$2HNO_{3(г)} = NO_{2(г)} + NO_{3(г)} + H_2O_{(г)} - 133\ кДж\ (87{,}4\ кДж) \quad (2.64)$$

$$2HNO_{3(г)} = N_2O_{5(г)} + H_2O_{(р)} + 1{,}47\ кДж\ (30{,}7\ кДж) \quad (2.65)$$

Разом з реакцією (2.53) в рідкій фазі перебігає також реакція:

$$2HNO_{3(р)} = N_2O_{5(т)} + H_2O_{(р)} - 19{,}4\ кДж\ (38{,}2\ кДж) \quad (2.66)$$

NO_2 і NO_3, що утворюються за реакцією (2.64) реагують за рівнянням (2.53), рівновага якої значно зміщена в лівий бік, оскільки енергія Гіббса позитивна і становить 47,9 кДж/моль. Проте слід зазначити, що розкладання нітратної кислоти за реакцією (2.64) найменш ймовірне, оскільки зміна вільної енергії позитивна і в 2,2–2,9 разів більша в порівнянні з іншими реакціями.

Ендотермічні реакції (2.63) і (2.66), що мають близькі позитивні значення енергії Гіббса, рівні 39,5 та 38,2 кДж/моль відповідно, вірогідні в рівній мірі, оскільки перша перебігає в газовій фазі, а друга — в рідині. Найбільш вірогідний розпад нітратної кислоти за реакцією (2.65), який має енергію Гіббса 30,7 кДж/моль, з утворенням газоподібного N_2O_5, що супроводжується конденсацією пари H_2O, яка дає незначний негативний тепловий ефект, тобто реакція йде з невеликим виділенням тепла.

Для успішної реалізації технологічного процесу отримання розчинів HNO_3–N_2O_5 необхідна ректифікація нітратної кислоти надазеотропної концентрації. При атмосферному тиску в процесі ректифікації масова концентрація HNO_3 знижуватиметься до 70%, а температура підвищуватиметься до 122°С. В результаті цього спостерігатиметься розпад нітратної кислоти і, отже, буде знижуватися ступінь її використання. Небажаний розпад HNO_3 може перебігати за рівняннями:

$$4HNO_{3(г)} = 4NO_{2(г)} + 2H_2O_{(г)} + O_{2(г)} - 192\ кДж\ (47{,}0\ кДж) \quad (2.67)$$

$$4HNO_{3(р)} = 2N_2O_{4(р)} + 2H_2O_{(р)} + O_{2(г)} - 86{,}1\ кДж\ (44{,}5\ кДж) \quad (2.68)$$

$$HNO_{3(г)} + NO_{2(г)} = HNO_{2(г)} + NO_{3(г)} - 93{,}6\ кДж\ (92{,}8\ кДж) \quad (2.69)$$

$$NO_{3(г)} = NO_{(г)} + O_{2(г)} - 19{,}3\ кДж\ (-28{,}1\ кДж) \quad (2.70)$$

$$HNO_{3(г)} + NO_{2(г)} = HNO_{2(г)} + NO_{(г)} + O_{2(г)} - 113\ кДж\ (64{,}7\ кДж) \quad (2.71)$$

$$HNO_{2(г)} + HNO_{3(г)} = 2NO_{2(г)} + H_2O_{(г)} - 39{,}9\ кДж\ (-5{,}5\ кДж) \quad (2.72)$$

Не виключений розпад HNO_3 в рідкій фазі за рівнянням (2.53) з подальшим перенесенням електрону за реакцією (2.67) і розпадом оксидів нітрогену за рівняннями (2.54) та (2.55). Відсутність термодинамічних констант для NO_2^+ не дозволяє визначити зміну вільних енергій і теплових ефектів реакцій (2.53) та (2.67) і, отже, направленість процесів.

Реакції розпаду нітратної кислоти в газовій (2.67) і рідкій (2.68) фазах, що супроводжуються утворенням NO_2 і N_2O_4, мають порівняно великі позитивні енергії Гіббса, що вказує на зсув рівноваг в лівий бік. Рівноваги реакцій взаємодії HNO_3 з NO_2, що утворюється, (2.69) і (2.71) ще сильніше зміщені вліво, оскільки їх енергії Гіббса позитивні і в 1,5–2,0 рази більше, ніж реакцій (2.67) і (2.68). Розпад нестійкого NO_3 за рівнянням (2.70) сприятиме зсуву вправо рівноваги реакції (2.69), а взаємодія нітритної і нітратної кислот (2.72) — реакції (2.71). Всі реакції, пов'язані з процесом розпаду нітратної кислоти, йдуть з поглинанням тепла, тому при підвищенні температури їх рівноваги зміщуватимуться в правий бік. При розробці технологічного процесу отримання розчинів HNO_3–N_2O_5 методом термічного розкладання нітратної кислоти і ректифікації продуктів, що утворюються, необхідно враховувати побічні реакції, у тому числі і розпаду N_2O_5, що ведуть до зниження виходу готового продукту і ступеня корисного використання вихідної сировини.

Таким чином, на підставі термодинамічних розрахунків, встановлена вірогідність отримання N_2O_5 з нітратної кислоти і утворення оксиду нітрогену (IV) за рахунок побічних реакцій, що знижують вихід продукту і ступінь використання HNO_3.

2.4. Хімічні рівноваги в реакціях отримання розчинів HNO_3–N_2O_5

Термодинамічними розрахунками реакцій, що перебігають з утворенням N_2O_5, а також побічних продуктів показана можливість і направленість процесів за стандартних умов. З розрахунків видно, що вони не йдуть до повного зникнення вихідних речовин і зупиняються, досягши певного стану хімічної рівноваги. З практичної точки зору важливо знати, на скільки зрушена рівновага і за яких умов, оскільки це дозволяє визначити максимально досяжний вихід кінцевих продуктів. Для вирішення цього завдання необхідно знайти параметри, від яких залежить зміна рівноваги в необхідному напрямі.

Рівноважний стан системи характеризується константою рівноваги, яка визначає відношення парціального тиску або концентрацій продуктів і вихідних речовин. Між константою рівноваги і зміною вільної енергії хімічної реакції існує безпосередній зв'язок:

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_p \tag{2.73}$$

де ΔG^o — зміна вільної енергії, Дж/моль;
R — універсальна газова стала (8,314 Дж/(моль·град));
T — температура, К;
K_p — константа рівноваги, (моль/л)$^{\Delta n}$;
Δn — зміна числа моль при реакції.

Залежність константи рівноваги реакції від температури описується рівнянням Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2}, \tag{2.74}$$

де ΔH — тепловий ефект реакції, Дж/моль.

Якщо прийняти, що тепловий ефект хімічної реакції не залежить від температури, то отримаємо рівняння:

$$\ln \frac{K_{p(t)}}{K_{p(298)}} = \frac{\Delta H^\circ_{298}}{R \cdot (1/298{,}2 - 1/T)} \tag{2.75}$$

Якщо відомі залежність теплового ефекту від температури і дійсні молекулярні теплоємності при постійному тиску, то, представивши C_p у вигляді степеневих рядів по T, можемо написати:

$$C_P = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + \frac{c'}{T^2} \tag{2.76}$$

Тепловий ефект хімічної реакції як функція температури, згідно рівняння Кірхгофа, може бути записаний у вигляді:

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta d \cdot T + 1/2 \cdot \Delta b \cdot T^2 + 1/3 \cdot \Delta c \cdot T^3 - \frac{\Delta c'}{T} \tag{2.77}$$

У цьому рівнянні ΔH_0 є сталою інтегрування, а Δa, Δc, і Δd — алгебраїчна сума коефіцієнтів в рівняннях, що виражають залежності теплоємностей кожного компоненту реакції. Підставляючи в рівняння Вант-Гоффа (2.74) значення ΔH з рівняння (2.77) і інтегруючи, отримуємо:

$$\ln K_P = \frac{\Delta H_0}{R \cdot T} + \Delta a \cdot \ln \frac{T}{R} + \Delta b \cdot \frac{T}{2 \cdot R} + \Delta c' \cdot \frac{T^2}{6 \cdot R} - \frac{\Delta c'}{2 \cdot R} + I \qquad (2.78)$$

Для того, щоб знайти значення сталої інтегрування *I*, необхідно визначити константу рівноваги хоча б при одній температурі. Як правило, константу рівноваги розраховують за стандартних умов, тобто при атмосферному тиску і 298 К, за рівнянням (2.73) і підставляють в рівняння (2.78).

2.4.1. Розрахунки рівноважної реакції окиснення оксиду нітрогену (IV) озоном і поглинання N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою

Розраховані за рівнянням (2.73) константи рівноваги реакцій (2.40)-(2.42), за стандартних умов відповідно рівні $6{,}3 \cdot 10^{25}$, $(1{,}1–1{,}0) \cdot 10^{25}$. Оскільки реакція (2.40) перебігає із зменшенням об'єму, то підвищення тиску приводитиме до зсуву рівноваги у бік утворення N_2O_5. Проте існуючі промислові озонатори працюють під атмосферним тиском і, крім того, реакції (2.41) і (2.42) перебігають без зміни об'єму, що указує на доцільність здійснення процесу без підвищення тиску.

Температура кристалізації N_2O_5 становить 32,5°С, а температура кипіння — 45–50°С, отже, температурний інтервал процесу повинен знаходитися у вказаних межах. Константи рівноваги цих реакцій при температурі 45°С можуть бути розраховані достатньо точно за рівняннями (2.75). По-перше, зміна температури незначна по відношенню до стандартних умов, що практично не впливає на теплоємності, і, отже, теплові ефекти реакцій. По-друге, відсутні температурні залежності теплоємностей N_2O_5 і озону, що не дозволяє розрахувати зміну теплових ефектів реакцій від температури за рівнянням (2.77).

Константи рівноважних реакцій (2.40)–(2.42) при 45°С відповідно дорівнюють $3{,}1 \cdot 10^{23}$; $(2{,}6–2{,}5) \cdot 10^{23}$. Не дивлячись на зменшення констант рівноваг в порівнянні із стандартними умовами майже на 2 порядки, все ж вони мають великі значення, вказуючі на практично повний зсув рівноваг в правий бік.

Константи рівноваги реакцій розпаду N_2O_5 (2.43) і (2.44) при 25°С рівні $3{,}3 \cdot 10^3$ і $6{,}1 \cdot 10^2$, а при 45°С — $2{,}9 \cdot 10^3$ і $2{,}3 \cdot 10^3$. Константа рівноваги реакції (2.43) з підвищенням температури знижується, що, ймовірно, пов'язано з дисоціацією утворюваного N_2O_4.

Рівновага реакції розпаду N_2O_5 (2.46) практично зміщена вліво, оскільки константа рівноваги при 25 і 45°С відповідно дорівнює $1{,}5 \cdot 10^{-38}$ та $3{,}2 \cdot 10^{-35}$.

Розглядаючи найбільш вірогідні механізми розкладання N_2O_5, слід зазначити, що константи рівноваги реакцій (2.47) і (2.51) при 45°С становлять $7{,}6\cdot10^{-4}$ і $1{,}1\cdot10^{10}$. І якщо реакція (2.47) зміщена вліво, то супутня до неї реакція (2.51) зміщена вправо. Тому взаємодія N_2O_3, що утворюється, з N_2O_5 приводитиме до зсуву рівноваги реакції (2.47) у бік утворення N_2O_3 і O_2.

Константа рівноваги реакції (2.48) при 45°С дорівнює $5{,}8\cdot10^{-3}$, тобто рівновага зміщена в лівий бік. Проте, NO, що утворюється, реагує з N_2O_5 за реакцією (2.52), константа рівноваги якої при 45°С становить $1{,}2\cdot10^{9}$, що свідчить про зсув рівноваги вправо. Саме цей факт і сприятиме розкладанню N_2O_5 за рівнянням (2.48).

Реакція розкладання N_2O_5, що перебігає за рівнянням (2.53), зміщена вліво, оскільки її константа рівноваги при 45°С дорівнює $4{,}4\cdot10^{-8}$. Але супутні реакції (2.54) і (2.55), що мають константи рівноваги за цих умов $1{,}3\cdot10^{5}$ та $2{,}1\cdot10^{10}$, сприятимуть розпаду N_2O_5.

Кількість N_2O_5, що розклався, можна розрахувати виходячи з реакції (2.44), константа рівноваги якої описується рівнянням:

$$K_P = \frac{p_{NO_2}^2 \cdot p_{O_2}^{0,5}}{p_{N_2O_5}} \qquad (2.79)$$

Позначимо число молей N_2O_5, що розклався, через x. При рівновазі газова фаза матиме такий склад:

$1–x$ — рівноважне число моль N_2O_5;

$2x$ — рівноважне число моль NO_2;

$0{,}5x$ — рівноважне число моль O_2;

$1+1{,}5x$ — загальне число моль в суміші.

Парціальний тиск кожного компоненту дорівнює його мольній частці, помноженій на загальний тиск, який дорівнює 1, оскільки мольна частка компоненту дорівнює числу його молей, поділеною на загальне число моль, то константа рівноваги реакції розкладання N_2O_5 дорівнює:

$$2{,}3\cdot10^{3} = \frac{\left(\frac{2x}{1+1{,}5x}\right)^2 \cdot \left(\frac{0{,}5x}{1+1{,}5x}\right)^{0,5}}{\frac{1-x}{1+1{,}5x}} \qquad (2.80)$$

Звідки знаходимо число молей N_2O_5, що розклався, яке становить 0,9997, тобто досягши рівноваги N_2O_5 практично повністю розкладається. При температурі 0°С константа рівноваги дорівнює 85,9 і число молей N_2O_5,

що розклався, становить 0,992. Отже, зниження температури незначно впливає на зсув рівноваги і ступінь розпаду N_2O_5.

Істотний вплив на розпад N_2O_5 виявляє присутність озону в системі. Константа рівноваги реакції їх взаємодії (2.56) становить при 25 і 45°С відповідно $1{,}2\cdot10^{9}$ і $8{,}5\cdot10^{8}$, що свідчить про зсув рівноваги в правий бік. Крім того, рівновага реакції розпаду озону (2.58) практично повністю зміщена вправо, оскільки константа рівноваги при 25 і 45°С дорівнює $1{,}5\cdot10^{57}$ та $1{,}0\cdot10^{54}$ відповідно. Звідси випливає, що процес окиснення оксиду нітрогену (IV) озоном необхідно проводити при співвідношенні реагентів, близькому до стехіометричного, і навіть при невеликому надлишку NO_2 та N_2O_4, які у свою чергу зміщуватимуть вліво рівноваги реакцій розпаду N_2O_5 (2.43) і (2.44).

Константа рівноваги реакції взаємодії N_2O_5 з водою (2.60), яка перебігає при його поглинанні концентрованою нітратною кислотою, при 25 і 0°С становить відповідно $2{,}5\cdot10^{7}$ і $4{,}3\cdot10^{8}$, тобто рівновага сильно зсунута у бік утворення HNO_3. Практично повністю зміщена в правий бік рівновага реакції (2.61), оскільки константа рівноваги при 25 і 0°С дорівнює $1{,}8\cdot10^{40}$ і $9{,}4\cdot10^{45}$.

2.4.2. Хімічні рівноваги в реакціях термічного розкладання нітратної кислоти

Виходячи з механізму розкладання нітратної кислоти, пентаоксид динітрогену утворюється за реакціями (2.63)–(2.65). Константи рівноваги цих реакцій при стандартних умовах відповідно рівні $1{,}3\cdot10^{-7}$; $5{,}6\cdot10^{-10}$; $4{,}5\cdot10^{-6}$; $2{,}1\cdot10^{-7}$, що характеризує зсув рівноваг в лівий бік. Всі реакції, за винятком (2.64), протікають без зміни об'єму. Оскільки реакція (2.64) найбільш вірогідна, то процес термічного розкладання HNO_3 доцільно проводити при атмосферному тиску і температурі кипіння концентрованої нітратної кислоти 85°С. Константи рівноваги реакцій розкладання HNO_3 при вказаній температурі становлять $2{,}3\cdot10^{-6}$; $4{,}6\cdot10^{-12}$; $4{,}0\cdot10^{-6}$ і $7{,}6\cdot10^{-7}$. Константа рівноваги екзотермічної реакції (2.65), що супроводжується конденсацією водяної пари, з підвищенням температури незначно знижується. Тоді як константи рівноваг інших реакцій, що перебігають з поглинанням тепла, при збільшенні температури зростають.

Для визначення кількості нітратної кислоти, що розклалася, і N_2O_5, що утворився, використовуємо реакцію (2.63), константа рівноваги якої має вигляд:

$$K_P = \frac{p_{N_2O_5} \cdot p_{H_2O}}{p^2_{HNO_3}} \qquad (2.81)$$

З узятого 1 моль HNO_3 розкладається x моль. Пр досягненні рівноваги в газовій фазі міститиметься:

(1–x) моль HNO_3; 0,5x моль N_2O_5 і 0,5x моль H_2O.

Загальне число молей дорівнює 1. За атмосферного тиску константа рівноваги розкладання HNO_3 дорівнює:

$$2{,}3 \cdot 10^{-6} = \frac{0{,}5 \cdot x \cdot 0{,}5 \cdot x}{(1-x)^2} \qquad (2.82)$$

Число моль нітратної кислоти, що розклалася, становить $3{,}03 \cdot 10^{-3}$, а N_2O_5, що утворився, $1{,}52 \cdot 10^{-3}$ моль. Оскільки з 1 моль HNO_3 розклалося $3{,}03 \cdot 10^{-3}$ моль, то можна відзначити, що ступінь розкладання при досягненні рівноваги дорівнює приблизно 0,3%, а об'ємна концентрація N_2O_5 в газовій суміші складає 0,15%. Збільшення концентрації N_2O_5 можна отримати за рахунок ректифікації продуктів, що утворюються, при ефективних технологічних та гідродинамічних параметрах процесу.

Разом з реакціями, що приводять до утворення N_2O_5, мають місце побічні реакції розкладання HNO_3 і N_2O_5. Розкладання N_2O_5 відбуватиметься в зміцнюючій частині колони ректифікації. За температури кипіння безводної нітратної кислоти константа рівноваги реакції розкладання N_2O_5 в газовій фазі зростає на порядок і становить $2{,}2 \cdot 10^4$. З метою зниження ступеня розкладання N_2O_5 необхідне створення певних умов, що запобігають досягненню рівноваги, а також зменшенню температури.

У вичерпній частині колони ректифікації розкладатиметься нітратна кислота за реакціями (2.67)–(2.72). За стандартних умов константи рівноваги реакцій розкладання HNO_3 в газовій (2.67) і рідкій (2.68) фазах відповідно дорівнюють $6{,}2 \cdot 10^{-9}$ і $1{,}7 \cdot 10^{-8}$. В процесі ректифікації нітратної кислоти її концентрація знижуватиметься до азеотропного складу, а температура підвищуватися до 122°С. Константи рівноваги цих реакцій становитимуть при даній температурі 1,0 і $8{,}4 \cdot 10^{-5}$, тобто розкладання нітратної кислоти минає переважно в газовій фазі.

Аналізуючи механізм розкладання HNO_3 за реакціями (2.69)–(2.72), видно, що константа рівноваги реакції взаємодії HNO_3 і NO_2 при 122°С становить $6{,}6 \cdot 10^{-13}$. Зсуву рівноваги в право цієї реакції сприяє розпад NO_3 за реакцією (2.70), константа рівноваги якої дорівнює $5{,}4 \cdot 10^5$, і реакція взаємо-

дії нітратної і нітритної кислот (2.72), константа рівноваги якої становить $4{,}6\cdot10^{2}$. Константа рівноваги реакції взаємодії HNO_3 і NO_2, що перебігає за рівнянням (2.71), дорівнює $3{,}6\cdot10^{-7}$. На зсув рівноваги цієї реакції впливатиме реакція (2.72) і взаємодія NO і O_2 за рівнянням (2.50), константа рівноваги якої за цих умов становить $3{,}7\cdot10^{7}$.

Кількість нітратної кислоти, що розклалася, знаходимо з рівняння константи рівноваги, яке має вид:

$$K_P = \frac{p_{NO_2}^4 \cdot p_{H_2O}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{HNO_3}^4} \quad . \tag{2.83}$$

Якщо узяти 1 моль HNO_3, з якого розклалося x моль, то рівноважні числа молей компонентів газової фази будуть відповідно дорівнювати:

(1–x) моль HNO_3; x моль NO_2; 0,5x моль H_2O і 0,25x моль O_2.

Загальне число моль становить (1+0,75x). При загальному тиску, рівному 1, константа рівноваги описується рівнянням:

$$1 = \frac{\left(\frac{x}{1+0{,}75\cdot x}\right)^4 \cdot \left(\frac{0{,}5\cdot x}{1+0{,}75\cdot x}\right)^2 \cdot \frac{0{,}25\cdot x}{(1+0{,}75\cdot x)}}{\left(\frac{1-x}{1+075\cdot x}\right)^4}, \tag{2.84}$$

з якого знаходимо число молей HNO_3, що розклалося, рівне 0,774, тобто ступінь розкладання становить 77,4%. У рівноважному стані газова фаза міститиме 14,3% HNO_3; 48,9% NO_2; 24,5% H_2O і 12,3% O_2. Створення ефективних умов у вичерпній частині колони ректифікації дозволить запобігти досягненню рівноваги побічних реакцій розкладання нітратної кислоти і тим самим понизити її витрату на небажані процеси.

Таким чином, теоретично визначені умови розкладання HNO_3 з утворенням N_2O_5 і перебігу побічних реакцій, що знижують ступінь використання вихідної сировини, і показано, що при встановленні хімічної рівноваги ступінь розкладання HNO_3 по реакціях, що призводять до отримання N_2O_5, становить 0,3%, а до утворення NO_2 — 77,4%. Встановлено, що для підвищення виходу продукту і ступеня використання HNO_3 необхідне забезпечення оптимальних технологічних і гідродинамічних параметрів процесу термічного розкладання концентрованої нітратної кислоти і ректифікації продуктів, що утворюються.

2.5. Кінетика хімічних реакцій отримання розчинів HNO_3–N_2O_5

Для розробки методів інтенсифікації процесів отримання нітруючих сумішей в промислових умовах і розрахунку технологічного устаткування, необхідне знання закономірностей, що визначають перебіг хімічних реакцій в часі. Хімічна кінетика має також велике наукове значення, оскільки дозволяє з'ясувати механізм реакцій, що перебігають в складній системі нітратна кислота – оксиди нітрогену, і визначити можливість максимального утворення необхідного продукту та запобігти отриманню небажаних речовин або, принаймні, знизити їх вихід.

2.5.1. Кінетика і механізм реакцій окиснення оксиду нітрогену (IV) озоном та поглинання N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою

Згідно формальної кінетики швидкість реакції взаємодії оксиду нітрогену (IV) з озоном (2.40)–(2.42) визначається виразами:

$$-\frac{dC_{O_3}}{d\tau} = k_{2.40} \cdot C_{NO_2}^2 \cdot C_{O_3}, \tag{2.85}$$

$$-\frac{dC_{O_3}}{d\tau} = k_{2.41} \cdot C_{N_2O_4} \cdot C_{O_3}, \tag{2.86}$$

де C — концентрація компоненту, моль/л;

τ — час, с;

k — константа швидкості реакції.

З рівняння (2.85) випливає, що окиснення NO_2 озоном є реакцією третього порядку. Проте на підставі виду стехіометричного рівняння реакції не можна робити висновок про дійсний механізм реакції. Найчастіше реакції бувають нульового, першого або другого порядку. Реакції третього порядку дуже рідкісні. У роботі (*Vandoni & Viala*, 1945) показано, що реакція між NO_2 і O_3 підпорядковується кінетичному рівнянню

$$-\frac{dC_{O_3}}{d\tau} = k_{2.40} \cdot C_{NO_2} \cdot C_{O_3}, \tag{2.87}$$

і є реакцією другого порядку. При 21°С константа швидкості дорівнює $3{,}66 \cdot 10^7$ см^3/(моль·с). На підставі отриманої залежності константи швидкості від температури в інтервалі 13–29°С розрахована енергія активації, яка

дорівнює 294±2,5 кДж/моль. Виходячи з проведених досліджень, запропонований такий механізм:

$$NO_2 + O_3 = NO_3 + O_2 \quad (2.88)$$

$$NO_2 + NO_3 + M = N_2O_5 + M, \quad (2.89)$$

де M — будь-яка молекула або стінки судини.

Перша частина представленого механізму (2.88) відповідає рівнянню швидкості другого порядку. В той час, коли одна молекула NO_2 реагує з молекулою O_3, друга молекула NO_2 взаємодіє з NO_3, що виділився. Швидкість досягнення рівноваги другої реакції (2.89), як відомо, значно швидше за швидкість визначальної стадії (2.88) такої реакційної системи. Отже, для розрахунку швидкості взаємодії NO_2 та O_3 достатньо цього механізму процесу. Реакція розкладання пентаоксиду динітрогену, згідно з рівняннями (2.43) і (2.44), є реакцією першого порядку і підпорядковується кінетичному рівнянню:

$$-\frac{dC_{O_2}}{d\tau} = k_{2.44} \cdot C_{N_2O_5} \cdot \quad (2.90)$$

Передбачається, що сума всіх способів руйнування присутнього в дуже малій концентрації нестійкого радикалу $NO_3^{\bullet}$ сприяє його утворенню різними способами, а концентрація NO_3 не змінюється в часі (1.151–1.155).

Отже, можна вважати, що ця реакція є реакцією першого порядку. При 53°С константа швидкості становить $1{,}32 \cdot 10^{-4}$, а енергія активації за даними різних дослідників — 101,3–106,8 кДж/моль. Залежність константи швидкості від температури може бути отримана за допомогою рівняння Арреніуса:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (2.91)$$

де k — константа швидкості реакції;
T — температура, К;
E — енергія активації, кДж/моль;
R — універсальна газова стала (8,314 Дж/(моль·град)).

Після інтегрування рівняння (2.91) воно набуває вигляду:

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + const\,, \tag{2.92}$$

а в експоненціальній формі:

$$k = A \cdot exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \tag{2.93}$$

Знаючи величину константи швидкості при 35°С і прийнявши середнє значення енергії активації, рівним 104,1 кДж/моль, визначаємо передекспоненціальний множник A, який становить $5{,}85 \cdot 10^{13}$. Тоді константа швидкості реакції розкладання N_2O_5 дорівнює:

$$k_{2.44} = 5{,}85 \cdot 10^{13} \cdot exp\left(-\frac{12515}{T}\right). \tag{2.94}$$

У присутності надлишку озону швидкість термічного розкладання N_2O_5 значно менша (*Ильюхин, Дашук, Поведайло & др.,* 1976), ніж у присутності оксиду нітрогену (IV). Незначні сліди продуктів розкладання чинять суттєвий вплив на швидкість автокаталітичного розпаду N_2O_5. Ймовірно, що швидкість взаємодії N_2O_5 з озоном (2.56) з подальшим розкладанням NO_3 за реакцією (2.57) має вираження:

$$-\frac{dC_{O_3}}{d\tau} = k_{2.56} \cdot C_{N_2O_5} \cdot C_{O_3}\,, \tag{2.95}$$

і є реакцією другого порядку.

Проте якщо прийняти, що N_2O_5 розкладається за рівнянням (2.44), а NO_2, що утворюється, переокиснюється озоном за реакцією (2.40), то реакція розкладання N_2O_5 є реакцією першого порядку і підпорядковується кінетичному рівнянню:

$$-\frac{dC_{O_3}}{d\tau} = k_{2.56} \cdot C_{N_2O_5}\,. \tag{2.96}$$

Швидкість спільного розпаду пентаоксиду динітрогену у присутності озону може бути представлена таким рівнянням:

$$-\frac{dC_{O_3}}{d\tau} = k_{2.56} \cdot C_{N_2O_5} - k_{2.40} \cdot C_{NO_2} \cdot C_{O_3}\,. \tag{2.97}$$

В процесі абсорбції N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою відбувається закріплення HNO_3 за реакцією (2.60), яка є реакцією другого порядку і підпорядковується кінетичному рівнянню:

$$-\frac{dC_{N_2O_5}}{d\tau} = k_{2.60} \cdot C_{N_2O_5} \cdot C_{H_2O}, \qquad (2.98)$$

що підтверджене в роботі (*Lloyd & Wyatt*, 1955), автором якої встановлена константа швидкості при 25°С, рівна $1{,}3 \cdot 10^{-20}$ см^3/(моль·с). Залежність константи швидкості від температури не вивчалась і, отже, відсутні відомості про енергію активації реакції взаємодії N_2O_5 з H_2O. Оскільки тепловий ефект реакції є різницею між енергіями активації прямої та зворотної реакції, то знаючи значення енергії активації розкладання концентрованої HNO_3, можна визначити енергію активації взаємодії N_2O_5 і H_2O. Тепловий ефект реакції становить −76,7 кДж/моль, а енергія активації реакції розпаду HNO_3, згідно з літературними даними (*Карапетьянц & Карапетьянц*, 1968), дорівнює близько 120 кДж/моль. Отже, енергія активації прямої реакції дорівнює близько 43,3 кДж/моль і залежність константи швидкості від температури набуває вигляду:

$$k_{2.60} = 5{,}06 \cdot 10^{-13} \cdot exp\left(-\frac{5208}{T}\right) \qquad (2.99)$$

На підставі наявних в літературі кінетичних залежностей можна орієнтовно розрахувати час і глибину спливаючих реакцій окиснення оксиду нітрогену (IV) озоно-кисневою сумішшю і поглинання N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою. Розрахунки показують, що ступінь перетворення реагуючих речовин в кінцеві продукти на стадії взаємодії NO_2 і O_3 через 0,1 с досягає 88,7–95% при зміні температури від 20 до 45°С, а через 1,0 с — 98,6–99,5%. Цей чинник необхідно враховувати при розробці конструкції реактора та визначенні його розмірів.

Виходячи з масового складу готового продукту, що містить близько 28% N_2O_5 і до 2% N_2O_4, допускається ступінь розкладання N_2O_5 на рівні близько 10%. Оскільки доцільне проведення процесу окиснення оксиду нітрогену (IV) озоном при невеликому надлишку NO_2 і N_2O_4, то можна прийняти ступінь розкладання N_2O_5, рівним 5%, який при 45°С досягається за 107 с, а при 20°С — за 310 с. При зниженні часу перебування газового потоку на відстані від реактора до холодильника ступінь розкладання зменшуватиметься. У зв'язку з цим необхідно розташовувати холодильник нітрозного газу поряд з реактором, в якому температура повинна підтримуватися в межах 25–30°С.

Швидкість реакції взаємодії N_2O_5 і H_2O дуже мала при невеликих концентраціях води. Абсорбцію N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою необхідно проводити при температурі, близькій до 0°С. Константа швидкості за цих умов становить $2{,}6 \cdot 10^{-21}$ см^3/(молекул·с) або 1,58 л/(моль·с). Ступінь перетворення N_2O_5 і H_2O в HNO_3 протягом 8 хв. досягає 80%, 44 хв. — 90%, 496 хв. — 99%. Проте, ця реакція не є лімітуючою стадією процесу поглинання N_2O_5 концентрованою HNO_3. Істотнішу роль в даному випадку гратиме розчинність N_2O_5 в HNO_3 і фазова рівновага рідина – газ в цій системі.

Таким чином, на підставі кінетичних закономірностей окиснення оксиду нітрогену (IV) озоном і абсорбції N_2O_5, що утворився, концентрованою нітратною кислотою, встановлений механізм спливаючих реакцій і визначені залежності константи їх швидкостей від умов процесів.

2.5.2. Кінетика і механізм термічного розкладання нітратної кислоти

Процес розкладання нітратної кислоти (2.67) описується рівнянням реакції другого порядку:

$$-\frac{dC_{HNO_3}}{d\tau} = k_{2.67} \cdot C^2_{HNO_3}. \qquad (2.100)$$

Механізм розпаду HNO_3 є складним і визначається умовами, в яких перебігає реакція. Кінцевими продуктами є NO_2, H_2O та O_2. Залежно від компоненту, за концентрацією якого судять про швидкість реакції, кінетичні рівняння можуть бути виражені таким чином:

$$\frac{dC_{NO_2}}{d\tau} = k_{2.67} \cdot C^2_{HNO_3}, \qquad (2.101)$$

$$\frac{dC_{O_2}}{d\tau} = k_{2.67} \cdot C^2_{HNO_3}. \qquad (2.102)$$

Залежність константи швидкості від температури за даними (*Карапетьянц & Карапетьянц*, 1968) має вигляд:

$$k_{2.67} = 10^{10} \cdot exp\left(-\frac{17610}{T}\right). \qquad (2.103)$$

Істотний вплив на зменшення швидкості розкладання HNO_3, як відзначають автори, надає вода, що утворюється, вона зв'язує нітратну кислоту в міцні гідрати. Найбільш вірогідний для розкладання HNO_3 механізм, що включає рівноважні реакції (2.53) і (2.52) з подальшим або мономолекулярним гомолітичним розривом зв'язку N–O в N_2O_5 за рівнянням (2.44), або перенесенням електрону за реакцією (2.67). При знаходженні залежності швидкості розкладання від глибини реакції необхідно враховувати зворотний бік синтезу кислоти та її іонізацію, що приводить до складної залежності.

При розробці технології отримання розчинів HNO_3–N_2O_5 методом термічного розкладання нітратної кислоти, дуже важливим моментом є створення умов, що забезпечують утворення N_2O_5 за реакціями (2.53) і (2.52), але в той же час запобігають інтенсивному розпаду N_2O_5. Кінетичні дані свідчать про те, що інтенсифікація розкладання HNO_3 може бути досягнута при її високих концентраціях, близьких до 100%. Для цього необхідне безперервне видалення води, що утворюється в реакційній зоні, а зменшення швидкості розкладання N_2O_5 можна досягти при зниженні температури процесу в зоні ректифікації продуктів, що утворюються.

Таким чином, на підставі кінетики і механізму розкладання нітратної кислоти встановлена можливість отримання розчинів HNO_3–N_2O_5 і визначені умови інтенсифікації технологічного процесу.

2.6. Механізм реакцій взаємодії нитратів алюмінію та кальцію з компонентами системи HNO_3–N_2O_4–H_2O

Фтористий водень має специфічну особливість до комплексоутворення. Він енергійно взаємодіє не тільки з основними, а й з багатьма кислотними оксидами, кисневими кислотами та їх солями, утворюючи комплексні сполуки. Дисоціація чистого HF незначна, а при наявності води вона різко посилюється внаслідок утворення міцного іона гідроксонію. Аналогічну роль відіграє нітратна кислота. В цьому випадку дисоціація HF посилюється за рахунок сольватації іона водню молекулами HNO_3. В системі HNO_3–N_2O_4–H_2O–HF–H_3PO_4 встановлюється рівновага за схемою:

$$2HF + H_2O = H_3O^+ + HF_2^-, \qquad (2.104)$$

$$2HF + HNO_3 = H_2NO_3^+ + HF_2^-, \qquad (2.105)$$

$$2HF + H_2NO_3^+ = NO_2^+ + H_3O^+ + HF_2^-. \qquad (2.106)$$

При взаємодії з ортофосфатною кислотою фтористий водень утворює монофторофосфатну кислоту за рівнянням:

$$HF + H_3PO_4 = H_2PO_3F + H_2O\,. \qquad (2.107)$$

Крім того, відомо (*Пилипенко,* 1963), (*Некрасов,* 1968), що фтористий водень і ортофосфатна кислота утворюють комплексні сполуки типу $MeF_n(H_2O)_n$, де лігандами є гідроксогрупи $(F_nOH_2)_n$. У таких ацидокомплексів існує електростатична взаємодія позитивно зарядженого центрального атома з негативно зарядженими гідроксоіонами.

Слід також зазначити, що HF, HNO_3 і H_3PO_4 утворюють міцні гідрати, а оксиди нітрогену та нітратна кислота з'єднання типу сольватів.

Схильність фторидів до утворення гідратносольватних з'єднань, які повільно розчиняються, свідчить про те, що характер зв'язків в них є ковалентним, і немає безпосередньої залежності між полярністю зв'язку і ступенем електролітичної дисоціації. Іон фтору дуже сильно електростатично взаємодіє з іншими іонами, оскільки його радіус дорівнює 1,33 Å, що значно менше в порівнянні з іншими іонами галогенідів. Комплекси з іонами фтору в якості центрального атома зустрічаються рідко і мають малу стійкістю, а комплекси, що містять фтор в якості адденда, більш поширені. На термодинамічну стійкість комплексних іонів сильно впливає гідратація. Внаслідок малого радіусу іона фтору, його енергія гідратації значно вище, ніж інших однозарядних аніонів. Фтор є універсальним аддендом. Він утворює фторокомплекси майже з усіма елементами періодичної системи Д.І. Менделєєва.

Алюміній утворює стійкі у водних розчинах комплекси, в яких переважає електростатичний характер зв'язку. Моно- і дифторофосфатні кислоти та їх солі є також стійкими комплексами, але зв'язки ковалентні. Багато металів малорозчинні та слабодисоційовані фториди або аквафторокомплекси. Найменшу розчинність мають фториди вісмуту, лантану, торію та лужноземельних металів (*Рысс,* 1956), (*Саймонс,* 1953). Утворення аквафторокомплексів притаманне для іонів берилію, алюмінію, тривалентного заліза та інших три- і чотиривалентних елементів. Стійкість сумішей із загальним аніоном визначається зарядом і радіусом катіона.

На підставі вищевикладеного можна відзначити, що найбільш ефективними і доступними хімічними сполуками для повного вилучення фтористого водню з водних розчинів нітратної кислоти й оксидів нітрогену, що містять ортофосфатну кислоту, є нітрати алюмінію та кальцію.

Взаємодія нітратнокислого алюмінію з фтористим воднем протікає за рівнянням:

$$Al(NO_3)_3 + 3HF = AlF_3 + 3HNO_3. \qquad (2.108)$$

Для безводного $Al(NO_3)_3$ відсутні стандартні значення зміни теплоти утворення, вільної енергії та ентропії, що не дає можливості визначити теп-

ловий ефект реакції (2.108) і її константу рівноваги. Нітратнокислий алюміній існує у вигляді дев'ятиводного кристалогідрату, у якого зміна теплоти утворення дорівнює 3769 кДж/моль. Реакція

$$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + 3HF = AlF_3 + 3HNO_3 + 9H_2O + 26 \text{ кДж} \quad (2.109)$$

протікає з виділенням тепла. У водних середовищах при невисоких концентраціях фтористого водню утворюються комплекси фторалюмінатів (*Синельникова, Подергин & Речкин*, 1965), (*Яцимирский*, 1951). В роботі (*Клейнер*, 1950) показано, що при 15°С рівновага реакції (2.108) встановлюється протягом доби. Міцні фторалюмінати утворюються при мольному співвідношенні реагентів більше 2 (*Тананаев & Нахамкина*, 1951). Підтвердженням утворення фторалюмінатів служить підвищення розчинності фторидів в солях алюмінію.

При введенні в систему HNO_3–N_2O_4–H_2O–HF–H_3PO_4 кристалогідратного нітратнокислого алюмінію частина вивільненої води буде зв'язуватися в гідрати нітратної та ортофосфатної кислот з виділенням тепла та, отже, зниження температури буде зміщувати рівновагу реакції (2.109) вправо.

Поряд з реакцією (2.109) буде відбуватися взаємодія нітратнокислого алюмінію з присутньою в системі H_3PO за рівнянням:

$$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + H_3PO_4 = AlPO_4 + 3HNO_3 + 9H_2O - 178 \text{ кДж}. \quad (2.110)$$

Рівновага ендотермічної реакції (2.110) з пониженням температури зсуватиметься вліво, що є сприятливим фактором з точки зору зменшення співвідношення введеної солі до фтористого водню.

Взаємодія нітрату кальцію з фтористим воднем відбувається відповідно до рівняння (в дужках вказано значення зміни стандартної вільної енергії):

$$Ca(NO_3)_2 + 2HF = CaF_2 + 2HNO_3 - 390 \text{ кДж } (-38 \text{ кДж}). \quad (2.111)$$

Ендотермічна реакція (2.111) має від'ємне значення зміни стандартної вільної енергії, яке дорівнює −38 кДж/моль, що свідчить про зсунення рівноваги вправо. Підвищення температури буде приводити до зсуву рівноваги вправо. Константи рівноваги при 25, 30 та 40°С відповідно дорівнюють $3{,}58 \cdot 10^6$, $4{,}72 \cdot 10^7$ та $6{,}45 \cdot 10^9$, а селективність утворення CaF_2 при досягненні рівноваги становить 99,35, 99,72 та 99,95%. Фторид кальцію є дрібнодисперсною речовиною, яка погано відстоюється. Для повного вилучення фтористого водню необхідно, перш за все, не тільки підвищення температури процесу, а й проведення його при певному надлишку вихідної солі. Крім то-

го, утворену суспензію слід фільтрувати на елементах з малим діаметром пор.

Оскільки $Ca(NO_3)_2$ виробляється у вигляді чотириводного кристалогідрату, то при введенні солі в розчин $HNO_3–N_2O_4–H_2O–HF–H_3PO_4$ не виключено протікання реакції за рівнянням:

$$Ca(NO_3)_2·4H_2O + 2HF = CaF_2 + 2HNO_3 + 4H_2O - 445 \text{ кДж } (-26 \text{ кДж}) \quad (2.112)$$

Реакція (2.112) протікає з поглинанням тепла і її рівновагу зміщено в правий бік, так як зміна вільної енергії, що дорівнює −26 кДж/моль, має негативне значення. Константи рівноваги при 25, 30 та 40°С відповідно дорівнюють $3{,}04·10^4$, $5{,}82·10^5$ і $1{,}61·10^8$, тобто з ростом температури рівновага зсувається вправо.

Присутня в системі H_3PO_4 буде також реагувати з нітратом кальцію за рівнянням:

$$Ca(NO_3)_2 + 2H_3PO_4 = Ca(HPO_4)_2 + 2HNO_3 + 32 \text{ кДж } (-18 \text{ кДж}), \quad (2.113)$$

$$Ca(NO_3)_2 + H_3PO_4 = CaHPO_4 + 2HNO_3 - 186 \text{ кДж } (10 \text{ кДж}), \quad (2.114)$$

$$3Ca(NO_3)_2 + 2H_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + 6HNO_3 - 149 \text{ кДж } (103 \text{ кДж}). \quad (2.115)$$

Реакція (2.113) є екзотермічною і її рівновагу зміщено вправо, а реакції (2.114) та (2.115) протікають з поглинанням тепла і їх рівноваги зміщені вліво. При температурах 25, 30 та 40°С константи рівноваги реакції (2.113) відповідно становлять $1{,}40·10^3$, $1{,}13·10^3$ та $7{,}52·10^2$. Константи рівноваги реакції (2.114) при цих же умовах дорівнюють $1{,}86·10^{-2}$, $6{,}42·10^{-2}$ та $6{,}75·10^{-1}$, а реакції (2.115) — $1{,}01·10^{-18}$, $2{,}7·10^{-18}$ і $1{,}77·10^{-17}$. Зі значень констант рівноваги видно, що переважно буде утворюватися однозаміщений фосфат кальцію, в меншій мірі — двозаміщений, і практично виключено утворення $Ca(PO_4)_2$. Селективність утворення $Ca(HPO_4)_2$ при температурах 25, 30 та 40°С дорівнює 91,79, 91,24 і 90,09%, а $CaHPO_4$ — 2,47, 3,50 і 7,85%.

Застосування чотириводного нітрату кальцію приведе до виділення води за реакціями:

$$Ca(NO_3)_2·4H_2O + 2H_3PO_4 = Ca(HPO_4)_2 + 2HNO_3 + 4H_2O - 22 \text{ кДж } (-4{,}5 \text{ кДж}) \quad (2.116)$$

$$Ca(NO_3)_2·4H_2O + H_3PO_4 = CaHPO_4 + 2HNO_3 + 4H_2O - 240 \text{ кДж } (23 \text{ кДж}) \quad (2.117)$$

Ендотермічна реакція (2.116) зміщена вправо, а реакція (2.117), яка також ендотермічна — вліво. Константи рівноваги реакції (2.116) при 25, 30 та 40°С відповідно дорівнюють 5,99, 6,91 і 9,06, а реакції (2.117) — $7{,}98\cdot10^{-5}$, $3{,}98\cdot10^{-4}$ та $8{,}05\cdot10^{-3}$. Зіставляючи константи рівноваги реакцій утворення фосфатів з безводного і чотириводного нітрату кальцію, видно, що в другому випадку вони на 2–3 порядки менше, тобто селективність утворення $Ca(HPO_4)_2$ та $CaHPO_4$ має помітно знижуватися. Однак, це не означає, що надлишок вихідної солі може бути істотно знижений. Термодинамічні розрахунки показують, що селективність утворення $Ca(HPO_4)_2$ при 25–40°С становить 64,5–67,6%, а $CaHPO_4$ — 0,41–1,87%. Для повного вилучення фтористого водню за допомогою нітрату кальцію необхідно підтримувати молярне співвідношення солі до HF не менше 2.

Утворення фторидів і фосфатів алюмінію та кальцію у водних розчинах нітратної кислоти й оксидів нітрогену не досліджувалось, а тому не ясно, яким чином будуть відбуватися процеси, і яке оптимальне вихідне співвідношення солей до фтористого водню слід підтримувати.

Таким чином, на підставі теоретичних досліджень визначені шляхи і способи регенерації та утилізації розчинів нітратної кислоти й оксидів нітрогену, що містять фтористий водень і ортофосфатну кислоту. Встановлено, що взаємодія нітратнокислого алюмінію з фтористим воднем протікає з виділенням тепла, а нітратнокислого кальцію — з його поглинанням. Показано, що при встановленні хімічної рівноваги ступінь вилучення фтористого водню за допомогою $Ca(NO_3)_2$ досягає при різних температурах 99,35–99,95%, а для повного його виділення з урахуванням побічних реакцій необхідно проводити процес при мольному співвідношенні солі до HF не менше 2.

2.7. Хімічні рівноваги в реакціях, що протікають при розчиненні йоду в розчинах концентрованої нітратної кислоти та оксидів нітрогену

При розчиненні кристалічного йоду в концентрованій нітратній кислоті, що містить оксид нітрогену (IV), протікає реакція за рівнянням (в дужках вказано зміну стандартної вільної енергії):

$$3I_2 + 10HNO_3 = 6HIO_3 + 10NO + 2H_2O - 429\ кДж\ (276\ кДж). \quad (2.118)$$

Реакція протікає з поглинанням тепла і її рівновагу сильно зміщено в лівий бік. Константа рівноваги при 250°С дорівнює $6{,}74\cdot10^{-49}$. Проте, окиснення утвореного NO нітратною кислотою за рівнянням:

$$NO + 2HNO_3 = 3NO_2 + H_2O - 73 \text{ кДж } (-8{,}5 \text{ кДж}) \qquad (2.119)$$

зміщує рівновагу реакції (2.118) в бік утворення йодатної кислоти. З урахуванням полімеризації NO_2 до N_2O_4 сумарна реакція може бути виражена рівнянням:

$$I_2 + 10HNO_3 = 2HIO_3 + 5N_2O_4 + 4H_2O + 49 \text{ кДж } (38 \text{ кДж}). \qquad (2.120)$$

Константа рівноваги реакції (2.120) становить при стандартних умовах $2{,}24 \cdot 10^{-7}$, а ступінь перетворення йоду в йодатну кислоту при досягненні рівноваги дорівнює 34,1%. Оскільки за реакцією (2.119), константа рівноваги якої дорівнює 30,26, ступінь окиснення NO до NO_2 становить 30,3%, то при досягненні рівноваги в системі ступінь перетворення I_2 в HIO_3 становитиме 10,3%. Отже, в умовах рівноваги в системі HNO_3–N_2O_4–H_2O–I_2–HIO_3 розчиненого йоду буде 81,3% в молекулярній формі та 18,7% у вигляді йодатної кислоти.

Крім того, буде відбуватися окиснення йоду пентаоксидом динітрогену за рівнянням:

$$I_2 + N_2O_5 = I_2O_5 + N_2 + 261 \text{ кДж } (-166 \text{ кДж}) . \qquad (2.121)$$

При стандартних умовах константа рівноваги екзотермічної реакції (2.121) дорівнює $6{,}8 \cdot 10^{28}$, що свідчить про практично повне зміщення рівноваги в бік утворення I_2O_5.

Константа швидкості більш повільної стадії процесу взаємодії молекулярного йоду з безводною нітратної кислотою, розрахована за рівнянням, дорівнює 3,52 $с^{-1}$. Час, необхідний для досягнення ступеня конверсії I_2 в HIO_3 99,9% становить 2,62 с. Ймовірно, що час процесу окиснення I_2 до I_2O_5 за реакцією (2.121) буде суттєво меншим.

Утворені HIO_3 та I_2O_5 будуть частково кристалізуватися.

В присутності води I_2O_5 буде реагувати з утворенням йодатної кислоти за рівнянням:

$$I_2O_5 + H_2O = 2HIO_3 + 17\text{кДж } (-24\text{кДж}). \qquad (2.122)$$

Константи рівноваги цієї реакції при 25; 86 та 122°С відповідно дорівнюють $1{,}79 \cdot 10^4$; $5{,}43 \cdot 10^3$ і $3{,}27 \cdot 10^3$, а селективність утворення HIO_3 при досягненні рівноваги — 98,53; 97,36 та 96,62%.

Солі йодатної кислоти є стійкими і розкладаються з виділенням кисню при нагріванні до 400°С. Розчинність йодатів в воді різна. Найменшу розчинність має йодат кальцію і сполука $KIO_3 \cdot HIO_3$. У зв'язку з цим є доціль-

ним попереднє витягання йоду за допомогою нітратнокислих солей кальцію та калію.

Взаємодія нітрату кальцію з йодатною кислотою протікає за рівнянням:

$$Ca(NO_3)_2 + 2HIO_3 = Ca(IO_3)_2 + 2HNO_3 - 68 \text{ кДж (13кДж)}. \quad (2.123)$$

При 25, 30 і 40°С константи рівноваги реакції дорівнюють $5{,}71\cdot10^{-3}$, $8{,}93\cdot10^{-3}$ та $2{,}11\cdot10^{-2}$. Селективність утворення йодату кальцію при цих умовах досягає 15,16; 17,18 і 21,65%. Використання в якості реагенту чотириводного нітрату кальцію знижує константи рівноваги і, отже, селективність утворення $Ca(IO_3)_2$. При температурах 25–40°С константи рівноваги дорівнюють $2{,}45\cdot10^{-5}$–$2{,}54\cdot10^{-4}$, а селективність утворення йодату кальцію — 2,82–5,96%.

При взаємодії нітрату калію з йодатною кислотою за рівнянням:

$$KNO_3 + HIO_3 = KIO_3 + HNO_3 - 59 \text{ кДж (37 кДж)}, \quad (2.124)$$

утворений йодат калію реагує з HIO_3 за рівнянням:

$$KIO_3 + HIO_3 = KIO_3 \cdot HIO_3. \quad (2.125)$$

Константа рівноваги реакції (2.124) при зміні температури від 25 до 40°С підвищується від $3{,}92\cdot10^{-7}$ до $1{,}21\cdot10^{-6}$, а селективність утворення KIO_3 зростає від 0,06 до 0,11%. Відсутність термодинамічних констант для з'єднання $KIO_3\cdot HIO_3$ не дозволяє визначити константу рівноваги реакції (2.125) та селективність утворення цієї важкорозчинної сполуки, але слід очікувати її впливу на зміщення рівноваги реакції (2.124) в бік утворення KIO_3.

Незважаючи на невеликий селективність утворення йодату кальцію і особливо йодату калію, при створенні певних умов процесу вилучення йоду з водних розчинів нітратної кислоти і оксидів нітрогену, можна досягти позитивних результатів. Істотну роль при добуванні I_2 може зіграти надлишок вихідних солей, час протікання процесу, температура і концентрації компонентів, що входять в систему.

Так як рівновагу реакції (2.118) істотно зрушено вліво, то при розведенні водних розчинів нітратної кислоти і оксидів нітрогену, що містять йод в різних формах, внаслідок протікання реакції кислотоутворення з регенерацією NO, йодатна кислота буде відновлюватися до молекулярного йоду, який буде кристалізуватися. Відомості по розчинності I_2 у водних розчинах нітратної кислоти в літературі відсутні. Однак, з огляду на те, що його розчинність в воді дуже мала, можна очікувати, що в системі HNO_3–H_2O вона буде незначною. Кристалічний йод може бути виділений з розведеної нітра-

тною кислоти різними технологічними прийомами. Незначну кількість розчиненого йоду можна видалити разом з оксидами нітрогену зі слабкої нітратної кислоти продувкою повітрям, а потім поглинанням концентрованою HNO_3 та повернути на стадію розведення утилізованого розчину.

Таким чином, термодинамічними розрахунками показано, що в системі $HNO_3–N_2O_4–H_2O–I_2–HIO_3$ при досягненні рівноваги вміст молекулярного йоду становить 81,3%, а йодатної кислоти — 18,7%. Встановлено, що витягання йоду з розчинів може бути здійснено різними способами в залежності від умов проведених процесів.

Розділ 3.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ОКСИДІВ НІТРОГЕНУ ТА ПОХІДНИХ ПРОДУКТІВ

3.1. Розробка складу та технології приготування оксидних каталізаторів окиснення аміаку

Одним з найбільш раціональних шляхів отримання оксиду динітрогену, а також його відновлення до молекулярного азоту є каталітичні процеси. Основою для створення та здійснення високоефективних процесів є дані по складу і технології приготування оксидних каталізаторів окиснення аміаку до NO і N_2O технічним киснем або киснем повітря на основі багатокомпонентних систем, підбору структуроутворюючих промоторів, які підвищують селективність та термостабільність каталітичних композицій. Для досягнення поставленої мети авторами (*Близнюк; Огурцов; Масалітіна; Савєнков*) досліджений широкий спектр каталізаторів, хімічний склад яких варіювався в таких межах, щоб охопити максимально більший діапазон електронної будови атомів каталізатора. Це дозволило виявити вплив таких чинників як енергія зв'язку реагент-каталізатор, наявність неспарених електронів в атомі металу, залежність каталітичної активності оксидів металів IV періоду від числа *d*-електронів тощо.

При збільшенні енергії зв'язку оксигену з поверхнею каталізатора (q_s), зміна якої перевищує зміну енергії інших зв'язків з каталізатором, селективність оксидних каталізаторів по продукту м'якого окиснення (N_2) зростає, по продукту найбільш глибокого окиснення (NO) — падає, а селективність по N_2O проходить через максимум. При збільшенні ступеня окиснення аміаку і кількості зв'язків оксиген-каталізатор, що розриваються, спостерігається збільшення енергій активацій і температур початку утворення продуктів. Зіставлення селективності оксидів металів за N_2O з типом провідності показує, що спостерігається відповідність між типом провідності і енергією зв'язку оксигену з поверхнею каталізатора. Напівпровідники *p*-типу характеризуються найменшою енергією зв'язку оксигену з поверхнею, а ізолятори — найбільшими значеннями. Активність каталізатора підвищується з пониженням енергії зв'язку оксигену з поверхнею контакту. Отже, високу селективність по продуктам глибокого окиснення (NO і N_2O) можна досягти при використанні каталізаторів, які характеризуються малими значеннями енер-

гій зв'язку оксиген-каталізатор, що збігається з умовами найбільшої активності в сумарному процесі. Оскільки в однотипних системах їх каталітичні властивості в реакціях окиснення визначаються переважно енергією зв'язку оксиген-каталізатор, то модифікація каталізаторів можлива шляхом введення добавок, які утворюють з головним компонентом каталізатора нові хімічні сполуки або тверді розчини для цілеспрямованого підвищення активності і селективності за рахунок наближення енергії зв'язку до оптимального значення.

На підставі теоретичних та експериментальних досліджень високотемпературного окиснення аміаку запропоновані багатокомпонентні каталітичні системи, що містять цирконій, на основі оксидів кобальту, заліза і хрому з добавками оксидів марганцю та вісмуту. Оксид цирконію в каталізаторі підвищує кислотостійкість і стабільність роботи в гідротермічних умовах протягом тривалого часу (*Близнюк,* 2009).

Вивчено каталітичну активність трьох бінарних систем ZrO_2–Co_3O_4, ZrO_2–Fe_2O_3, ZrO_2–Cr_2O_3 в реакції окиснення аміаку в залежності від складу при оптимальному часі контактування і різних температурах. Показано, що введення тугоплавкого оксиду цирконію призводить до значного підвищення термостабільності каталізатора при збереженні високої активності в широкому інтервалі температур. Встановлена залежність фазового складу та каталітичної активності бінарних композицій, що містять цирконій, від способу приготування і показані залежності властивостей каталізаторів від особливостей структури активного компонента та різних добавок, а також їх взаємного впливу. Дифузійна рухливість іонів оксигену в оксидах металів в значній мірі залежить від дисперсності оксидів і дефектності їх структури (*Близнюк, Противень, Савенков & др*., 2001), (*Bliznjuk, Savenkov & Jakovishin*, 2008), (*Близнюк, Савенков, Яковишин & ін.,* 2010), (*Масалітіна, Савенков & Близнюк*, 2014).

Дослідження процесу формування структури зразків цирконій-кобальтового оксидного каталізатора, прожарених при температурі 320–850°С, показали, що оксид цирконію, прожарений при 320°С, аморфний, частинки мають розмір менше 15Å. При підвищенні температури формується кубічна фаза ZrO_2, а потім тетрагональна (t-ZrO_2). Ступінь тетрагональності $c/\sqrt{2a}$ збільшується з підвищенням температури прожарювання. Вміст моноклінної фази (m-ZrO_2), що утворюється при температурах вище 620°С, не перевищує 6%. Кубічна і тетрагональна фази оксиду цирконію характеризуються високою питомою поверхнею та підвищеною іонною провідністю.

Структура оксиду цирконію, пропеченого при 450°С (a=3,631 Å, c = 5,128 Å, $c/\sqrt{2a}$ = 0,989), дефектна і характеризується тетрагональним викривленням підґратки оксигену. При подальшому зростанні температури прожарювання тетрагональна фаза також дефектна (при 650°С a = 3,614 Å,

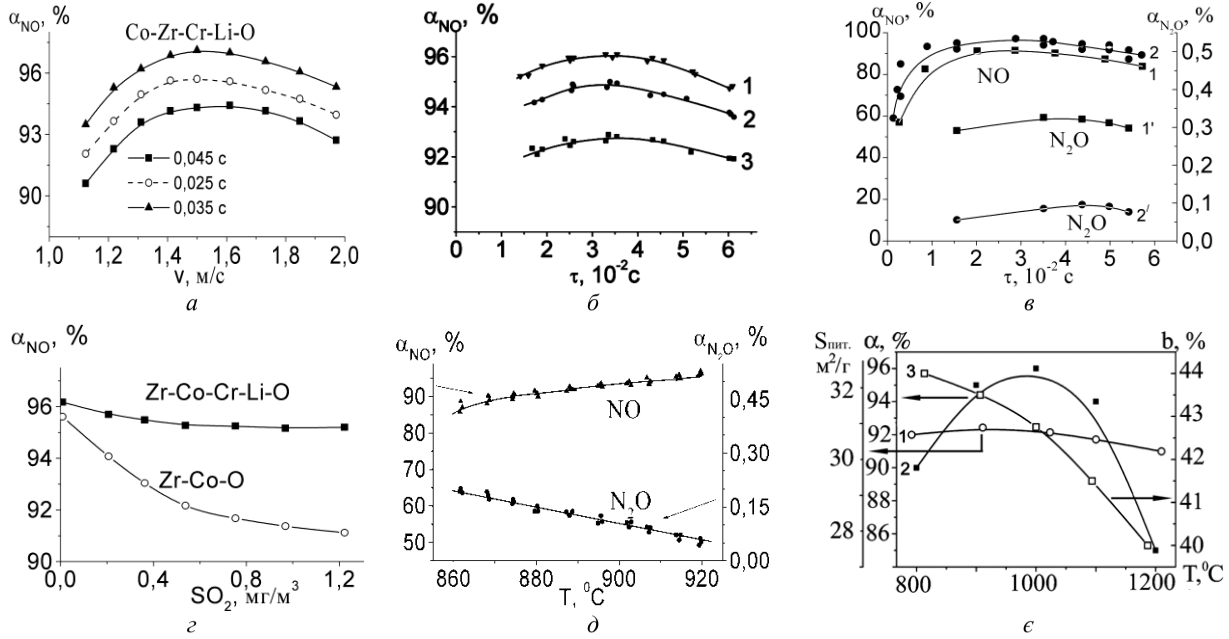
c = 5,159 Å, $c/\sqrt{2a}$ =1,015, m-ZrO_2 <3,5%, при 850°С a = 3,604 Å, c = 5,163 Å, $c/\sqrt{2a}$ = 1,014, m-ZrO_2 < 6%). Розмір тетрагональної фази оксиду цирконію збільшується від 100 до 250 Å при підвищенні температури від 450 до 850°С (*Близнюк*, 2009).

В процесі прожарювання змінюється також структура зразків цирконій-кобальтового оксидного каталізатора. Співвідношення розмірів частинок, отриманих з адсорбційних та рентгенографічних даних, свідчать про сильно розвинену питому поверхню зразків і формування великого числа пор в зразку, пропеченому при температурі 450°С. При збільшенні температури прожарювання формується значна кількість меж розділу внаслідок агломерації частинок тетрагональної фази оксиду цирконію з дефектною структурою. Така специфічна будова забезпечує високу каталітичну активність в реакції окиснення аміаку і термостабільність в широкому діапазоні температур.

Фізико-хімічні дослідження природи взаємодії між компонентами оксидних каталізаторів показали, що у вивчених системах при окисненні аміаку утворюються тверді розчини при характерних для кожної системи температурах. Для підвищення селективності каталізатора по NO при мінімальній селективності по N_2O, термостабільності, стійкості до каталізаторних отрут запропоновано і досліджено в широкому інтервалі зміни параметрів групу три- та чотирикомпонентних каталітичних композицій, що містять: термостабілізуючу і структуроутворюючу добавку ZrO_2 (10–20% мас.), Co_3O_4 або Fe_2O_3 (75–85% мас.) в якості активного компонента. Крім того, до складу каталізатора входять промотори і структуроутворюючі добавки на основі оксидів заліза, вісмуту і марганцю, а також на основі оксидів кобальту, хрому та літію (*Близнюк*, 2009), (*Близнюк, Савенков, Яковишин & ін*., 2010). Результати досліджень показані на рис. 3.1.

Аналіз фізико-хімічних і термодинамічних параметрів каталізаторів, що відображують ймовірність реалізації процесу окиснення аміаку, а також експериментальних досліджень впливу зовнішніх факторів на кінетику процесу були розроблені дві високоселективні цирконій-кобальтову та цирконій-залізну каталітичні композиції зі структуроутворюючими добавками і промоторами: Fe–Zr–Mn–Bi–O та Co–Zr–Cr–Li–O, які значно менше піддаються впливу каталітичної отрути SO_2 (рис. 3.1, *г*), характеризуються підвищеною термостабільністю і стійкістю до термоударів. На основі результатів досліджень перебігу реакції окиснення аміаку в широкому діапазоні технологічних параметрів встановлені оптимальні умови, при яких на каталізаторі Co–Zr–Cr–Li–O ступінь перетворення у NO α_{NO}=95,0–96,0% (880–900°С), а на каталізаторі Fe–Zr–Mn–Bi–O (950°С) — α_{NO}= 93,5–94,5%.

Розроблений каталізатор Fe–Zr–Mn–Bi–O являє собою обмежений твердий розчин на основі α-Fe_2O_3 з параметрами кристалічної ґратки



а *б* *в* *г* *д* *є*

Рис. 3.1. Залежність ступеня перетворення в NO (α_{NO})
а – від лінійної швидкості, *T*=1123 К; *б* – від часу контакту на *1* – Co–Zr–Cr–Li–O, *2* – Zr–Fe–Mn–Bi–O, *3* – промисловому залізо-алюмінієвому каталізаторі; *в* – від часу контакту: 1,1' – на промисловому залізо-алюмінієвому; 2,2' – двошаровому оксидному каталізаторі (Co–Zr–Cr–Li–O + Zr–Fe–Mn–Bi–O); *г* – від вмісту каталізаторної отрути в аміачно-повітряній суміші; *д* – від температури на двоступеневому каталізаторі (метали платинової групи + Co–Zr–Cr–Li–O); *є* – залежність питомої поверхні $S_{пит.}$ (1), α_{NO} (2), загальної поруватості b (3) від температури прожарювання зразків каталізатора Zr–Fe–Mn–Bi–O

0,541 нм. Взаємодія гематиту з оксидом цирконію призводить до утворення твердого розчину α-$Fe_2O_3 \cdot ZrO_2$ та фериту вісмуту $Bi_2Fe_4O_9$, активного в реакції окиснення аміаку до NO. В системі Fe–Zr–Mn–Bi–O утворюється також структура типу $Mn_3^{II}(Fe, Bi)_2^{III}(Zr_3)O_{12}$, яка представляє кубічну елементарну комірку — 8 формульних одиниць. Ізольовані тетраедри ZrO_4, пов'язані через атоми оксигену з октаедричними групами $R^{3+}O_6$, утворюють складний каркас, в порожнечах якого розміщені катіони R^{2+} в оточенні 8 атомів оксигену. Такий розподіл катіонів по пустотах щільної упаковки аніонів оксигену підвищує термічну стабільність отриманої композиції (*Близнюк*, 2009), (*Близнюк, Савенков, Яковишин & ін*., 2010).

Розроблений каталізатор Zr–Co–Cr–Li–O також є обмеженим твердим розчином, в якому присутні сполуки $ZrO_2 \cdot Co_3O_4$, $Co_3O_4 \cdot Cr_2O_3$, $ZrO_2 \cdot Cr_2O_3$, а також кристали метахроміту літію ($LiCrO_2$) та кобальт-хромової шпінелі $CoCr_2O_4$, які активують каталізатор і підвищують стабільність в гідротермальних умовах перебігу реакцій. Картина поверхні каталізатора вказує на те, що каталізаторний конгломерат досить рівномірно пухкий і без щільно сплавлених ділянок. Додавання до оксиду хрому тугоплавких оксидів здатне стабілізувати і підвищити селективність Cr_2O_3 в реакції окиснення аміаку до NO, завдяки модифікації поруватої структури та підвищення енергетичної неоднорідності каталітичної маси. Термічна обробка суміші оксидів хрому і цирконію, що містить 10–15% мас. ZrO_2, при T = 950°C перетворює контактну масу в твердий розчин за рахунок проникнення іонів Cr^{3+} в кристалічну ґратку термостійкого оксиду цирконію. Додавання структуроутворюючих оксидів призводить до збільшення концентрації активних центрів на поверхні в результаті диспергування частинок каталізатора, зростання термічної стабільності активного оксигену. За рахунок високого ступеня дефектності зростає кількість активного оксигену та його рухливість (*Близнюк, Савенков, Яковишин & ін*., 2010).

Експериментально показано, що на Co–Zr–Cr–Li–O, в порівнянні з іншими каталізаторами окиснення аміаку, утворюється набагато менше оксиду динітрогену через розпад N_2O до N_2 і адсорбованого оксигену, що перешкоджає подальшій адсорбції N_2O. У присутності аміаку атоми адсорбованого оксигену не перешкоджають подальшій дисоціації N_2O, тому для зниження виходу N2O і розширення температурного інтервалу необхідно цирконій-кобальтовий каталізатор використовувати в верхніх шарах каталітичної системи, де високий вміст NH_3 в реакційному газі. У двошаровій каталітичній системі з каталізаторами Co–Zr–Cr–Li–O і Fe–Zr–Mn–Bi–O при селективності по NO, що дорівнює 95,5–96,5%, утворюється значно менша кількість N_2O (~200–300 ppm), ніж на промислових каталізаторах (рис. 3.1, *в*) (*Близнюк*, 2009), (*Близнюк, Савенков, Яковишин & ін*., 2010).

Визначення механізму і особливостей формування текстури цирконій-вмісних каталізаторів на основі оксидів кобальту та заліза дозволили рекомендувати для вибору зв'язуючих компонентів і добавок з метою фізико-хімічного та структурно-кінетичного модифікування шихти, умов сушки та термообробки для забезпечення необхідного комплексу експлуатаційних властивостей. Встановлено вплив кількості добавок петролатуму, нітратної або олеїнової кислот, карбоксиметилцелюлози (КМЦ), полівінілового спирту (ПВС), синтетичного кордієриту на реологічні властивості, пористу структуру, активність та селективність каталізатора. При підвищенні концентрації HNO_3 спостерігається зростання пластичності системи і зниження періоду релаксації. Крім того каталізатор, до якого додавали нітратну кислоту, характеризується найбільшою селективністю за цільовим продуктом NO і мінімальною селективністю за N_2O (табл. 3.1).

Таблиця 3.1

Пориста структура екструдованих каталізаторів

Добавка	Поруватість, *b*, об. %	Водопоглинення, мас. %	Об'єм пор, $V_п$, $см^3/г$	Розподіл пор по розмірам (нм), %				α_{NO}, %
				< 15	15–50	50–100	>100	
Co–Zr–Cr–Li–O каталізатор								
КМЦ	46–48	12,0–12,5	0,24	5	12	13	70	94,0–95,0
ПВС	48–50	11,5–12,0	0,25	3	9	14	74	94,5–95,0
5–7% HNO_3	46–48	10,5–11,5	0,22	2	9	16	73	95,0–96,0
Fe–Zr–Mn–Bi–O каталізатор								
петролатум	41–42	8,5–9,0	0,24	10	12	13	65	93,0–93,5
ПВС	43–44	9,5–10,0	0,25	4	8	15	73	92,0–93,0
5–7% HNO_3	41–42	8,0–9,0	0,22	3	6	16	75	93,5–94,0

Введення близько 10% мас. порошку кордієриту з частинками розміром 15–18 мкм призвело до трансформації великих безформних каталітичних агрегатів в рухливі однорідні кінетичні одиниці і рівномірного перерозподілу в об'ємі дисперсної системи пластифікатора, який використовують для підвищення пластичності. Визначено реологічні параметри пластичних мас, які відображають їх внутрішні властивості і здатність до формування методом екструзії, придатність до еластичних і пластичних деформацій і продавлювання крізь фільєри. Модифікування каталізаторної шихти призвело до збільшення швидкості релаксації на 25%, двократного зростання ін-

дексу плинності, істотного зниження напруги зсуву й ефективної в'язкості при збереженні достатньої міцності структури маси в процесі екструзії на виході з фільєри.

На підставі проведених досліджень (*Близнюк*, 2009), (*Близнюк, Савенков, Яковишин & ін.*, 2010), (*Масалітіна, Савенков & Близнюк*, 2014) побудовано математичну модель взаємодії реагентів і встановлено зв'язок активності та селективності цирконійвмісних оксидних каталізаторів, модифікованих добавками, які надають матричному матеріалу необхідні реологічні властивості. Отримано залежність між загальним тиском (P) і середньою швидкістю ($V_{сер}$) руху шихти через канал фільєри з урахуванням ефекту пристінного ковзання:

$$P = \left(\sigma_{т,\,0} + \alpha \cdot V_{сер.}^{n}\right) \cdot \ln(S_0 / S) + f \cdot P_m + \\ + (2kL / R) \cdot \left[V_{сер.} \cdot (1 - a) \cdot (3n + 1) / nR\right]^n, \qquad (3.1)$$

де $\sigma_{т,\,0}$ — напруга плинності на вході в канал фільєри, Па;

α — фактор розвитку швидкості;

S_0 — площа перетину гільзи екструдера, м^2;

S — площа перетину каналу фільєри, м^2;

L — довжина каналу фільєри, м;

n — індекс течії;

R — радіус каналу фільєри, м;

k — константа консистенції, Па·с$^{n+1}$;

f — коефіцієнт пристінного ковзання, яке характерне для пластичних дисперсних середовищ та приводить до перевищення межі пластичної міцності середовища в пристінній зоні і переходу до в'язкої плинності при зростанні навантаження;

a — частка пристінного ковзання від середньої швидкості течії каталізаторної пасти.

Параметри $\sigma_{т,\,0}$, α, k, n — характеристики пасти, які не залежать від режиму формування. Параметр a є функцією радіусу каналу і зменшується при збільшенні радіусу, оскільки зростає поверхня тертя каталізаторної пасти. Розроблено математичну модель екструзії високоселективних блокових каталізаторів із необхідними фізико-механічними властивостями, яка дозволяє розраховувати фільєри різних геометричних форм і розмірів.

Фізико-хімічні дослідження дали можливість визначити основні закономірності формування текстури на стадіях пров'ялювання, сушки і прожарювання, які обумовлені протіканням процесів видалення капілярної вологи, зникненням дрібних пор і укрупненням частинок каталізатора, фазовими перетвореннями оксидного і зв'язуючих компонентів. При термообробці ба-

гатокомпонентного каталізатора формується високодисперсна кубічна фаза оксиду цирконію, яка характеризується кращими зміцнюючими властивостями в порівнянні з грубодисперсною моноклінної фазою чистого оксиду цирконію (m-ZrO_2), вміст якого не перевищує 5%. Механічна міцність каталізаторів, що містять цирконій, для високотемпературного окиснення аміаку в інтервалі температур до 850–900 К зменшується, а потім різко зростає, так як спостерігається часткове спікання, в результаті чого стабілізується структура і фазовий склад каталізатора і знижується селективність.

На основі проведених досліджень для Fe–Zr–Mn–Bi–O каталізатора запропонований такий режим термічної обробки, що визначає його експлуатаційні властивості і збереження правильної геометричної форми:

- відгін пластифікатора при температурі 700–750 К;
- підвищення температури до 640 К для збереження цілісності стільникової структури;
- нагрівання до температури 870 К і витримка 1–1,5 год. для низькотемпературного спікання структури;
- нагрів до 1070 К і витримка протягом 2-х год. для протікання високотемпературного ефекту стиснення структури та регенерації активної фази гематиту;
- випал протягом 2 год. при 1220–1320 К в аміачно-нітратному середовищі з метою формування розкиснених ділянок для забезпечення максимальної селективності.

Для процесу синтезу каталізатора безпосередньо з активної шихти розроблена технологічна схема, відмінною рисою якої є:

- створення кислого середовища в процесі термічного розпаду;
- введення добавок, які зміцнюють і модифікують каталізаторну шихту;
- випал в газовому середовищі, що сприяє формуванню розкиснених ділянок.

За рівнем фізико-механічних властивостей (усадка, стійкість до термоударів, поруватість, водопоглинання, механічна міцність), селективності в реакції окиснення аміаку, питомої активності, мінімізації утворення N_2O в якості побічного продукту пропоновані блокові каталізатори перевершують промислові оксидні каталізатори. Застосування блокових монолітів, завдяки їх регулярній структурі дозволило на відміну від таблетованих оксидних каталізаторів знизити газодинамічний опір шару каталізатора на 20–30% та енергетичні витрати на подачу газу в реактор, а також вагу при однаковій висоті шару таблетованого і блочного каталізаторів на 30–40%. Вирівнювання газового потоку та його стабілізація дали можливість знизити ймовірність проскоку аміаку, зменшити утворення побічного продукту оксиду динітрогену і підвищити вибухонебезпечність процесу, що має важливе значення для технології та екології.

Ресурсні випробування показали високу термостабільність розроблених композицій. При роботі на дослідній установці істотних змін хімічного і фазового складу не спостерігалося, каталізатори зберігають високий рівень активності та міцності (табл. 3.2).

Таблиця 3.2

Основні характеристики каталізаторів окиснення аміаку до монооксиду нітрогену (Близнюк, 2009)

Склад каталізатора, % мас.	$S_{пит.}$, $м^2/г$*	$V_{пор\ заг.}$, $см^3/г$	Міцність, $кг/см^2$	Селективність, %
Co–Zr–Cr–O (75–20–5,0)	35/15,5	0,24	70/100	94,5–95,5/93,0–94,0
Co–Zr–Cr–Li–O (75–20–4,5–0,5)	36,4/28,5	0,26	80/100	95,0–96,0/94,0–94,5
Fe–Zr–Mn–O (80–17–3,0)	25/15,5	0,27	80/100	92,0–93,0/90,0–91,0
Fe–Zr–Mn–Bi–O (80–17–1,5–1,5)	30/22,5	0,28	90/110	93,3–94,0/92,0–92,5

* До/після роботи (6 місяців)

Дослідження термічної стійкості показали, що модифіковані каталізаторні блоки витримують без розтріскування 30 термоциклів (швидкого розігріву до 900°С і охолодження до 25°С). Виготовлена методом екструзії дослідна партія Co–Zr–Cr–Li–O каталізатора для другого ступеня окиснення аміаку з такими показниками після прожарювання протягом 4 год. при температурах 860°С і 980°С відповідно: водопоглинання 10,1% та 8,3%; відкрита поруватість 40,7% та 36,4%; уявна щільність 3,38 $г/см^3$ і 3,45 $г/см^3$. Проведені випробування цих зразків каталізатора в пілотних умовах, включаючи і ресурсні.

Застосування каталізатора Co–Zr–Cr–Li–O в якості другого ступеня окиснення аміаку не вимагає реконструкції реакторів і дозволяє зменшити початкову масу платиноїдних сіток на 25–40%, скоротити безповоротні втрати металів платинової групи на 15–25%, збільшити час роботи сіток з 2800–3000 до 4000–5000 год., зберегти вихід NO при мінімальному утворенні N_2O, забезпечити рівномірний розподіл газового потоку в реакторі і знизити перепад тиску з 1050 до 950–980 Па, що дозволить отримати значний економічний ефект.

3.2. Дослідження кінетики та математичний опис процесу окиснення аміаку на оксидних каталізаторах

З метою пояснення фізико-хімічних особливостей протікання процесу окиснення аміаку на оксидних каталізаторах, побудови кінетичних і математичних моделей проведено дослідження в широкому інтервалі зміни технологічних параметрів:

- часу контакту;
- лінійної швидкості газу;
- температури;
- співвідношення NH_3:O_2;
- впливу реакційного середовища, каталітичних отрут, водяної пари, азоту і метану (*Близнюк*, 2009), (*Savenkov, Bliznyuk & Kuznetsov*, 2015), (*Близнюк, Противень, Савенков & др*., 2001).

Вивчено зміну фізико-хімічних властивостей і складу поверхневого шару каталізатора в процесі експлуатації, а також розподіл та розмір активних розкиснених ділянок в залежності від складу залізо-цирконієвого оксидного каталізатора і реакційного середовища. Дослідження закономірностей адсорбції реагентів та протікання високотемпературної реакції окиснення аміаку на залізо-цирконієвому оксидному каталізаторі показало, що при знижених температурах кисень адсорбується на поверхні каталізатора у вигляді молекул з низькою енергією зв'язку, яка дорівнює 1,45 еВ, і має незначну реакційну здатність. При температурі 600 К і вище спостерігається розкиснення поверхні каталізатора під дією аміаку, що входить до складу реакційної суміші. Швидкість розкиснення поверхні каталізатора не збігається зі швидкістю реакції окиснення NH_3, що вказує на асоціативний механізм реакції. Селективність реакції окиснення аміаку за цільовим продуктом NO збільшується зі зростанням ступеня розкиснення поверхні каталізатора і досягає максимуму при ступені розкиснення, рівному 0,35 від моношарового покриття.

Слід зазначити, що повного розкиснення ділянок поверхні каталізаторів не відбувається в процесі взаємодії з реакційною сумішшю. В реакції окиснення аміаку кисень адсорбується при температурі 800 К на частково розкиснених ділянках оксидного каталізатора з енергією активації десорбції, яка дорівнює 2,1 еВ, що збігається з аналогічним значенням для платини. Звідси випливає, що найбільш ефективним оксидним каталізатором є той, для якого характерна максимальна швидкість адсорбції кисню.

Визначені кінетичні параметри процесу десорбції і запропонований асоціативний механізм реакції окиснення аміаку киснем на оксидному каталізаторі. Встановлена швидкість реакції, яка пропорційна площі відновленої поверхні каталізатора. Відновлені ділянки каталізатора розростаються на поверхні і не проникають в його об’єм, тому кисень, що знаходиться в структурі ґратки каталізатора, не приймає участі в реакції окиснення аміаку. Під дією аміаку при температурах 300–1000°С відбувається багатоцентрове утворення відновленої фази на поверхні залізо-цирконієвого оксидного каталізатора, і відстань між острівцями не перевищує 20 нм. Температурна залежність швидкості відновлення підпорядковується експоненціальному закону (*Близнюк*, 2009).

На оксидних цирконій-залізних каталізаторах кисень адсорбується в двох станах з енергією активації десорбції 159 кДж/моль та 206 кДж/моль. Зрушення термодесорбційних максимумів при збільшенні заповнення поверхні в бік низьких температур і форма термодесорбційних кривих свідчать про другий порядок процесу десорбції, що вказує на атомарний стан адсорбованого оксигену.

На підставі вищевикладеного розроблена комп'ютерна програма для встановлення закономірностей утворення розкисненої фази. Стаціонарному протіканню реакції окиснення аміаку відповідає динамічна рівновага відновлення і окиснення поверхні каталізатора при ступені розкислення 0,4. При оптимальних технологічних параметрах і складі каталізатора ступінь розкиснення 0,4 (і, відповідно, швидкість реакції) є максимальними (*Близнюк*, 2009), (*Близнюк, Противень, Савенков & др*., 2001), (*Савенков, Ванчурин, Близнюк & др*., 2002). Підвищенню каталітичної активності оксидного каталізатора сприяє збільшення ступеня розкиснення поверхні за рахунок:

- збільшення концентрації NH_3 в реакційній суміші, розмірів і способів розташування гранул каталізатора для запобігання зниженню температури реакції і селективності каталізатора;
- застосування текстурного промотору, який при меншій концентрації утримував би структуру каталізатора, запобігав його спіканню і отруєнню при тривалій експлуатації.

Розроблена модель поверхневого шару каталізатора дозволяє прогнозувати зміну активності та селективності каталізатора (*Близнюк, Противень, Савенков & др*., 2001), (*Савенков, Ванчурин, Близнюк & др*., 2002). Введення оксиду цирконію у каталізатор сприяє стабілізації його структури, підвищенню термостабільності та запобігає при цьому спіканню і зменшенню питомої поверхні.

На підставі проведених досліджень з використанням фізико-хімічних характеристик процесу і даних про явище перенесення розроблена математична модель високотемпературного і низькотемпературного окиснення аміаку на оксидних каталізаторах з урахуванням утворення N_2O, H_2O, N_2. Процес протікає в адіабатичному режимі і при високих температурах контролюється зовнішньою дифузію. Впливом потоків, що виникають в неізотермічному прикордонному шарі в багатокомпонентній суміші, нехтували внаслідок незначної зміни об’єму реакційної суміші при окисненні аміаку і невеликої різниці в молекулярних масах компонентів та їх коефіцієнтів дифузії, сильного розведення інертним газом реагуючої суміші. Оскільки в експериментах температура поверхні каталізатора підтримувалася постійною, то поздовжнє перенесення тепла і речовини не враховувалося, застосовувалася модель ідеального витіснення по газовій фазі із застосуванням рівнянь матеріального балансу по NH_3, O_2, NO, H_2O, N_2, N_2O. Швидкість процесу окиснення аміаку визначається швидкістю його масо- і теплопереносу.

Стехіометричний базис кінетично незалежних маршрутів для високотемпературного окиснення аміаку до NO з урахуванням утворення N_2O як побічного продукту для оксидного каталізатора такий:

$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{k_1} 4NO + 6H_2O\,; \tag{3.2}$$

$$4NH_3 + 4O_2 \xrightarrow{k_2} 2N_2O + 6H_2O\,; \tag{3.3}$$

$$4NH_3 + 3O_2 \xrightarrow{k_3} 2N_2 + 6H_2O\,; \tag{3.4}$$

$$2NO \xrightarrow{k_4} N_2 + O_2\,. \tag{3.5}$$

Кінетична модель побудована на основі теорії стаціонарних швидкостей реакції при деяких припущеннях про співвідношення швидкостей окремих стадій та концентрацій проміжних продуктів. В загальному вигляді математичний опис процесу окиснення аміаку в шарі оксидного каталізатора з урахуванням процесів переносу, швидкостей витрат аміаку та кисню і утворення NO, H_2O, N_2, N_2O виражається рівнянням:

$$\begin{cases} \dfrac{dx_i}{d\tau} = \dfrac{\beta_i \cdot S}{10^2 \cdot y_{0i}} \cdot (x_i - x_{si}) \\ \dfrac{dy_k}{d\tau} = \dfrac{\beta_k \cdot S}{10^2 \cdot y_{0k}} \cdot (y_k - y_{sk}) \end{cases}; \qquad \begin{cases} \dfrac{\beta_i \cdot P}{RT}(y_i - y_{s,i}) = \sum\limits_{j=1}^{4} v_{ij} w_j \\ \alpha(T_S - T_0) = \sum\limits_{i=1}^{4} \Delta H_j w_j \end{cases}; \tag{3.6}$$

$$w_j = \sum_{i=1}^{6}\sum_{j=1}^{4} k_{i,j} \cdot P_{NH_3}^{m_j} \cdot P_{O_2}^{n_j}\,;$$

$$x_{S6} = 1 - \sum_{i=1}^{5} x_{Si},\ T_S = const\,,$$

де i = 1, 2; k = 3; 4, 5, 6;

1 — NH_3, 2 — O_2, 3 — NO, 4 — H_2O, 5 — N_2O, 6 — N_2;

T_0 — температура суміші в газовому об'ємі, К; T_S — температура поверхні каталізатора, К; w_j — швидкість реакції; ΔH_j — тепловий ефект реакції

по j-му маршруту; α — коефіцієнт теплопередачі від каталізатора до газового потоку, кДж/(м^2·с·К); w_i — швидкість накопичення компонентів (граничні умови: τ=0; y_k, x_i = 0).

Для розрахунку процесу окиснення аміаку визначені коефіцієнти масо- і теплопереносу від газового потоку до оксидного каталізатора, та фізико-хімічні властивості суміші в залежності від температури, тиску та її складу. Концентрацію речовин на поверхні оксидного каталізатора розраховували на основі системи рівнянь, які описують зовнішньодифузійний процес на пористій поверхні каталізатора в стаціонарних умовах. Отримані залежності дали можливість визначити константи швидкості окиснення аміаку та енергії активації. Експериментальні та розрахункові залежності в цілому демонструють адекватність розробленої математичної моделі та можливість її застосування для розрахунку шарів оксидного каталізатора.

На підставі розробленої моделі процесу окиснення аміаку на оксидному каталізаторі з урахуванням фізико-хімічних властивостей компонентів реакційної суміші створена комп'ютерна програма, яка дозволяє розрахувати промисловий реактор окиснення NH_3 в широкому інтервалі зміни технологічних параметрів, і прогнозувати кількість N_2O, що утворюється як побічний продукт.

3.3. Розробка оксидного каталізатора окиснення аміаку та дослідження технологічних параметрів отримання оксиду динітрогену

Розробка ефективного оксидного каталізатора і вивчення впливу технологічних параметрів на його активність та селективність для вибору оптимальних умов проведення процесу окиснення аміаку стали метою створення великотоннажного агрегату виробництва оксиду динітрогену для потреб органічного синтезу. Оскільки відомі каталізатори не задовольняють сукупності вимог, що пред'являються до них, то знадобилося вивчення процесу низькотемпературного окиснення аміаку до оксиду динітрогену на різних оксидних каталізаторах. При розробці оксидних каталізаторів дотримувалися такі умови:

- на складних каталізаторах досягаються ті ж співвідношення між температурами начала утворення N_2, N_2O, NO;
- строго виконуються залежності між енергією зв'язку кисню з поверхнею контакту (q_s), його активністю і селективністю;
- використовують такий же якісний склад продуктів при поверхневому відновленні як для складних оксидів металів, так і для простих оксидів металів (*Близнюк*, 2009).

В результаті дослідження дво-, три- та чотирикомпонентних каталітичних систем розроблений та запропонований Mn–Ni–Bi–Li–O каталізатор низькотемпературного окиснення аміаку до оксиду динітрогену як цільового продукту, який характеризується високою селективністю по N_2O (92,5–93,5%) і низькою селективністю по NO (не вище 0,1–0,2%) при температурі 600–610 К.

Наявність промотуючих добавок оксидів вісмуту та нікелю сприяє диспергуванню частинок оксиду марганцю, зниженню агрегації частинок при термічній обробці каталізатора, збільшенню концентрації активних центрів на його поверхні. Внаслідок високого ступеня дефектності зростає кількість активного оксигену в каталізаторі та його рухливість, що призводить до збільшення селективності через енергетично неоднорідний стан оксигену в активному компоненті каталізатора. Модифікування каталізаторів шляхом введення добавок, що утворюють з головним компонентом каталізатора нові хімічні сполуки або тверді розчини, підвищує активність та селективність за рахунок наближення енергії зв'язку оксигену з поверхнею (q_s) до оптимального значення.

На розробленому каталізаторі Mn–Ni–Bi–Li–O проведені дослідження кінетичних закономірностей реакції окиснення аміаку в широкому діапазоні технологічних параметрів процесу (рис. 3.2). Аміак окиснюється з утворенням N_2, N_2O та NO. Збільшення концентрації аміаку призводить до зростання швидкості його окиснення. Швидкість утворення N_2 збільшується сильніше, ніж швидкості утворення N_2O та NO. Отже, при збільшенні концентрації NH_3 зростає селективність по N_2 і знижується селективність по N_2O та NO.

З температурних залежностей швидкостей реакцій на Mn–Ni–Bi–Li–O каталізаторі визначені енергії активації, які становлять:

89,7 кДж/моль для окиснення NH_3 в N_2O,

76,3 кДж/моль для окиснення NH_3 в N_2,

96,3 кДж/моль для окиснення NH_3 в NO.

Оскільки енергії активації утворення N_2O та NO перевищують енергію активації утворення N_2, то спостерігається зростання селективності по оксиду динітрогену при підвищенні температури.

Збільшення концентрації кисню призводить до зростання швидкості окиснення аміаку. При цьому швидкості утворення N_2 та N_2O збільшуються, а швидкість утворення NO знижується, що призводить до зростання селективності по N_2O. Швидкість утворення N_2 збільшується більш різкіше, ніж швидкість утворення оксиду динітрогену, що призводить до зменшення селективності по N_2O (*Близнюк*, 2009), (*Близнюк, Савенков & Огурцов*, 2011).

Збільшення концентрації води призводить до зниження загальної швидкості окиснення аміаку. При цьому вода зменшує більшою мірою швидкість утворення азоту, ніж утворення оксиду динітрогену. Співвідношення

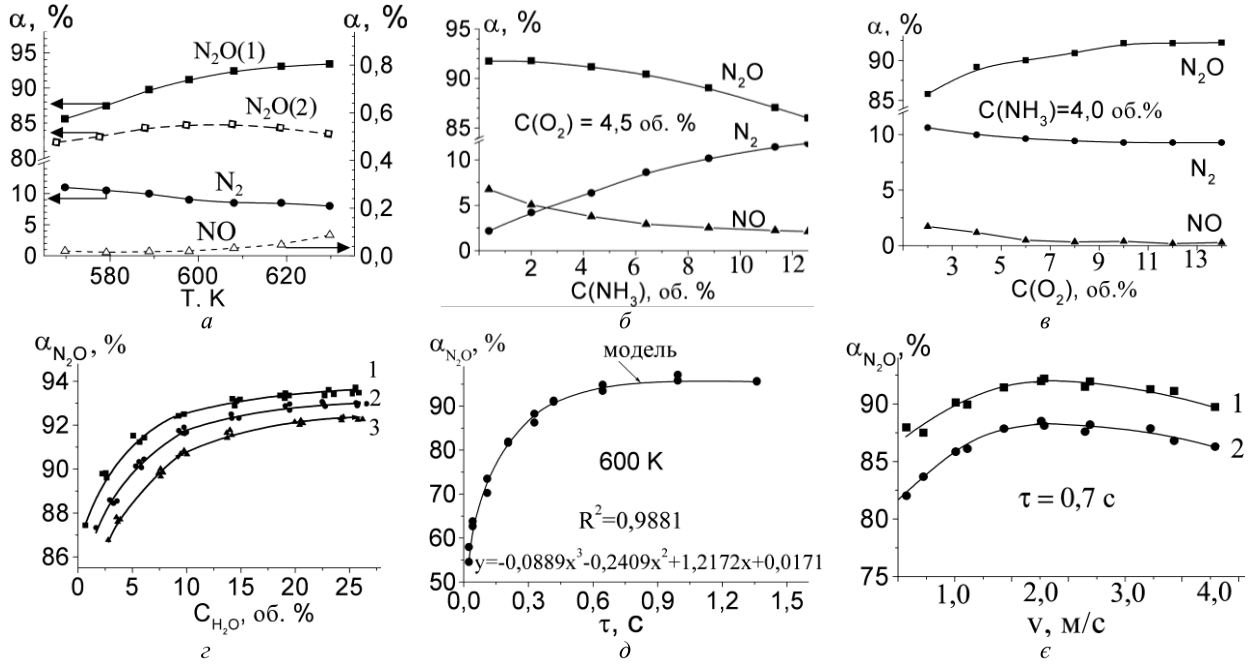


Рис. 3.2. Залежність селективності каталізатора Mn–Ni–Bi–Li–O *а* – від температури:
1 – надлишок O_2, *2* – надлишок NH_3;
б – від концентрації NH_3 в суміші, *в* – від концентрації O_2 в суміші; *г* – від концентрації в суміші води,
1 – 610 К, *2* – 600 К, *3* – 590 К; *д* – залежність селективності по N_2O від часу контактування,
(-) – модель, (•) – експеримент; *є* – залежність ступеня перетворення в N_2O від лінійної швидкості:
1 – надлишок O_2, *2* – надлишок NH_3

цих швидкостей обумовлює зростання селективності по оксиду динітрогену з ростом концентрації води. Оскільки з ростом конверсії аміаку концентрація аміаку зменшується, а води збільшується, то це сприяє підвищенню селективності по N_2O на розробленому каталізаторі Mn–Ni–Bi–Li–O.

Розроблений каталізатор характеризується високою активністю. При температурі 590–610 К ступінь перетворення аміаку становить 99,4–99,6%. Визначено умови проведення процесу окиснення аміаку, при яких досягається максимальна селективність по N_2O 92,5–93,5% і мінімальна по NO на розробленому каталізаторі Mn–Ni–Bi–Li–O, що дорівнює 0,1–0,2%. Надмірна концентрація кисню в газовій фазі становить близько 25% об., температура 600–610 К, час контакту 1,2 с. Селективність по оксиду динітрогену майже не залежить від загального тиску в інтервалі 0,2–0,6 МПа.

На підставі результатів досліджень розроблено та виготовлено трубчастий реактор отримання оксиду динітрогену методом низькотемпературного окиснення аміаку, апробацію якого провели в лабораторних умовах. Розроблено математичну модель, яка дозволяє розрахувати матеріальні і теплові потоки трубчастого реактора, кількість трубок, технологічні параметри процесу. Розроблена конструкція реактора рекомендована для дослідно-промислових випробувань (*Близнюк*, 2009), (*Близнюк, Савенков & Огурцов*, 2011).

3.4. Дослідження процесу окиснення аміаку щодо зниження концентрації оксиду динітрогену в газах

Вивчення процесу утворення оксиду динітрогену як побічного продукту в реакторі окиснення аміаку до NO на промислових платиноїдних каталізаторах показали, що підвищення тиску через високі навантаження по аміаку сприяє його накопиченню на поверхні каталізатора, взаємодії з NO і утворенню при цьому N_2O (рис. 3.3, *а*) (*Близнюк*, 2009).

З ростом температури на платиноїдних сітках утворення N_2O зменшується (рис. 3.3, *г*). При зміні температури від 860°С до 930°С об'ємна частка N_2O в нітрозних газах змінюється від 0,17 до 0,08% об. Зона знижених температур формується в центрі комірки сітчастого каталізатора, оскільки розмір комірки на кілька порядків перевищує розмір молекул реагуючих речовин. Температурний градієнт залежить від температури нитки і швидкості потоку. При високих температурах сітки в надлишку покриті киснем і на них протікає селективне окиснення NH_3 в NO за рахунок зниження швидкості побічних реакцій. При малому часі контакту через високе навантаження по аміаку на каталізатор створюються умови для адсорбції аміаку і його взаємодії з NO до N_2O. Підвищення часу контакту або збільшення числа контактних сіток знижує напруженість каталізатора і створюються умови .

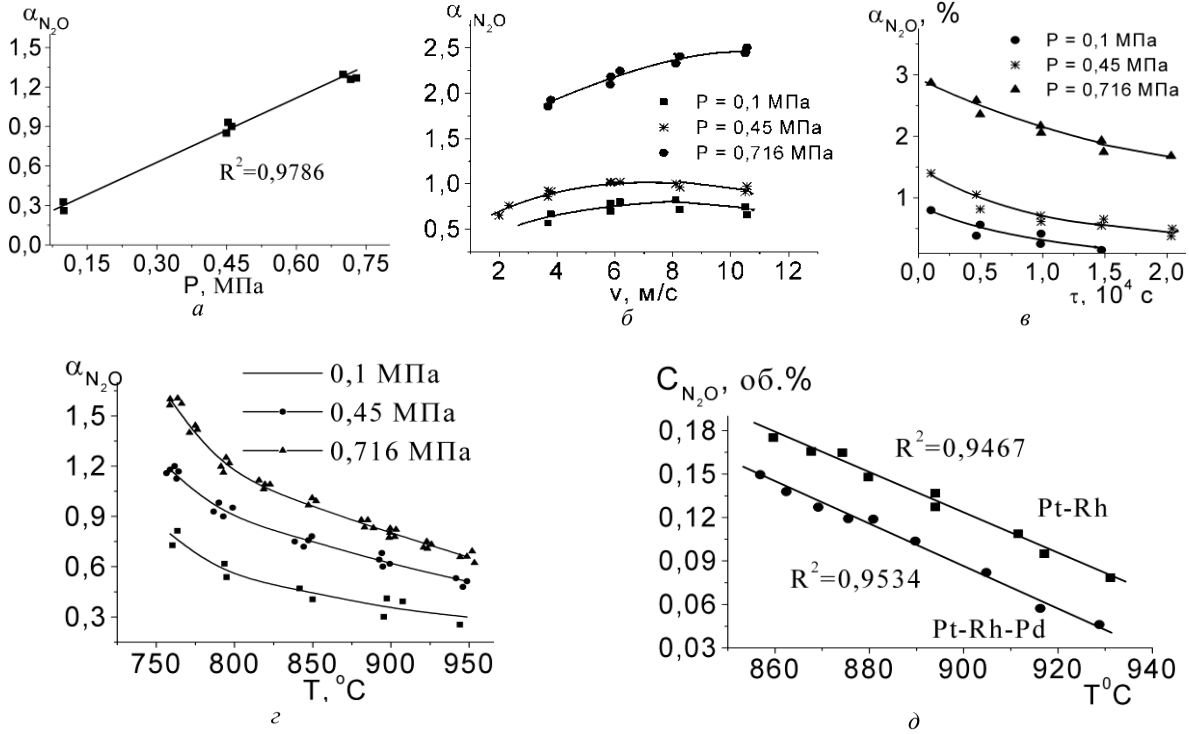


Рис. 3.3. Залежність ступеня перетворення в N_2O в якості побічного продукту при окисненні аміаку на металах платинової групи: *а* – від тиску; *б* – від лінійної швидкості; *в* – від часу контакту; *г* – від температури на Pt–Rh каталізаторі; *д* – залежність концентрації N_2O від складу каталізатора

для спрямування процесу в бік цільової реакції утворення NO. Вихід N_2O зростає при збільшенні лінійної швидкості до певної межі, а потім не змінюється. При збільшенні швидкості газу поліпшується тепло- і масообмін між газом і каталізатором, підвищується температурний градієнт від каталізатора до газової фази за рахунок зменшення діаметра високотемпературного шару, який оточує нитку каталізатора. Це призводить до спливання побічних реакцій і утворення більшої кількості N_2O. У тканинній сітці місця перетинів дротів екрануються одне одним, а у в'язаній сітці рівномірний розвиток поверхні дроту по всій довжині призводить до значного збільшення ефективності каталізатора і внаслідок цього зниження утворення N_2O як побічного продукту (*Близнюк, Савенков & Голобородько*, 1997), (*Близнюк*, 1998), (*Близнюк*, 2000), (*Близнюк, Савенков & Ратушная*, 2007), (*Близнюк*, 2009).

Для підтримки високого виходу NO при веденні процесу під тиском і забезпечення мінімальних втрат аміаку у вигляді оксиду динітрогену, а також для вирівнювання концентрації NH_3 та швидкості газового потоку по перетину реактора необхідно реконструювати змішувач аміаку з повітрям, встановити в реакторі розподільник і детурбулізатор аміачно-повітряної суміші для зменшення турбулентних пульсацій. Процес окиснення необхідно проводити при лінійній швидкості 2–4 м/с, температурі 880–920°С і часі контакту $(1{,}3–1{,}7)\cdot10^{-4}$ с на платиноїдному каталізаторі, що дозволить скоротити кількість N_2O до 450–550 ppm, що відповідає ~3,5–4,5 кг N_2O на 1 т HNO_3.

Оксид динітрогену утворюється при високотемпературному окисненні аміаку на платино-родієвому каталізаторі в результаті побічної реакції між NH_3 та NO на перших по ходу газу сітках каталізаторного пакета. Причиною більшого утворення N_2O на родії може бути більш сильний зв'язок NO з родієм, ніж з платиною. Зменшення швидкості десорбції з каталітичної поверхні після утворення NO збільшує ймовірність його взаємодії з NH_3 з утворенням N_2O. Піки температур утворення N_2, N_2O та NO на платині відрізняються на декілька сотень градусів. Для родію піки температур утворення N_2 та NO частково перекриваються піком утворення N_2O. Оскільки при температурі каталізу PtO_2 і RhO летючі, а Rh_2O_3 — ні, то платино-родієвий каталізатор в процесі роботи деградує, і в наслідок винесення платини на поверхню каталізатора виходить родій, що сприяє протіканню реакції утворення N_2O. Порівняльні дослідження вмісту компонентів сплаву сіток і шламу, відібраного з різних місць його осідання в промислових умовах, показали, що в шламі платини в 4–5 разів більше, ніж родію в порівнянні з їх співвідношенням у вихідному сплаві сіток (*Близнюк, Савенков, & Ратушная*, 2008), (*Близнюк*, 2009).

Після сіток, що містять паладій, концентрація оксиду динітрогену в газі менше і знижується зі зростанням концентрації Pd в сплаві. Паладій спри-

яє розкладанню N_2O до N_2 і адсорбованого оксигену, який гальмує адсорбцію оксиду динітрогену. У присутності аміаку атоми адсорбованого оксигену не перешкоджають подальшій дисоціації N_2O, тому сітки, що містять паладій, слід розміщувати в каталізаторному пакеті першими по ходу газу, де вміст аміаку в реакційній суміші ще високий. Це дозволяє при оптимальних технологічних параметрах знизити концентрацію оксиду динітрогену після реактора високотемпературного окиснення аміаку до 200–300 ppm, що відповідає ~1,3–2,0 кг N_2O на 1 т HNO_3.

Дослідження оксидних каталізаторів показали, що на Co_3O_4 при досить високій активності по NO утворюється порівняно мало N_2O як побічного продукту, однак через невисоку термостійкість він не використовується в якості високотемпературного каталізатора окиснення аміаку. Додавання термо- і кислотостійкого ZrO_2, а також промотуючих і структуроутворюючих добавок дозволили розробити термостабільний та стійкий до термоударів каталізатор Co–Zr–Cr–Li–O з високою селективністю по NO і мінімальною селективністю по N_2O (рис. 3.1) в порівнянні з іншими оксидними каталізаторами й на основі металів платинової групи. Застосування двоступеневої системи, що складається з 8 платиноїдних сіток, які містять паладій, і шару 120–150 мм каталізатора Co–Zr–Cr–Li–O, дозволить при оптимальних технологічних параметрах зменшити вихід N_2O на 20–30%. При температурі 1123 К ступінь перетворення в NO становить ~95–96%, а в N_2O ~0,15–0,2%. Двошарова оксидна каталізаторна система Co–Zr–Cr–Li–O (I шар) і Fe–Zr–Mn–Bi–O (II шар) дає можливість знизити концентрацію оксиду динітрогену до 100–150 ppm (*Близнюк*, 2009).

Компонентами шкідливих викидів у виробництві нітратної кислоти є оксиди нітрогену (II, IV), сумарну концентрацію яких позначають NO_x, і оксид динітрогену. Економічна ефективність очищення викидних газів від NO_x селективним відновленням визначається кількістю газу-відновника, а також вартістю каталізатора. У сучасних агрегатах виробництва нітратної кислоти УКЛ-7 для очищення від оксидів нітрогену (II, IV) аміаком застосовуються алюмованадієві каталізатори АОК-78-55М та АВК-10М. Після реактора в очищених газах вміст NO_x не може перевищувати 0,005% об., а аміаку 0,015% об. Згідно з промисловим даними вміст N_2O в неочищеному і в очищеному газі після реактора низькотемпературного каталітичного очищення майже однаковий, а іноді навіть вищий, ніж до очищення. Дослідження показали, що при різних температурах і кількостях аміаку, який подається на відновлення, ванадійвмісні промислові каталізатори АОК-78-55, АВК-10, АПК-2 можуть як відновлювати, так і виробляти оксиди нітрогену (I, II, IV). Кількість утворюваного N_2O зростає зі збільшенням вмісту ванадію в каталізаторі. У зв'язку з тим, що ні на одному промисловому низькотемпературному каталізаторі, який застосовується в реакторі каталітичного очищення, розкладання N_2O не відбувається, розроблено

ефективний каталізатор відновлення N_2O в газах при збереженні норм витрати по аміаку та NO_x. На основі випробування дво- і трикомпонентних композицій найбільш активних оксидів заліза, кобальту, хрому та магнію розроблений і запропонований до впровадження ефективний оксидний каталізатор Fe–Cr–Co–Mg–O. Визначено умови, при яких селективність максимальна, і запропонована технологія виготовлення у вигляді блоків стільникової структури.

Дослідження залежності ступеня відновлення оксиду динітрогену аміаком від температури на розробленому Fe–Cr–Co–Mg–O каталізаторі при різній об'ємній швидкості газу показали високу ступінь очищення від N_2O (~95%) при об'ємній швидкості газу 10000 год$^{-1}$ і температурі 270°C. При нестачі аміаку сумарний ступінь відновлення NO_x невисокий, але при збільшенні співвідношення NH_3:NO_x він зростає, і при співвідношенні, рівному (1,2–1,4):1 та температурі 270°C досягає 94–97%. Ступінь очистки 97% забезпечує норму вмісту NO_x на рівні 0,005% об. Верхня межа залежить від того, наскільки надлишок аміаку прореагує з киснем або оксидами нітрогену.

Результати досліджень залежності концентрації оксиду динітрогену на виході з реактора від температури при різних співвідношеннях NH_3:NO_x, представлені на рис. 3.4, показують, що при оптимальних параметрах концентрація N_2O на оксидному каталізаторі Fe–Cr–Co–Mg–O мінімальна. При температурі 230–270°C і знижених співвідношеннях NH_3:NO_x можливе як відновлення оксиду динітрогену, так і його утворення. При підвищених співвідношеннях NH_3:NO_x переважає утворення N_2O у всьому вивченому інтервалі температур (*Близнюк,* 2009), (Бли*знюк, Савенков, Яковишин & ін*., 2010).

У зв'язку з тим, що газ, який відходить з абсорбційної колони в агрегатах виробництва нітратної кислоти УКЛ-7, містить від 2,5 до 2,8% об. кисню, знадобилося вивчення процесу відновлення оксиду динітрогену аміаком в залежності від температури на Fe–Cr–Co–Mg–O каталізаторі при різній концентрації кисню. При підвищенні вмісту кисню в газовій суміші від 0,25 до 6,0% об. концентрація оксиду динітрогену в суміші зростає повільно до температури 350°C, але різко починає зростати при підвищенні температури понад 350°C (рис. 3.4). Збільшення концентрації кисню в реакційній суміші від 0,1 до 3,0% об. підвищує ступінь відновлення NO. У присутності кисню концентрація N_2O зменшується з ростом концентрації O_2, а при постійній концентрації кисню збільшується з ростом температури. Підвищення співвідношення NH_3:NO_x від 0,8 до 2,0 збільшує максимальний ступінь відновлення NO_x, але супроводжується зростанням концентрації N_2O незалежно від концентрації кисню в реакційній суміші. Збільшення швидкості газу від 7000 до 64000 год$^{-1}$ знижує максимальний ступінь відновлення NO_x від 97% до 60%, але зменшує також концентрацію N_2O на виході з реактора незалежно від концентрації кисню в реакційній суміші (рис. 3.4). Оптимальними

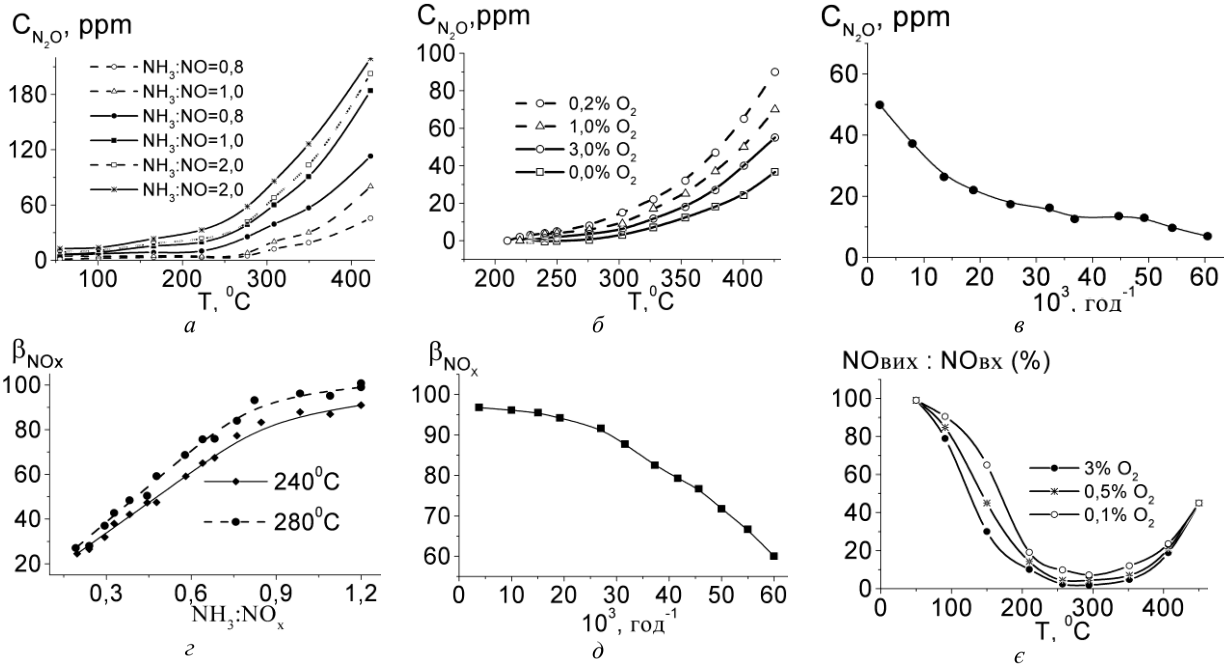


Рис. 3.4. Залежність залишкового вмісту N_2O (C_{N_2O}):

а – на каталізаторі Fe–Cr–Co–Mg–O (- -) та промисловому АВК-10М (-) від температури.
Каталізатор Fe–Cr–Co–Mg–O: залежність *б* – від температури при різному вмісті O_2 в суміші;
в – від об'ємної швидкості; залежність ступеня відновлення NO_x; *г* – від NH_3:NO_x; *д* – від об'ємної швидкості;
є – від температури при різному вмісті O_2

умовами проведення процесу відновлення оксидів нітрогену аміаком на каталізаторі Fe–Cr–Co–Mg–O є:

- температура 230–270°C,
- об'ємна швидкість газу 10000 год$^{-1}$,
- співвідношення NH_3:(NO_x+N_2O) ~ 1,25 (*Близнюк*, 2009), (*Огурцов & Близнюк*, 2012), (*Огурцов, Близнюк, Савенков & др*., 2012), (*Близнюк, Клещев, Огурцов & та ін.*, 2013),].

Розроблені оксидні каталізатори до та після роботи представляють собою тверді розчини на основі $Fe_2O_3{\cdot}Cr_2O_3$, $FeO{\cdot}MgO$ та Fe_2O_3 MgO, які показали високу стабільність композиції і при роботі практично зберегли хімічний та фазовий склад (табл. 3.3).

Таблиця 3.3

Характеристики Fe–Cr–Co–Mg–O каталізатора до та після роботи (*Близнюк*, 2009)

Характеристика	$S_{пит}$, м^2/г	Питома маса, г/г		Об'єм пор, $V_п$, мм^3/г	$\frac{d_{поз}}{d_{іст}}$	Розподіл об'єму пор, мм^3/г, по радіусам, нм,			
		$d_{іст.}$	$d_{поз.}$			< 15	15–50	50–100	>100
до	38,8	4,96	2,95	385,0	59,4	9,9	158,9	131,0	86,2
після	32,8	5,55	3,15	312,0	56,7	–	151,5	128,5	32,5

На основі результатів досліджень запропоновано кінетичну схему механізму відновлення оксидів нітрогену на Fe–Cr–Co–Mg–O каталізаторі, розроблено кінетичну та математичну модель процесу селективного відновлення NO_x та N_2O аміаком (*Близнюк*, 2009), (*Огурцов, Близнюк, Савенков & др.*, 2012), (*Огурцов & Близнюк*, 2012), (*Близнюк, Клещев, Огурцов & ін*., 2013), (*Близнюк, Клещев & Огурцов*, 2013). При вивченні впливу кінетичних параметрів на процес відновлення оксидів нітрогену аміаком встановлений механізм, що протікає за маршрутами:

$$4NH_3 + 6NO \xrightarrow{k_1} 5N_2 + 6H_2O, \quad (3.7)$$

$$4NH_3 + 3NO_2 \xrightarrow{k_2} 3{,}5N_2 + 6H_2O, \quad (3.8)$$

$$4NH_3 + 6N_2O \xrightarrow{k_3} 8N_2 + 6H_2O, \quad (3.9)$$

$$4NH_3 + 3O_2 \xrightarrow{k_4} 2N_2 + 6H_2O \quad (3.10)$$

Для математичного опису процесу застосовувалася модель ідеального витіснення по газовій фазі з використанням рівнянь матеріального балансу по аміаку, азоту і оксиду динітрогену з урахуванням процесів перенесення. Концентрація речовин на поверхні оксидного каталізатора визначалася з си-

стеми рівнянь, що описують процес на пористій поверхні контакту в стаціонарних умовах:

$$dC_i / d\tau = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{l} w_j \,, \tag{3.11}$$

де $i = 1, 2 \ldots n$;

n — число реагентів, що беруть участь в реакції (NH_3, NO, NO_2, N_2O, O_2, N_2, H_2O);

$j = 1,2 \ldots l$;

l — число реакцій;

C_i — концентрація i-го компонента;

w_j — швидкість j-ої реакції ($w_j = dC_i / d\tau$).

В результаті рішення системи рівнянь (3.11) отримані функціональні залежності:

$$w_1 = k_{01} \exp(-E_1 / RT) C_{NH_3}^{m_1} C_{NO}^{m_2}, \tag{3.12}$$

$$w_2 = k_{02} \exp(-E_2 / RT) C_{NH_3}^{m_3} C_{NO_2}^{m_4}, \tag{3.13}$$

$$w_3 = k_{03} \exp(-E_3 / RT) C_{NH_3}^{m_5} C_{N_2O}^{m_6}, \tag{3.14}$$

$$w_4 = k_{04} \exp(-E_4 / RT) C_{NH_3}^{m_7} C_{O_2}^{m_8}, \tag{3.15}$$

де m_i — порядок реакції по даному компоненту.

Дані рівняння (3.12)–(3.15) дозволили визначити константи швидкості, енергії активації та порядки реакцій по кожному компоненту. На підставі розробленої математичної моделі розрахований ступінь конверсії оксиду динітрогену й аміаку при різних співвідношеннях NH_3:N_2O та різних температурах (рис. 3.5, *а*).

На рис. 3.5, *б* приведена залежність ступеня відновлення NO_x аміаком від температури на каталізаторі Fe–Cr–Co–Mg–O. Зіставлення експериментальних і розрахункових даних показало хороший збіг. Проведене в рамках запропонованої схеми моделювання дає кількісний опис процесу, а запропонований механізм адекватно описує експериментальні результати.

Розроблено технологію виготовлення Fe–Cr–Co–Mg–O каталізатора у вигляді блоків стільникової структури. Запропоновано схему двоступеневої очистки викидних газів нітратнокислотних виробництв від оксидів нітрогену (N_2O+NO_x), яка наведена на рис. 3.5, *в*.

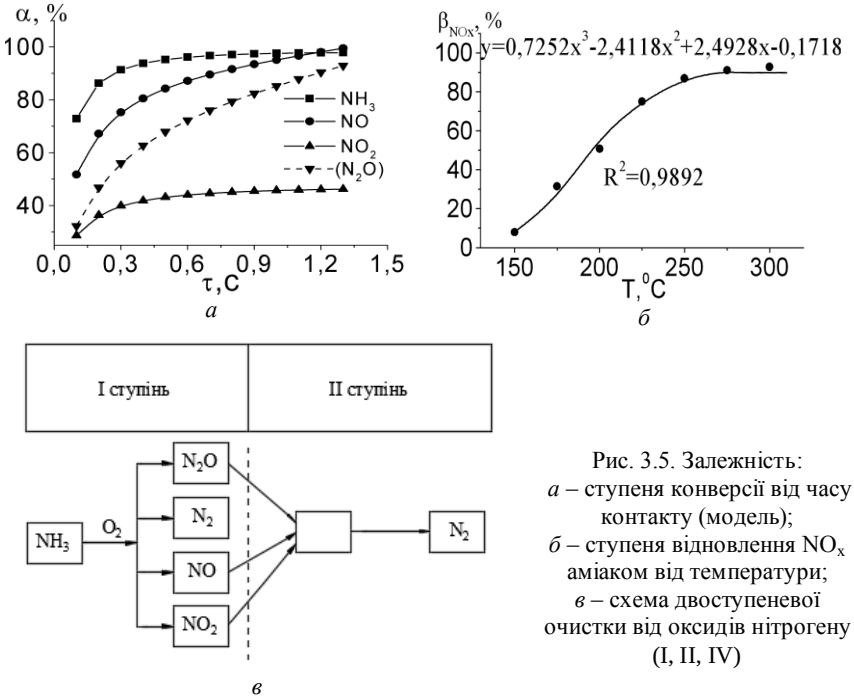


Рис. 3.5. Залежність:
а – ступеня конверсії від часу контакту (модель);
б – ступеня відновлення NO_x аміаком від температури;
в – схема двоступеневої очистки від оксидів нітрогену (I, II, IV)

Аналіз даних розподілу температур газового потоку по перерізу промислового реактора показав на просторову неоднорідність концентрації аміаку і, як наслідок, флуктуації температур по перетину сіток, та підвищення швидкості утворення побічних продуктів азоту й оксиду динітрогену. Одночасно турбулентні пульсації приводять до збільшення втрат платини. Для вирівнювання газового потоку по перетину реактора окиснення аміаку, застосування інтенсивних методів ведення процесу в промислових реакційних об'ємах вивчена аеродинаміка газового потоку, проведені теоретичні дослідження і випробування каталітичних елементів різної форми для розробки оптимальної конструкції реактора та каталітичного контакту. Порівняльні дослідження каталітичного елементу показали переваги параболоїдної форми (рис. 3.6) (*Близнюк, Савенков & Голобородько*, 1997), (*Близнюк*, 1998), (*Близнюк*, 2000), (*Близнюк*, 2009).

Проведені промислові випробування реактора в агрегаті виробництва нітратної кислоти під тиском 0,716 МПа з параболоїдною формою каталітичного елементу (рис. 3.6) з 6 платиноїдними сітками, розташованими на спеціально розробленій конструкції пристрою у вигляді об'ємного колосникового елемента, який підтримує платиноїдний каталізатор, а також спеціа-

льного розподільного пристрою для рівномірної подачі аміачно-повітряної суміші (АПС) на платиноїдний каталізатор. Впровадження такої конструкції у агрегатах нітратної кислоти призвело (табл. 3.4) до зниження гідравлічного опору в реакторі через зменшення лінійної швидкості газу з 4,5 до 3,2 м/с в результаті підвищення каталітичної поверхні в 1,5 рази, що дало можливість збільшити ступінь конверсії на 0,5–1,5%, знизити безповоротні втрати МПГ з 0,165 г/т до 0,104 г/т нітратної кислоти.

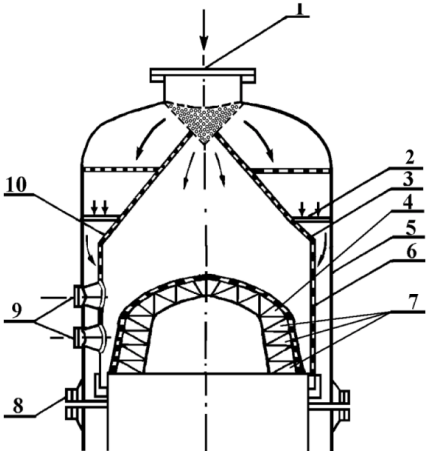


Рис. 3.6. Конструкція реактора з параболоїдними сітками:
1 – вхід АПС, *2* – кільцева решітка; *3, 6, 10* – розподільний пристрій;
4 – сітки металів платинової групи; *5* – корпус реактора; *7* – конічні колосники;
8 – фланцеве з'єднання; *9* – оглядові вікна

Реконструкція змішувача аміаку з повітрям, установка розподільника і детурбулізатора дали можливість вирівняти концентрації в газовому потоці перед пакетом каталізаторних сіток, середню швидкість та інтенсивність турбулентних пульсацій аміачно-повітряної суміші, що призвело до зростання конверсії NH_3 у NO і зменшення утворення N_2 та N_2O.

Використання замість повітря технічного кисню для окиснення аміаку є ефективним, тому що суттєво скорочуються витрати енергії на транспортування газу внаслідок зменшення його об'ємів по всій технологічній лінії виробництва нітратної кислоти, дозволяє отримувати концентрований нітрозний газ, збільшується швидкість окиснення NO до NO_2. Досліджено процес окиснення аміаку киснем в трубчастому реакторі і встановлені технологічні параметри, при яких ступінь перетворення NH_3 у NO склав 96–97% при мінімальній концентрації N_2O. На підставі експериментальних даних створена модель процесу для розрахунку кількості трубок, теплових пото-

ків, технологічних параметрів процесу з використанням двошарового оксидного каталізатора (в трубках Co–Zr–Cr–Li–O; в кошику Zr–Fe–Mn–Bi–O). Результати порівняльних досліджень на різних каталізаторах показали високий ступінь перетворення NH_3 у NO на двошаровому оксидному каталізаторі при мінімальному утворенні оксиду динітрогену (*Близнюк, Савенков & Співаков*, 2001), (*Близнюк, Савенков & Ратушная*, 2007), (*Bliznjuk, Savenkov & Jakovishin*, 2008), (*Близнюк, Савенков & Ратушная*, 2008), (*Близнюк*, 2009).

Таблиця 3.4

Показники роботи реакторів з різною формою каталітичних елементів

Показник	Форма каталітичного елемента		
	горизонтальна	конічна	параболоїдна
Навантаження, $нм^3$/год.	5600–6300	5600–6300	5600–6300
Площа поверхні, $м^2$	2,543	3,56	3,8145
Вкладення металів платинової групи: загальне (разове завантаження), кг кількість сіток, шт. г/т HNO_3	 21,0 12 0,705	 20,00 7–8 0,6995	 17,5 6 0,6326–0,5535
Пробіг сіток, год.	2100–2200	2200–2520	2700–2880
Швидкість газу, м/с	4,63–4,87	3,83	3,2
Безповоротні втрати металів платинової групи, г/т HNO_3: платиноїдний каталізатор двоступеневий каталізатор	 0,165–0,163 0,115–0,130	 0,149–0,122 0,010–0,103	 0,104–0,100 0,073–0,09
Гідравлічний опір системи, початок/кінець пробігу, мм вод. ст.	120	95–100	60–70/50–60
Ступінь конверсії у NO, α_{NO}, %	94,0	94,5	95,5

Розроблено технологічну схему отримання оксиду динітрогену великої одиничної потужності низькотемпературним окисненням аміаку технічним O_2 та повітрям з високими техніко-економічними показниками, екологічною безпекою, високим виходом і якістю цільового продукту, що дозволяє отримувати газоподібний або рідкий оксид динітрогену високої чистоти.

Принципова схема установки представлена на рис. 3.7.

Аміак, що пройшов аміачний випарник **1**, і повітря (або O_2 не менше 95%) стискають (0,25 МПа), очищають у фільтрах **1, 2**, змішують у змішувачі **3**. Зі змішувача **3** аміачно-повітряна (аміачно-киснева) суміш надходить в змішувач ***3а,*** розташований в контактному вузлі окиснення NH_3. Ретельно перемішана аміачно-повітряна (аміачно-киснева) суміш надходить в трубний простір трубчастого реактора **4**. У міжтрубний простір реактора пода-

ють теплоносій (конденсат або азот) для підігріву суміші під час пуску установки або відведення тепла реакції при робочому режимі. Реакційна суміш, яка містить N_2O, H_2O, N_2, NH_3 та O_2, надходить на I шар оксидного каталізатора, де ступінь перетворення в оксид динітрогену становить 92–93%. Потім суміш надходить на II шар оксидного каталізатора, де відбувається остаточна конверсія аміаку до оксиду динітрогену. Загальний ступінь конверсії NH_3 до N_2O становить 99,5%. Суміш, що виходить з реактора і містить 0,3–0,5% NO_x, подають в реактор селективного очищення **5**. Очищений від NO_x газ надходить через теплообмінник **6** і холодильник-конденсатор-сепаратор **7** в ємність зневодненої суміші **8** для накопичення. Газоподібний оксид динітрогену направляють в компресор **9**, з якого подають в апарати **10** та **11** глибокого очищення від домішок NH_3 та NO_x. З апарату **11** оксид динітрогену направляють в сепаратор **12**, де видаляють інертні гази. Рідкий або газоподібний N_2O з вузла вилучення інертних газів **12** подають в збірник **13**, з якого відвантажують споживачеві. Технологічні параметри, що забезпечують високий вихід якісного оксиду динітрогену, мають такі значення:

- температура в реакторі 600–610 К;
- лінійна швидкість газу 2,5–4,0 м/с;
- співвідношення NH_3:O_2=(1,0–1,2):1.

Цільовий продукт після очистки містить: 94% N_2O; 0,5–0,7% O_2; 5°–6% N_2; NO_x < 25 ppm; NH_3 < 5 ppm (*Близнюк*, 2000), (*Bliznjuk & Prezhdo*, 2003), (*Близнюк & Савенков*, 2004), (*Близнюк, Савенков & Огурцов*, 2005) (*Близнюк*, 2009).

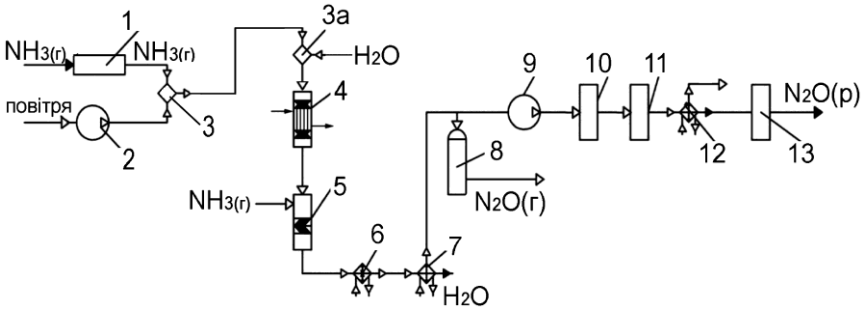


Рис. 3.7. Принципова схема отримання N_2O:
1 – аміачний випарник; *2* – блок розділення повітря; *3, 3а* – змішувачі;
4 – трубчастий реактор; *5* – реактор каталітичної очистки; *6* – теплообмінник;
7 – холодильник-конденсатор-сепаратор; *8* – ємність для зберігання $N_2O_{(г)}$;
9 – компресор; *10, 11* – холодильники-конденсатори;
12 – вузол видалення інертних газів; *13* – збірник $N_2O_{(р)}$

Таким чином, розроблені термостійкі та селективні оксидні каталізатори складу Co–Zr–Cr–Li–O і Fe–Zr–Mn–Bi–O, досліджено кінетику, обґрунтовано механізм і розроблена математична модель окиснення аміаку для розрахунку висоти шарів та технологічних параметрів для досягнення високого виходу NO і мінімізації утворення N_2O як побічного продукту. Визначено вплив реакційного середовища на формування активної каталітичної структури та динаміки зміни структури і фазового складу оксидних каталізаторів. Розроблено фізико-хімічні основи структурно-кінетичного модифікування оксидних цирконійвмісних шихт на стадіях приготування оксидних каталізаторів методом екструзії. Знайдено технічні рішення мінімізації вмісту оксиду динітрогену в газах виробництва нітратної кислоти. Розроблено активний каталізатор Fe–Cr–Co–Mg–O низькотемпературного селективного відновлення оксидів нітрогену аміаком і встановлені оптимальні технологічні параметри процесу, що забезпечують ступінь очищення від N_2O на рівні 95–96%. Запропонований селективний каталізатор Mn–Ni–Bi–Li–O низькотемпературного окиснення аміаку до N_2O і визначені оптимальні технологічні параметри процесу, при яких селективність максимальна. Розроблено технологічну схему отримання N_2O низькотемпературним окисненням аміаку киснем, яка характеризується високими техніко-економічними показниками, екологічною безпекою, високим виходом та якістю цільового продукту в газоподібному або рідкому стані (*Близнюк*, 2009).

3.5. Дослідження рівноваги в системі оксиди нітрогену – нітратна кислота – вода, що розшаровується

Одним з найбільш раціональних шляхів отримання розчинів N_2O_3–N_2O_4 є розкладання тетраоксиду динітрогену водою з подальшою ректифікацією суміші, що утворюється. Основою для створення і здійснення високоефективного технологічного процесу є дані по рівновазі між оксидами нітрогену і водними розчинами нітратної кислоти. Відомості, що стосуються цього питання, відносяться, головним чином, до гомогенних систем з порівняно низьким парціальним тиском оксидів нітрогену. У зв'язку з цим становить теоретичний і практичний інтерес дослідження рівноваги при підвищених парціальних тисках оксидів нітрогену в гетерогенній системі оксиди нітрогену – нітратна кислота – вода. З огляду на ту обставину, що при високих парціальних тисках оксидів нітрогену істотний вплив на склад парової фази надають як полімеризація діоксиду нітрогену, так і процес утворення триоксиду динітрогену, важливого значення набуває правильний методологічний підхід до розрахунку рівноваги.

Для розрахунку рівноважного складу пари необхідно враховувати не тільки константу рівноваги реакції полімеризації діоксиду нітрогену, розра-

ховану за рівнянням (*Bodenstein*, 1922), а й константу рівноваги утворення триоксиду динітрогену (*Verhock & Daniels*, 1931).

Отримані результати експериментів представлені в табл. 3.5. Основні дослідження були проведені в діапазоні тисків 0,1–1,1 МПа при температурах 293–353 К, початкових масових концентраціях нітратної кислоти 40,0–68,4% і вихідних масових співвідношеннях тетраоксиду динітрогену до води 1:2÷12:1.

На підставі отриманих експериментальних даних розраховували частинні константи рівноваги: $K_1 = P_{NO} / P_{NO_3}^3$; $K_2 = P_{HNO_3}^2 / P_{H_2O}$. При розрахунку парціальних тисків компонентів виходили з того, що їх сума дорівнює загальному тиску, тобто:

$$P_{заг} = P_{NO} + P_{NO_2} + P_{N_2O_4} + P_{N_2O_3} + P_{HNO_3} + P_{H_2O} \qquad (3.16)$$

Вище зазначалося, що надійної методики безпосереднього визначення всіх компонентів газової фази не існує і тому їх вмісти виражали в перерахунку на будь-який з компонентів. Так, наприклад, вміст NO і N_2O_3 виражено в перерахунку на NO, а вміст HNO_3 і H_2O в перерахунку на HNO_3. Слід зауважити, що склади як в рідкій, так в газовій фазах визначали в масових відсотках. Для окремого визначення кожного з компонентів парової фази і вирази масових концентрацій через молярні застосовували таку методику.

Оскільки масова концентрація нітратної кислоти в рідкій фазі (в умовах рівноваги) визначається досить надійно, то, маючи дані по її значенням для кожного досліду і використовуючи наявні в літературі (*Атрощенко & Каргин*, 1970) відомості про парціальні тиски HNO_3 і H_2O в парі при різних температурах та складах рідкої фази, окремо визначали молярний вміст нітратної кислоти і води в паровій фазі. Так як мольний вміст HNO_3 і H_2O в перерахунку на нітратну кислоту виражається рівнянням:

$$C = C_{HNO_3} + 7C_{H_2O}, \qquad (3.17)$$

а мольна концентрація HNO_3 в перерахунку на вибілену кислоту визначається за рівнянням:

$$C_{виб} = \frac{C_{HNO_3}}{C_{HNO_3} + C_{H_2O}} \cdot 100, \qquad (3.18)$$

Таблиця 3.5

Вплив масового співвідношення $N_2O_4 : H_2O$, вихідної масової концентрації HNO_3 і температури на склад рідкої та парової фаз системи оксиди нітрогену – нитратна кислота – вода

Масове співвідношення $N_2O_4 : H_2O$	Температура, К	Загальний тиск, $Па \cdot 10^5$	Рівноважна масова концентрація HNO_3, %	Масовий склад парової фази, %				Парціальний тиск компонентів парової фази, $Па \cdot 10^5$						Частинна константа рівноваги, $lgK_1 = lg P_{NO} / P_{NO_3}^3$
				експеримент		розрахунок								
				Вміст NO та N_2O_3 в перерахунку на NO	Вміст H_2O и HNO_3 в перерахунку на HNO_3	Вміст NO та N_2O_3 в перерахунку на NO	Вміст H_2O та HNO_3 в перерахунку на HNO_3	P_{NO}	P_{NO_2}	$P_{N_2O_4}$	$P_{N_2O_3}$	P_{HNO_3}	P_{H_2O}	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Початкова масова концентрація HNO_3 – 40%														
1 : 2	303	2,421	52,29	57,82	2,35	58,91	2,22	1,770	0,227	0,240	0,165	0,001	0,018	2,1799
	313	3,204	52,37	55,15	3,10	55,96	3,04	2,235	0,379	0,326	0,209	0,002	0,031	1,6134
	333	5,033	52,73	49,74	5,45	49,37	5,37	3,190	0,932	0,532	0,287	0,006	0,087	0,5960
	353	8,033	52,87	43,27	8,12	42,55	8,05	4,473	2,091	0,845	0,393	0,019	0,212	−0,3104
1 : 1	303	2,613	58,47	36,88	1,62	36,07	1,50	1,388	0,368	0,630	0,211	0,002	0,014	1,4448
	313	3,392	58,54	36,22	2,12	34,73	1,97	1,734	0,589	0,788	0,151	0,004	0,025	0,9286
	333	5,804	58,66	31,02	3,68	31,96	3,78	2,717	1,416	1,230	0,371	0,012	0,058	−0,0191
	353	7,936	59,41	26,82	5,81	26,03	6,05	3,046	2,805	1,520	0,359	0,033	0,173	−0,8601
2 : 1	303	2,222	62,54	19,01	1,18	18,67	1,11	0,718	0,443	0,914	0,131	0,003	0,012	0,9169
	313	3,292	62,87	19,35	1,45	19,64	1,30	1,088	0,738	1,239	0,198	0,006	0,022	0,4318
	333	6,000	62,88	18,93	2,47	19,52	2,19	1,903	1,770	1,922	0,325	0,019	0,061	−0,4645
	353	9,291	62,95	17,22	4,20	17,53	3,92	2,588	3,606	2,509	0,389	0,049	0,150	−1,2581

Продовження табл. 3.5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
4 : 1	303	1,936	66,95	6,52	1,20	6,94	1,25	0,265	0,485	1,112	0,053	0,006	0,011	0,3553
	313	3,000	67,31	7,48	1,40	7,98	1,42	0,454	0,836	1,583	0,093	0,010	0,018	−0,1095
	333	5,613	67,47	8,50	2,16	8,86	2,26	0,895	2,003	2,462	0,173	0,030	0,051	−0,9532
	353	10,744	67,52	9,05	3,20	9,68	3,10	1,776	4,507	3,924	0,337	0,075	0,125	−1,7122
6 : 1	303	1,355	68,64	4,62	1,31	4,39	1,41	0,122	0,411	0,785	0,020	0,007	0,010	0,2448
	313	2,322	68,61	5,81	1,58	5,48	1,64	0,249	0,743	1,255	0,046	0,011	0,018	−0,2168
	333	5,807	68,69	7,25	2,29	7,63	2,44	0,807	2,086	2,670	0,163	0,032	0,049	−1,0511
	353	10,743	68,87	7,90	3,15	8,22	3,00	1,529	4,611	4,107	0,236	0,081	0,119	−1,8070
12:1	303	1,548	70,33	2,86	1,50	2,75	1,57	0,113	0,451	0,946	0,021	0,007	0,010	0,0905
	313	2,616	70,61	4,29	1,62	4,40	1,64	0,229	0,812	1,499	0,046	0,013	0,017	−0,3688
	333	5,613	69,94	5,91	2,30	5,59	2,17	0,599	2,101	2,708	0,122	0,037	0,046	−1,1899
	353	10,646	70,55	6,93	3,30	7,13	3,24	1,203	4,712	4,289	0,239	0,091	0,112	−1,9394
Початкова масова концентрація HNO_3 – 50%														
1 : 2	293	0,968	57,48	32,04	2,00	31,37	2,15	0,484	0,177	0,244	0,052	0,001	0,010	1,9409
	303	1,310	57,42	31,68	2,61	32,41	2,92	0,646	0,262	0,317	0,069	0,002	0,015	1,5553
	313	1,891	57,61	31,69	3,28	31,49	3,48	0,898	0,436	0,432	0,096	0,003	0,026	1,0348
	323	2,809	57,83	32,16	4,02	30,76	4,18	1,287	0,724	0,606	0,141	0,006	0,045	0,5304
	333	4,648	58,01	30,84	4,69	30,19	4,74	2,182	1,222	0,915	0,257	0,011	0,061	0,0776
	343	6,098	58,44	29,87	5,20	30,16	5,30	2,690	1,837	1,125	0,311	0,018	0,117	−0,3626
	353	8,034	58,68	29,10	6,15	30,03	6,29	3,334	2,702	1,410	0,379	0,030	0,179	−0,7721
1 : 1	293	1,645	60,77	28,55	1,09	27,76	0,94	0,736	0,233	0,548	0,122	0,003	0,006	1,7648
	303	2,426	60,82	29,43	1,55	29,69	1,40	1,122	0,392	0,715	0,181	0,003	0,013	1,2701
	313	3,383	61,17	29,02	2,02	29,54	1,82	1,537	0,641	0,934	0,243	0,004	0,024	0,7661
	323	4,740	60,92	29,19	2,56	29,13	2,36	2,093	1,032	1,231	0,329	0,008	0,041	0,2809
	333	6,384	61,24	29,05	3,16	28,53	2,94	2,741	1,590	1,552	0,422	0,013	0,067	−0,1661
	343	8,421	61,31	28,13	3,66	27,70	3,34	3,472	2,391	1,906	0,522	0,023	0,106	−0,5948
	353	11,030	61,39	26,22	4,32	26,61	4,12	4,343	3,492	2,355	0,638	0,037	0,165	−0,9931

Продовження табл. 3.5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
2 : 1	293	1,449	63,87	12,71	0,78	12,32	0,76	0,338	0,275	0,763	0,066	0,002	0,005	1,2109
	303	1,941	63,99	14,10	1,35	14,31	1,39	0,504	0,438	0,892	0,091	0,004	0,012	0,7781
	313	3,022	64,27	15,11	1,60	15,67	1,57	0,830	0,746	1,264	0,152	0,007	0,021	0,3309
	323	4,650	64,01	16,37	1,90	16,75	1,87	1,323	1,243	1,786	0,250	0,012	0,035	−0,1619
	333	6,342	64,17	16,89	2,30	17,15	2,25	1,806	1,903	2,222	0,332	0,021	0,058	−0,5817
	343	8,322	64,30	16,58	3,09	17,08	2,90	2,312	2,821	2,656	0,412	0,034	0,093	−0,9872
	353	11,037	64,28	16,28	3,65	16,90	3,40	2,985	4,097	3,244	0,515	0,053	0,144	−1,3625
4 : 1	293	1,160	67,34	4,70	0,80	4,39	0,75	0,106	0,273	0,753	0,021	0,003	0,004	0,7170
	303	1,933	67,63	6,85	0,98	7,01	1,15	0,266	0,488	1,108	0,054	0,006	0,011	0,3600
	313	2,904	67,81	7,67	1,31	7,86	1,43	0,435	0,821	1,532	0,088	0,010	0,018	−0,1045
	323	4,062	67,82	8,80	1,78	8,33	1,89	0,627	1,302	1,960	0,124	0,018	0,031	−0,5466
	333	5,614	67,69	8,86	2,16	8,96	2,26	0,904	2,000	2,454	0,175	0,030	0,051	−0,9469
	343	7,936	67,85	9,32	2,56	10,57	2,64	1,323	3,075	3,153	0,256	0,048	0,081	−1,3420
	353	9,677	67,98	9,12	3,25	9,02	3,47	1,495	4,241	3,474	0,267	0,075	0,125	−1,7078
6 : 1	293	1,109	69,42	2,51	0,98	2,39	0,90	0,057	0,274	0,758	0,011	0,004	0,005	0,4420
	303	1,696	69,44	3,87	1,27	4,13	1,19	0,173	0,472	1,036	0,028	0,007	0,010	0,1329
	313	2,516	69,58	4,72	1,55	4,68	1,47	0,233	0,790	1,419	0,045	0,012	0,017	−0,3251
	323	3,728	69,67	5,41	1,95	5,28	1,91	0,378	1,293	1,933	0,074	0,021	0,029	−0,7570
	333	5,614	69,81	5,99	2,28	6,20	2,19	0,644	2,086	2,670	0,130	0,035	0,049	−1,1487
	343	8,131	69,80	6,58	2,47	6,85	2,34	0,999	3,258	3,539	0,205	0,056	0,074	−1,5391
	353	10,451	69,93	6,91	3,06	6,76	2,94	1,240	4,629	4,139	0,241	0,088	0,114	-1,9031
12:1	293	1,046	71,47	1,38	0,85	1,40	0,80	0,032	0,269	0,731	0,006	0,005	0,003	0,2140
	303	1,624	71,59	2,55	1,10	2,70	1,03	0,091	0,470	1,027	0,018	0,009	0,009	−0,0550
	313	2,418	71,66	3,22	1,44	3,12	1,37	0,152	0,789	1,415	0,030	0,015	0,016	−0,5086
	323	3,717	71,75	3,89	1,96	3,71	1,96	0,269	1,320	2,014	0,054	0,027	0,033	−0,9318
	333	5,613	71,69	4,39	2,25	3,73	2,19	0,466	2,144	2,820	0,096	0,044	0,043	−1,3251
	343	8,230	71,72	4,81	2,57	4,94	2,41	0,745	3,380	3,809	0,158	0,069	0,069	−1,7146
	353	11,227	71,83	5,15	2,91	5,22	2,74	1,045	4,973	4,777	0,219	0,107	0,106	−2,0706

Продовження табл. 3.5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Початкова масова концентрація HNO_3 – 60%														
1 : 2	303	1,547	62,77	16,70	1,71	15,71	1,80	0,436	0,375	0,654	0,067	0,003	0,012	0,9170
	313	2,516	62,97	17,00	2,03	17,24	2,13	0,749	0,652	0,966	0,120	0,006	0,022	0,4318
	333	4,547	63,14	16,92	3,17	16,76	3,38	1,267	1,546	1,466	0,189	0,018	0,061	−0,4647
	353	5,775	63,12	14,80	5,41	14,10	5,93	1,552	3,042	1,787	0,196	0,049	0,150	−1,2588
1 : 1	303	1,547	65,59	8,88	1,48	8,68	1,62	0,260	0,417	0,809	0,045	0,005	0,011	0,5542
	313	2,807	65,47	10,33	1,60	10,70	1,70	0,555	0,770	1,348	0,105	0,009	0,020	0,0849
	333	4,938	65,58	11,15	2,66	10,99	2,76	0,951	1,786	1,957	0,164	0,025	0,055	−0,7775
	353	7,549	65,35	10,00	4,53	9,29	4,78	1,252	3,520	2,393	0,185	0,064	0,134	−1,5420
2 : 1	303	1,744	67,79	6,41	1,20	6,22	1,27	0,216	0,465	1,006	0,041	0,006	0,010	0,3326
	313	2,711	68,01	7,01	1,46	7,16	1,57	0,373	0,796	1,440	0,073	0,011	0,018	−0,1308
	333	5,515	68,07	8,00	2,25	8,45	2,35	0,842	1,993	2,437	0,162	0,030	0,051	−0,9732
	353	9,483	68,22	8,77	3,23	8,51	3,55	1,392	4,214	3,430	0,247	0,076	0,124	−1,7304
4 : 1	303	1,548	70,37	2,92	1,34	2,75	1,39	0,113	0,451	0,946	0,021	0,007	0,010	0,0905
	313	2,616	70,40	4,08	1,58	4,40	1,64	0,229	0,812	1,499	0,046	0,013	0,017	−0,3688
	333	5,613	70,44	5,32	2,22	5,60	2,07	0,599	2,101	2,708	0,122	0,037	0,046	−1,1899
	353	10,646	70,50	6,53	3,11	7,15	3,04	1,203	4,712	4,289	0,239	0,091	0,112	−1,9394
6 : 1	303	1,648	72,07	2,20	1,28	2,12	1,27	0,074	0,478	1,063	0,014	0,010	0,009	−0,1690
	313	2,516	72,19	2,77	1,58	2,57	1,67	0,132	0,815	1,510	0,026	0,018	0,015	−0,6129
	333	5,805	72,30	3,81	2,29	3,66	2,17	0,404	2,215	3,010	0,086	0,049	0,041	−1,4297
	353	10,645	72,63	4,33	3,30	4,01	3,11	0,789	4,878	4,596	0,162	0,119	0,101	−2,1677
12:1	303	1,694	73,08	1,59	1,43	1,71	1,36	0,056	0,490	1,117	0,011	0,012	0,008	−0,3224
	313	2,466	73,17	1,96	1,65	1,84	1,67	0,093	0,814	1,506	0,019	0,020	0,014	−0,7634
	333	5,322	73,28	2,60	2,35	2,44	2,28	0,267	2,131	2,786	0,053	0,056	0,039	−1,5758
	353	10,646	73,58	3,00	3,31	3,09	3,17	0,599	4,953	4,739	0,125	0,135	0,094	−2,3072

Продовження табл. 3.5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Початкова масова концентрація HNO_3 – 68,4%														
1 : 2	303	1,163	69,02	2,98	1,88	2,90	2,00	0,070	0,383	0,682	0,011	0,007	0,010	0,0955
	313	1,647	69,11	3,30	2,39	3,14	2,54	0,104	0,620	0,896	0,016	0,013	0,017	−0,3601
	333	3,872	69,35	4,05	3,09	4,29	3,14	0,312	1,685	1,742	0,051	0,036	0,046	−1,1856
	353	6,775	69,29	4,31	4,75	4,29	4,80	0,518	3,547	2,430	0,077	0,091	0,112	−1,9353
1 : 1	303	1,356	69,88	3,18	1,62	3,13	1,77	0,088	0,419	0,816	0,015	0,008	0,010	0,0778
	313	1,838	69,79	3,49	1,92	3,30	2,05	0,122	0,664	1,002	0,020	0,013	0,017	−0,3801
	333	4,355	70,21	4,38	2,70	4,60	2,84	0,376	1,813	2,017	0,066	0,037	0,046	−1,2000
	353	7,549	70,15	4,73	4,07	4,62	4,25	0,621	3,814	2,810	0,100	0,092	0,112	−1,9511
2 : 1	303	1,548	71,79	3,28	1,39	3,07	1,36	0,098	0,454	0,960	0,019	0,008	0,009	0,0201
	313	2,516	71,54	3,80	1,65	3,77	1,54	0,190	0,801	1,458	0,037	0,014	0,016	−0,4321
	333	5,226	71,87	4,54	2,41	4,81	2,25	0,472	2,035	2,541	0,093	0,040	0,045	−1,2518
	353	8,420	71,90	4,94	3,63	4,84	3,75	0,698	4,118	3,276	0,121	0,098	0,109	−2,0002
4 : 1	303	1,454	72,78	2,45	1,52	2,20	1,63	0,067	0,443	0,913	0,012	0,010	0,009	−0,1131
	313	2,418	72,99	2,94	1,68	2,81	1,66	0,137	0,793	1,429	0,027	0,017	0,015	−0,5611
	333	5,132	73,04	3,55	2,37	3,68	2,37	0,359	2,046	2,568	0,071	0,046	0,042	−1,3776
	353	8,322	73,07	3,82	3,71	3,61	3,80	0,542	4,147	3,322	0,095	0,113	0,103	−2,1192
6 : 1	303	1,742	74,21	1,92	1,62	1,98	1,73	0,072	0,494	1,135	0,015	0,011	0,015	−0,2238
	313	2,515	73,80	2,35	1,88	2,29	2,00	0,117	0,816	1,513	0,024	0,019	0,026	−0,6669
	333	5,227	73,97	2,92	2,43	3,02	2,55	0,302	2,091	2,682	0,061	0,051	0,040	−1,4811
	353	8,711	74,15	3,20	3,80	3,07	3,97	0,486	4,316	3,598	0,088	0,125	0,098	−2,2186
12:1	303	1,353	75,46	0,75	1,63	0,79	1,73	0,023	0,433	0,872	0,004	0,014	0,007	−0,5477
	313	2,033	75,54	1,01	2,35	0,94	2,40	0,040	0,732	1,218	0,007	0,024	0,012	−0,9915
	333	4,936	75,49	1,39	2,66	1,45	2,62	0,140	2,061	2,606	0,028	0,067	0,034	−1,7961
	353	8,904	75,88	1,74	3,75	1,66	3,60	0,274	4,472	3,863	0,052	0,160	0,083	−2,5138

знаходимо, що

$$C_{HNO_3} = C \cdot \frac{0{,}01 \cdot C_{виб}}{7 - 0{,}06 \cdot C_{виб}}, \quad (3.19)$$

$$C_{H_2O} = C \cdot \frac{0{,}01 \cdot C_{виб}}{7 - 0{,}06 \cdot C_{виб}}, \quad (3.20)$$

де C_{HNO_3} — мольний вміст HNO_3 в паровій фазі, %;

C_{H_2O} — мольний вміст H_2O в паровій фазі, %;

C — мольний вміст HNO_3 та H_2O в перерахунку на нітратну кислоту, %;

$C_{виб}$ — мольний вміст HNO_3 в перерахунку на вибілену нітратну кислоту, %.

Визначивши сумарний масовий вміст монооксиду нітрогену і триоксиду динітрогену в перерахунку на монооксид нітрогену, та прийнявши масовий вміст NO, рівним C_{NO}, масовий вміст N_2O_3 можна визначити за рівнянням:

$$C_{N_2O_3} = \frac{76}{30} \cdot \left(C^*_{NO} - C_{NO} \right), \quad (3.21)$$

де $C_{N_2O_3}$ — масовий вміст N_2O_3 в паровій фазі, %;

76 і 30 — молекулярні маси N_2O_3 та NO відповідно, кг/кмоль;

C^*_{NO} — сумарний масовий вміст NO та N_2O_3 в перерахунку на монооксид нітрогену, %;

C_{NO} — масовий вміст NO в паровій фазі, %.

Сумарний масовий вміст компонентів в паровій фазі становить 100%. Прийнявши масовий вміст діоксида нітрогену рівним C_{NO_2}, масовий вміст тетраоксиду динітрогену набуває вигляду:

$$C_{N_2O_4} = B - C_{NO_2}, \quad (3.22)$$

де $B = 100 - C^*_{NO} - C_{HNO_3} - C_{H_2O}$;

C^*_{NO} — сумарний масовий вміст NO і N_2O_3 в перерахунку на NO, %;

C_{HNO_3} — масовий вміст HNO_3, %;

C_{H_2O} — масовий вміст H_2O, %;

Мольна частка *i*-того компонента виражається через його масовий вміст рівнянням:

$$y_i = \frac{C_i / M_i}{\Sigma C_i / M_i}, \tag{3.23}$$

де y_i — мольна частка *i*-того компонента, відносна одиниця;

M_i — молекулярна маса *i*-того компонента, кг/кмоль;

C_i — масовий вміст *i*-того компонента, кг;

$\Sigma C_i / M_i$ — сума кмоль всіх компонентів, що входять до складу парової фази, кмоль.

В даному випадку, сума кмоль всіх компонентів може бути представлена у вигляді:

$$\Sigma C_i / M_i = \frac{C_{NO}}{30} + \frac{C_{N_2O_3}}{76} + \frac{C_{N_2O_4}}{92} + \frac{C_{NO_2}}{46} + \frac{C_{HNO_3}}{63} + \frac{C_{H_2O}}{18}, \tag{3.24}$$

Підставивши у рівняння (3.24) вирази (3.21) та (3.22), після перетворення отримаємо

$$\Sigma C_i / M_i = A + \frac{C_{NO_2}}{92}, \tag{3.25}$$

де $A = \frac{62}{30 \cdot 92} \cdot C^*_{NO} + \frac{29}{63 \cdot 92} \cdot C_{HNO_3} + \frac{74}{18 \cdot 92} \cdot C_{H_2O} + \frac{100}{92}$.

З рівняння константи рівноваги реакції полімеризації діоксиду нітрогену випливає:

$$P^2_{NO_2} - K_3 \cdot P_{N_2O_4} = 0. \tag{3.26}$$

Згідно із законом Дальтона:

$$P_{NO_2} = y_{NO_2} \cdot P_{заг}, \tag{3.27}$$

$$P_{N_2O_4} = y_{N_2O_4} \cdot P_{заг}. \qquad (3.28)$$

Визначивши за рівнянням (3.23) значення мольних часток NO_2 і N_2O_4 та замінивши за рівнянням (3.25) $\Sigma C_i / M_i$ на $A = \dfrac{C_{NO_2}}{92}$, за рівняннями (3.27) та (3.28) знаходимо:

$$P_{NO_2} = \frac{C_{NO_2}}{46 \cdot \left(A + C_{NO_2} / 92 \right)} \cdot P_{заг}, \qquad (3.29)$$

$$P_{N_2O_4} = \frac{C_{N_2O_4}}{46 \cdot \left(A + C_{NO_2} / 92 \right)} \cdot P_{заг}. \qquad (3.30)$$

Підставивши у рівняння (3.26) вирази (3.29) та (3.30) і замінивши згідно рівняння (3.22) $C_{N_2O_4}$ на вираз $B - C_{NO_2}$, після перетворень отримаємо:

$$\left(P_{заг} + \frac{23}{92} K_3 \right) \cdot C_{NO_2}^2 + \left[\frac{23}{92} K_3 \cdot (92A - B) \right] \cdot C_{NO_2} - 23K_3 \cdot A \cdot B = 0 \qquad (3.31)$$

З рівняння (3.31) визначаємо масовий вміст діоксиду нітрогену, з рівняння (3.22) — масовий вміст тетраоксиду динітрогену, а з рівняння (3.25) — суму молей компонентів парової фази. З рівняння константи рівноваги реакції утворення триоксиду динітрогену ($K_4 = \dfrac{P_{NO} \cdot P_{NO_2}}{P_{N_2O_3}}$) розрахуємо вміст NO та N_2O_3. Парціальні тиски NO та N_2O_3 дорівнюють:

$$P_{NO} = y_{NO} \cdot P_{заг} = \frac{C_{NO}}{30 \sum C_i / M_i} \cdot P_{заг}, \qquad (3.32)$$

$$P_{N_2O_3} = y_{N_2O_3} \cdot P_{заг} = \frac{C_{N_2O_3}}{76 \sum C_i / M_i} \cdot P_{заг}. \qquad (3.33)$$

Підставивши значення парціальних тисків NO_2, NO та N_2O_3 відповідно з рівнянь (3.29), (3.32) і (3.33) у вираз для константи рівноваги реакції утворення N_2O_3, після перетворень отримуємо:

$$C_{NO} = \frac{C^*_{NO}}{1 + \frac{C_{NO_2}}{46K_4 \cdot \sum C_i / M_i} \cdot P_{заг.}} \qquad (3.34)$$

Вміст триоксида динітрогену розраховуємо за рівнянням (3.21). У зв'язку з тим, що при розрахунках сумарний вміст NO і N_2O_3 був прийнятий в перерахунку на NO, то склад парової фази визначали наближено. Тому, прийнявши розраховані значення NO і N_2O_3, розрахунок повторювали. Розрахунок складу парової фази вважали закінченим в тому випадку, якщо вмісти NO і N_2O_3 не змінювалися до та після останнього перерахунку.

По значенням парціальних тисків NO та NO_2 розраховували частинну константу рівноваги $K_1 = \frac{P_{NO}}{P^3_{NO_2}}$.

Розраховані за результатами експериментів значення lgK_1 (рис. 3.8) показують, що для дослідженої області співвідношень N_2O_4:H_2O (рівноважна масова концентрація нітратної кислоти 52,0–75,8%) при будь-яких вихідних концентраціях HNO_3 залежність lgK_1 від рівноважної концентрації нітратної кислоти має лінійний характер. З метою порівняння отриманих даних з даними робіт (*Theobald*, 1968) і (*Удовенко*, 1978), як найбільш точними, на графік нанесені значення lgK_1, отримані цими авторами. Як видно з рис. 3.8, всі дані добре узгоджуються, що підтверджує висновок (*Удовенко*, 1978) про незалежність частинної константи K_1 від тиску.

(*Удовенко*, 1978) показав, що частинна константа рівноваги K_1 може бути визначена через загальну константу рівноваги K, якщо відомі значення термодинамічних функцій для компонентів реакції. Величину частинної константи рівноваги $K_2 = \frac{P^2_{HNO_3}}{P_{H_2O}}$ визначають за наявними в літературі даними про склад пари над розчинами нітратної кислоти, а загальну константу рівноваги розраховують за рівнянням:

$$lgK = -\frac{\Delta H^o_{298}}{2{,}303RT} + \frac{\Delta S^o_{298}}{2{,}303R}. \qquad (3.35)$$

Розрахунок складу парової фази через константу рівноваги дозволяє значно спростити розрахунок рівноваг. Однак, не було ясно, чи правомірний такий розрахунок рівноваги для систем, що розшаровуються.

З метою перевірки порівнянності експериментальних і розрахункових даних розроблений метод визначення парціальних тисків компонентів парової фази через константи рівноваги, обчислені за термодинамічними функ-

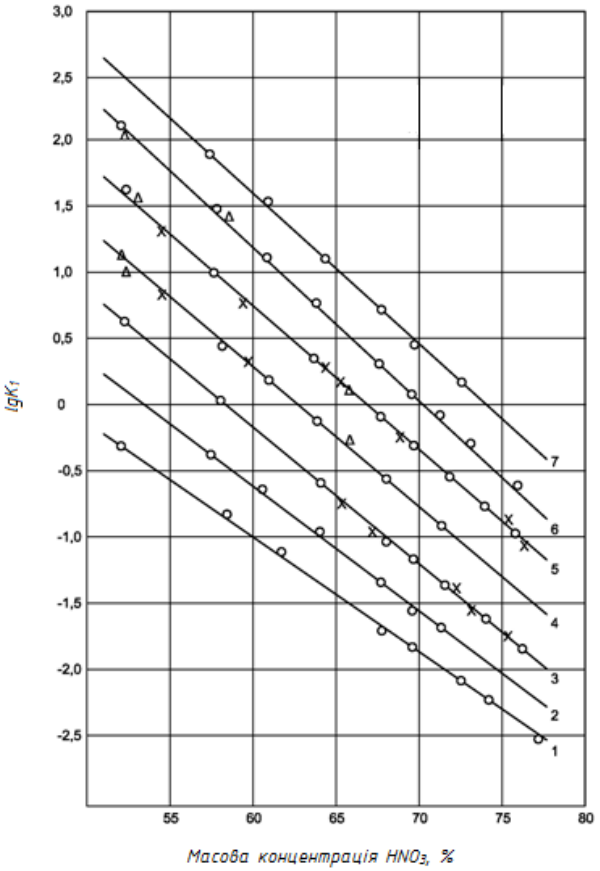


Рис. 3.8. Залежність lgK_1 від рівноважної концентрації HNO_3
при різних температурах, К:
1 – 353; *2* – 343; *3* – 333; *4* – 323; *5* – 313; *6* – 303; *7* – 293
○ – наші дані; Δ – дані роботи (*Theobald*, 1968); × ─ дані роботи (*Удовенко*, 1978)

ціями. З рівнянь частинної константи рівноваги K_1, константи рівноваги реакції полімеризації діоксиду нітрогену K_3 та константи рівноваги реакції утворення триоксиду динітрогену K_4 маємо:

$$P_{NO} = K_1 \cdot P_{NO_2}^3, \tag{3.36}$$

$$P_{N_2O_4} = \frac{1}{K_3} \cdot P_{NO_2}^2, \tag{3.37}$$

$$P_{N_2O_3} = \frac{K_1}{K_4} \cdot P_{NO_2}^4 \,. \qquad (3.38)$$

Підставивши значення парціальних тисків NO, N_2O_4 та N_2O_3 з рівнянь (3.36), (3.37) і (3.38) у вираз (3.16), отримуємо:

$$\frac{K_1}{K_4} \cdot P_{NO_2}^4 + K_1 \cdot P_{NO_2}^3 + \frac{1}{K_3} \cdot P_{NO_2}^2 + P_{NO_2} + P_{HNO_3} + P_{H_2O} - P_{заг} = 0 \,. \qquad (3.39)$$

Парціальні тиску кислоти і води визначають за наявними в літературі (*Атрощенко & Каргин*, 1970) даними. З рівняння (3.39) розраховуємо парціальний тиск діоксиду нітрогену й далі по рівняннях (3.36), (3.37) та (3.39) знаходимо відповідно парціальні тиску монооксиду нітрогену, тетраоксиду і триоксиду динітрогену. Знаючи парціальні тиски компонентів газової фази, розраховували їх масові вмісти. Вмісти монооксиду нітрогену та триоксиду динітрогену виражали в перерахунку на NO, а вміст кислоти і води — в перерахунку на HNO_3. Порівнюючи експериментальні дані з даними, розрахованими за термодинамічними функціями, можна бачити, що вони задовільно узгоджуються.

Відносна помилка між експериментом і розрахунком становить 5–7%.

Таким чином, можна однозначно сказати, що термодинамічний розрахунок складу парової фази в системі оксиди нітрогену – нітратна кислота – вода цілком правомірний незалежно від того, чи представляє рідка фаза розчин оксидів нітрогену у водному розчині нітратної кислоти або суміш, що розшаровується.

Результати досліджень по рівновазі є основою для розрахунку процесу ректифікації сумішей, що розшаровуються, оксиди нітрогену – нітратна кислота – вода в технологічній схемі виробництва розчинів N_2O_3–N_2O_4, а також для вибору складу суміші, яка подається на ректифікацію.

Вибір оптимального складу суміші необхідний з точки зору мінімізації вмісту домішок HNO_3 і H_2O в готовому продукті при мінімальному числі тарілок в зміцнюючий частині ректифікаційної колони. З експериментальних даних, представлених в табл. 3.5 і на рис. 3.9 видно, що вміст NO в газовій фазі в рівноважних умовах збільшується зі зменшенням масового співвідношення N_2O_4:H_2O. Це закономірно, оскільки за інших рівних умов ступінь перетворення оксиду нітрогену (IV) в нітратну кислоту і утворення монооксиду нітрогену збільшується при зниженні співвідношення N_2O_4:H_2O.

Отже, при зменшенні співвідношення N_2O_4:H_2O вміст NO як в рідкій, так і в газовій фазах буде зростати.

Ступінь перетворення тетраоксиду динітрогену в нітратну кислоту і утворення монооксиду нітрогену залежить не тільки від початкового масового співвідношення N_2O_4:H_2O у вихідній суміші, а й більшою мірою від початкової концентрації нітратної кислоти (рис. 3.10 і 3.11).

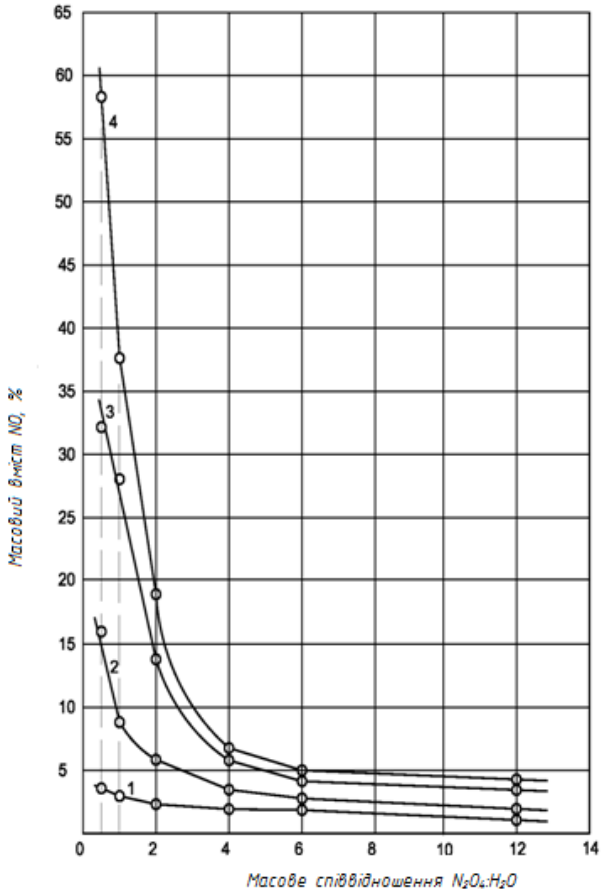


Рис. 3.9. Залежність масового вмісту NO в газовій фазі від масового співвідношення N_2O_4:H_2O при температурі 303 К та різних масових початкових концентраціях HNO_3, %: *1* – 68,4; *2* – 60,3; *3* – 50; *4* – 40

З рис. 3.9 видно, що при збільшенні початкової концентрації HNO_3 і співвідношення N_2O_4:H_2O істотно знижується вміст NO в газовій фазі. Це

свідчить про зниження ступеня перетворення N_2O_4 в HNO_3. Селективність утворення HNO_3 (β, %) може бути орієнтовно оцінений на підставі даних, представлених на рис. 3.10, за формулою:

$$\beta = \frac{C_p - C_n}{C_n} \cdot 100, \qquad (3.40)$$

де C_n и C_p — початкова і рівноважна масова концентрація HNO_3, %.

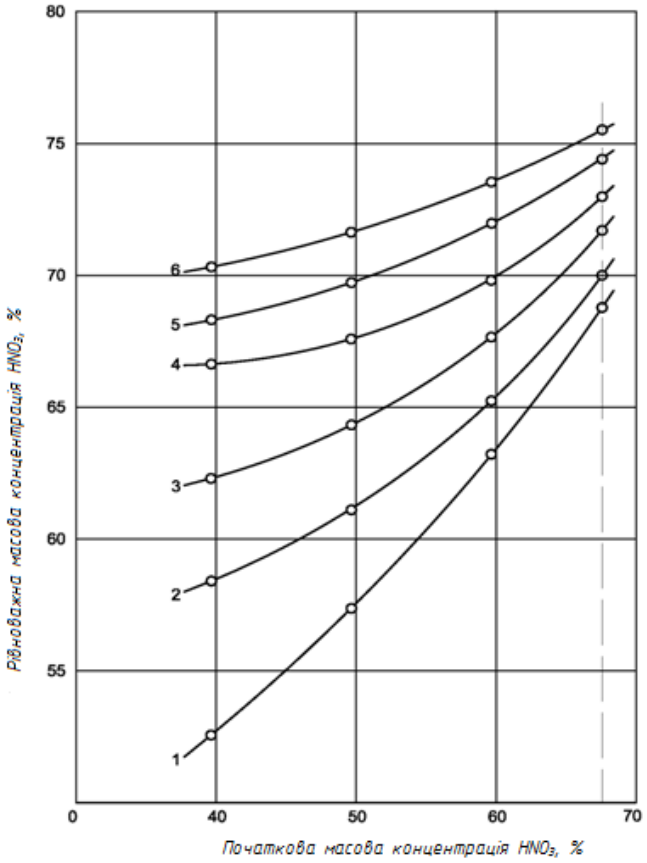


Рис. 3.10. Залежність рівноважної масової концентрації HNO_3 від початкової масової концентрації HNO_3 при різних масових співвідношеннях N_2O_4:H_2O:
1 – 1:2; *2* – 1:1; *3* – 2:1; *4* – 4:1; *5* – 6:1; *6* – 12:1

Наприклад, при масовому співвідношенні N_2O_4:H_2O, рівному 1:2, та початковій масовій концентрації HNO_3 40% рівноважна масова концентрація нітратної кислоти становить 52,5%. Тоді селективність утворення HNO_3 можна оцінити орієнтовно:

$$\beta_{40} = \frac{52,5 - 40}{40} \cdot 100 = 31,25\% .$$

При цьому ж співвідношенні N_2O_4:H_2O = 1:2, але початковій масовій концентрації HNO_3, рівній 68,4%, рівноважна масова концентрація нітратної кислоти дорівнює 69,2%. Отже, селективність утворення HNO_3 становитиме:

$$\beta_{68,4} = \frac{69,2 - 68,4}{68,4} \cdot 100 = 1,17\% .$$

Однак даний розрахунок є якісною оцінкою глибини процесу кислотоутворення, що протікає.

Для більш точної оцінки процесу взаємодії оксидів нітрогену з водними розчинами нітратної кислоти на підставі експериментальних даних була розрахована ступінь перетворення N_2O_4 і HNO_3, залежність якої від масового співвідношення N_2O_4:H_2O та початкової масової концентрації HNO_3 представлена на рис. 3.11. Розрахунок проводимо таким чином.

При використанні 40%-вої HNO_3 для взаємодії зі 100 г N_2O_4 при масовому співвідношенні N_2O_4:H_2O = 1:2 визначаємо кількість H_2O і HNO_3 у вихідній кислоті:

$$H_2O = 100 \cdot 2 = 200 \text{ г},$$

$$HNO_3 = \frac{200 \cdot 40}{60} = 133,3 \text{ г} .$$

Всього 40%-вої нітратної кислоти

$$200 + 133,3 = 333,3 \text{ г}.$$

Кількості реагуючих компонентів і продуктів, що утворюються, знаходимо за реакцією:

$$\underset{138}{3NO_2} + \underset{18}{H_2O} \rightarrow \underset{30}{NO} + \underset{126}{2HNO_3} . \qquad (3.41)$$

Кількість утвореної HNO_3 визначаємо за рівнянням, виходячи з того, що рівноважна масова концентрація нітратної кислоти становить 52,5%.

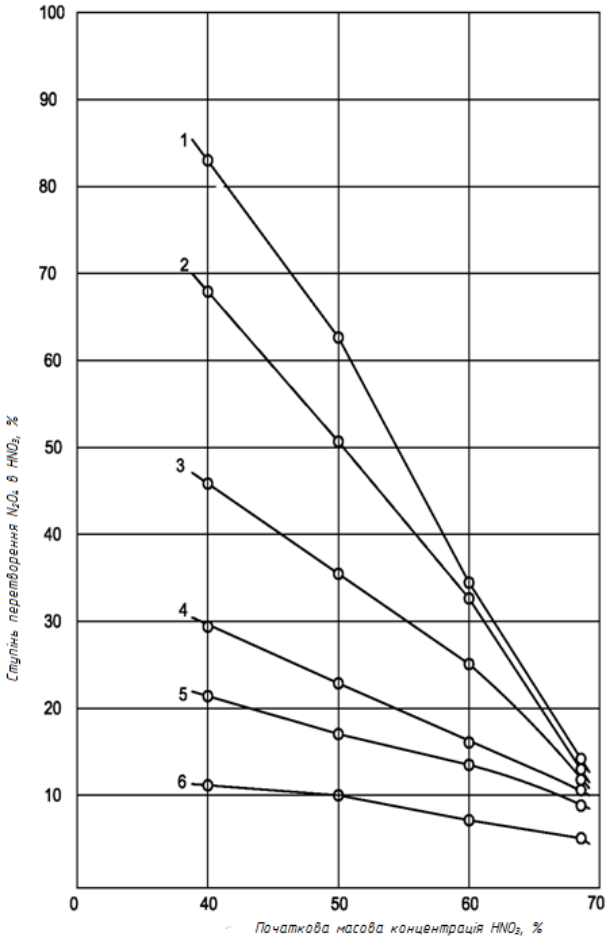


Рис. 3.11. Залежність ступені перетворення N_2O_4 в HNO_3 від початкової масової концентрації HNO_3 при різних масових співвідношеннях N_2O_4:H_2O:
1 – 1:2; *2* – 1:1; *3* – 2:1; *4* – 4:1; *5* – 6:1; *6* – 12:1

Приймаємо: *x* г утворюється HNO_3.

Всього кислоти в системі, г: (133,3 + *x*).

Реагує H_2O, г: $\frac{18x}{126} = 0{,}1429\,x$.

Залишається води в розчині, г: (200 − 0,1429*x*).

Всього водного розчину нітратної кислоти, г:

$$133{,}3 + x + 200 - 0{,}1429x = (33{,}3 + 0{,}8571x).$$

Рівноважна концентрація нітратної кислоти

$$\frac{133{,}3 + x}{333{,}3 + 0{,}8571x} \cdot 100 = 52{,}5 .$$

Звідки утворюється нітратної кислоти x = 75,8 г.
Тоді

$$NO = \frac{75{,}8 \cdot 30}{126} = 18{,}0 \text{ г}; \qquad NO_2 = \frac{75{,}8 \cdot 138}{126} = 83{,}0 \text{ г};$$

$$H_2O = \frac{75{,}8 \cdot 18}{126} = 10{,}8 \text{ г} .$$

Залишається:

$$NO_2 = 100 - 83 = 17 \text{ г},$$

$$H_2O = 200 - 10{,}8 = 189{,}2 \text{ г},$$

$$HNO_3 = 133{,}3 + 75{,}8 = 209{,}1 \text{ г} .$$

Всього суміші: 18,0 + 17 + 189,2 + 209,1 = 433,3 г.
Масовий вміст компонентів в суміші:

$$NO = \frac{18 \cdot 100}{433{,}3} = 4{,}15\%,$$

$$NO_2 = \frac{17 \cdot 100}{433{,}3} = 3{,}92\%,$$

$$HNO_3 = \frac{209{,}1 \cdot 100}{433{,}3} = 48{,}26\%,$$

$$H_2O = \frac{189{,}2 \cdot 100}{433{,}3} = 43{,}67\% .$$

Масовий вміст NO у верхньому шарі суміші водних розчинів HNO_3 та оксидів нітрогену, що розшаровуються, при розгляді її у виді псевдобінарної системи NO–NO_2, становить

$$NO^{*} = \frac{NO \cdot 100}{NO + NO_2} = \frac{18 \cdot 100}{18 + 17} = 51,6\% .$$

Ступінь перетворення N_2O_4 в HNO_3 дорівнює

$$\alpha = \frac{83 \cdot 100}{100} = 83,0\% .$$

Аналогічно були розраховані ступені перетворення N_2O_4 в HNO_3 для всього діапазону початкових концентрацій HNO_3 та вихідних співвідношень N_2O_4:H_2O.

З рис. 3.11. можна побачити, що ступінь перетворення N_2O_4 в HNO_3 знижується при збільшенні початкової концентрації HNO_3 та вихідного співвідношення N_2O_4:H_2O. З точки зору підвищення вмісту NO в газовій фазі для приготування вихідної суміші необхідно було б використовувати воду. Але її використання економічно недоцільно, оскільки у кінцевому рахунку при переробці неконцентрованої нітратної кислоти, яка виводиться з системи, додатково введена вода має бути видалена.

Найбільш доцільно для приготування суміші застосовувати 45–55%-ву нітратну кислоту, оскільки вона містить достатню кількість води і, крім того, є відходом у виробництві концентрованої нітратної кислоти методом прямого синтезу. Як видно з рис. 3.9 при співвідношеннях N_2O_4:H_2O, рівних 1/2÷4/1, початкова концентрація нітратної кислоти робить істотний вплив на вміст NO в газовій фазі, і застосування нітратної кислоти різної початкової концентрації в цих межах співвідношень N_2O_4:H_2O є суттєвим. При співвідношеннях N_2O_4:H_2O = 4:1÷12:1 зміна початкової масової концентрації нітратної кислоти від 40 до 50% незначно впливає на зміну вмісту NO в газовій фазі. Тому застосування нітратної кислоти зазначеної початкової концентрації не грає важливої ролі. Більш того, з метою зниження введення додаткової кількості води слід застосовувати кислоту масовою концентрацією, близькою до 50%.

З рис. 3.9. і 3.12 можна бачити, що незалежно від початкової концентрації нітратної кислоти, яка застосовується для приготування вихідної суміші, при масових співвідношеннях N_2O_4:H_2O, близьких до 5, масовий вміст NO в паровій та рідкій фазах знаходиться в межах 2–7%. При цьому ж співвідношенні N_2O_4:H_2O = 5:1, як видно з рис. 3.10, рівноважна масова концентрація нітратної кислоти знаходиться в інтервалі 68–74%, тобто в тих межах, коли рушійна сила процесу кислотоутворення та регенерації NO істотно сповільнюється. Подальше підвищення співвідношення N_2O_4:H_2O знижує вміст NO в газовій та рідкій фазах за рахунок зниження ступеня перетворення N_2O_4 в HNO_3 (див. рис. 3.11).

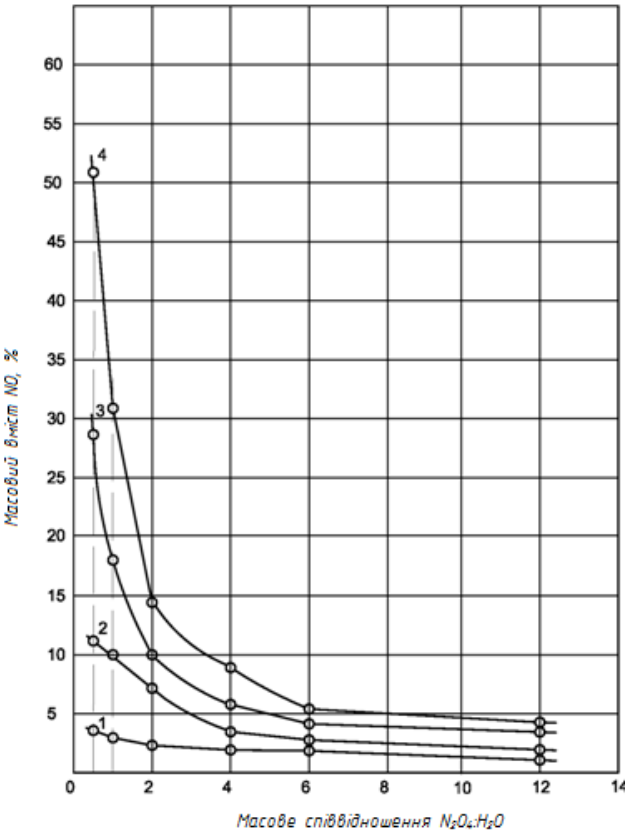


Рис. 3.12. Залежність масового вмісту NO від N_2O_4:H_2O при температурі 303 К та різних масових початкових концентраціях HNO_3, %:
1 – 68,4; *2* – 60,3; *3* – 50; *4* – 40

Вище вже зазначалося, що крім вмісту монооксиду нітрогену в готовому продукті, якість його характеризується вмістом нітратної кислоти і води. З рис. 3.13 видно, що вміст HNO_3 і H_2O в паровій фазі залежить як від рівноважної концентрації нітратної кислоти в рідкій фазі, так і від температури.

Для всіх співвідношень N_2O_4:H_2O незалежно від початкової концентрації HNO_3, мінімальний вміст пари HNO_3 і H_2O відповідає рівноважним масовим концентраціям нітратної кислоти, яка дорівнює приблизно 65–70%, що цілком узгоджується з даними по фазовій рівновазі рідина − пара в бінарній системі HNO_3−H_2O, що мають місце в літературі (*Атрощенко* & *Кар-*

гин, 1970). При подальшому підвищенні концентрації нітратної кислоти в рідкій фазі зміст HNO_3 і H_2O в парах знову зростає, хоча і не значно. При досягненні стабільного рівня масової концентрації нітратної кислоти приблизно 75–76% процес кислотоутворення практично припиняється. Отже, в паровій фазі також припиняється зростання вмісту нітратної кислоти й води. Таким чином, з розгляду зазначених вище експериментальних даних

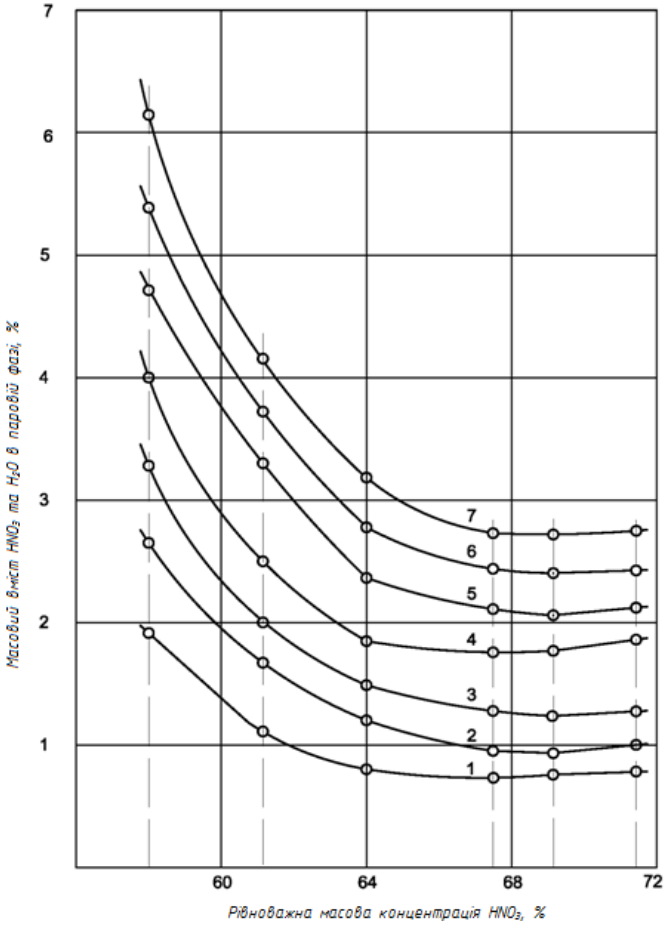


Рис. 3.13. Залежність масового вмісту HNO_3 та H_2O в паровій фазі від рівноважної концентрації HNO_3 в рідкій фазі при початковій масовій концентрації нітратної кислоти 50% і температурах, К:
1 – 293; *2* – 303; *3* – 313; *4* – 323; *5* – 333; *6* – 343; *7* – 353

можна зробити висновок, що співвідношення N_2O_4:H_2O у вихідній суміші водних розчинів нітратної кислоти та оксидів нітрогену необхідно вибрати такими, щоб рівноважна масова концентрація HNO_3 в рідкій фазі знаходилося на рівні 65–70%. Оскільки в якості вихідного реагенту доцільно використовувати нітратну кислоту масовою концентрацією 45–55%, то як випливає з експериментальних даних, представлених на рис. 3.13, для утворення в умовах рівноваги нітратної кислоти масовою концентрацією 65–70% слід брати вихідні масові співвідношення N_2O_4:H_2O, рівними 3:1÷8:1 (див. рис. 3.10).

З ростом температури концентрація HNO_3 і H_2O в паровій фазі збільшується. При цьому ж спостерігається незначне зміщення мінімального вмісту в парі HNO_3 і H_2O в бік більш високих рівноважних концентрацій нітратної кислоти. Ці явища закономірні і цілком узгоджуються з літературними даними (*Hala, Boublsk & Kuchynka*, 1960).

Аналіз експериментальних даних по рівновазі в системі оксиди нітрогену–нітратна кислота–вода, яка розшаровується, показує, що вміст монооксиду нітрогену в паровій фазі залежить також від температури. Як видно з рис. 3.14, збільшення температури по різному впливає на зміну вмісту NO в газовій фазі. Це залежить головним чином від ступеня перетворення N_2O_4 в HNO_3 і виділеної при цьому кількості монооксиду нітрогену. Слід зазначити, що з усіх компонентів досліджуваної системи оксиди нітрогену–HNO_3–H_2O монооксид нітрогену має найбільшу летючість. Розчинність NO в рідкій фазі обумовлена утворенням триоксиду динітрогену і відновленням нітратної кислоти в нітритну. Причому зі зниженням початкової концентрації нітратної кислоти розчинність монооксиду нітрогену знижується (*Сапожников*, 1900). Таким чином, в тих випадках, коли ступінь перетворення N_2O_4 в HNO_3 великий, що характерно для низьких початкових концентрацій нітратної кислоти та невеликих співвідношень N_2O_4:H_2O (див. рис. 3.11), при взаємодії оксиду нітрогену (IV) з водним розчином нітратної кислоти виділяється відносно велика кількість оксиду нітрогену (II), значна частина якого переходить в парову фазу. Оксид нітрогену (IV) має меншу летючість, особливо при температурах нижче 303 К. З ростом температури від 303 К і вище пружність оксиду нітрогену (IV) різко зростає (*Миниович*, 1961), що веде до зниження NO в парі. При низьких ступенях перетворення N_2O_4 в HNO_3 регенерує незначна кількість оксиду нітрогену (II). В даному випадку з ростом температури внаслідок дисоціації триоксида динітрогену і розкладання нітритної кислоти в рідкій фазі спостерігається підвищення вмісту NO в паровій фазі. На підставі вищевикладеного можна відзначити, що з ростом температури переважання одного з факторів — перебіг процесів розкладання HNO_2 та дисоціації N_2O_3 або зростання пружності оксиду нітрогену (IV) — обумовлює характер залежності вмісту NO в паровій фазі від температури. В силу цього існують такі області початкових концентра-

цій нітратної кислоти і співвідношень N_2O_4:H_2O, коли спочатку переважають процеси розкладання HNO_2 та дисоціації N_2O_3, а потім зростання пружності пари оксиду нітрогену (IV), що призводить до утворення екстремумів в даній залежності.

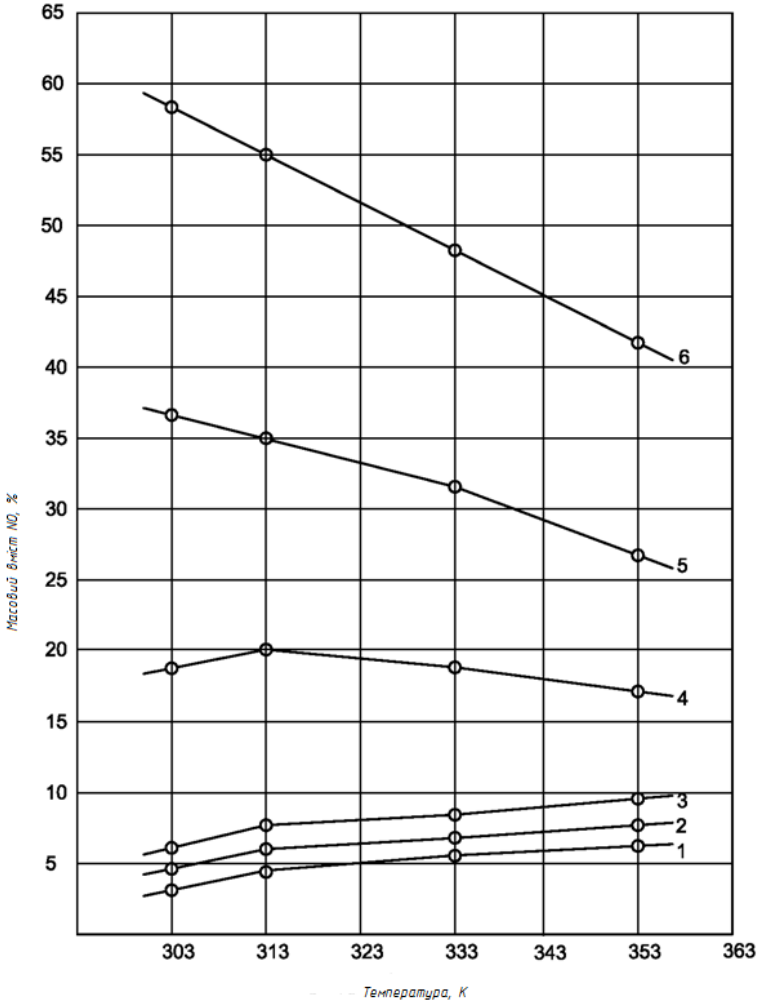


Рис. 3.14. Залежність масового вмісту NO в паровій фазі від температури при початковій концентрації HNO_3 40% мас. та різних масових співвідношеннях N_2O_4:H_2O: *1* – 12:1; *2* – 6:1; *3* – 4:1; *4* – 2:1; *5* – 1:1; *6* – 1:2

Збільшення вмісту нітратної кислоти і води в паровій фазі з ростом температури робить недоцільним застосування підвищених температур. У зв'язку з цим оптимальною температурою процесу при атмосферному або невеликому надлишковому тиску є температура 293–298 К, тобто температура кипіння оксиду нітрогену (IV) в цих умовах.

Розглядаючи дані по складу рідкої фази, слід зазначити, що зміна температури має незначний вплив на зміну рівноважної концентрації нітратної кислоти. Процес взаємодії оксидів нітрогену з водними розчинами нітратної кислоти є дуже складним. Поряд з реакцією кислотоутворення протікають процеси дисоціації, полімеризації, іонізації, гідратації та сольватації молекул, присутніх в системі. Перебіг всіх цих процесів в прямому або зворотному напрямку зі зростанням температури так чи інакше впливає на зсув рівноваги реакції кислотоутворення (3.41).

Незважаючи на те, що при взаємодії рідких оксидів нітрогену з водними розчинами нітратної кислоти відбувається виділення тепла [див. реакції (2.38)–(2.39)], гідроліз оксиду нітрогену (IV) протікає з його поглинанням [див. реакцію (2.26)], тобто підвищення температури має сприяти зміщенню реакції кислотоутворення (3.41) в бік утворення HNO_3. Оскільки система замкнута, то з ростом температури підвищується загальний тиск переважно за рахунок зростання пружності NO і це повинно гальмувати процес кислотоутворення. Однак, при певних температурах різко зростає пружність оксиду нітрогену (IV) і тому характер впливу температури зміниться на протилежний. Експериментальні дані показують, що зміна температури і, отже, тиск не дозволяє істотно змістити рівновагу реакції кислотоутворення з метою збільшення ступеня перетворення N_2O_4 в HNO_3 і регенерації NO, що взагалі є недоцільним. Це завдання може бути вирішене за допомогою спеціальних технологічних прийомів. Одним з таких прийомів є ректифікація системи оксиди нітрогену – нітратна кислота – вода, в результаті якої відганяють монооксид нітрогену, збільшуючи тим самим ступінь окиснення оксидів нітрогену, що знаходяться в контакті з нітратною кислотою. Відомо (*Удовенко*, 1978), що окиснення оксидів нітрогену в області масових концентрацій HNO_3 вище 70% має першорядне значення, так як навіть незначне підвищення ступеня окиснення оксидів нітрогену веде до різкого зростання рівноважної концентрації нітратної кислоти і, отже, збільшується ступінь перетворення оксиду нітрогену (IV) в нітратну кислоту з регенерацією монооксиду нітрогену.

Розрахунок рівноваги в системі оксиди нітрогену – нітратна кислота – вода зводиться до визначення частинної константи рівноваги $K_1 = \frac{P_{NO}}{P_{NO_2}^3}$, яка може бути обчислена термодинамічно або за емпіричним рівнянням (*Терещенко, Панов & Позин*, 1968), (*Удовенко*, 1978). Для цього

необхідно знати не тільки температуру, але й рівноважну концентрацію нітратної кислоти, яку, як правило, визначають експериментально. Результати досліджень показали, що рівноважна концентрація HNO_3 залежить від вихідного співвідношення N_2O_4:H_2O, початкової концентрації нітратної кислоти та температури і, отже, може бути розрахована за цими параметрами. З метою отримання залежності рівноважної концентрації нітратної кислоти від перерахованих параметрів була проведена математична обробка експериментальних даних (*Ордынцев*, 1965), (*Худсон*, 1967), (*Кассандрова & Лебедев*, 1970), (*Батунер & Позин*, 1974), (*Бронштейн & Семендяев*, 1981), (*Джонсон & Лион*, 1982). В результаті обробки отримано апроксимуюче рівняння:

$$C_{HNO_3} = 13{,}1813 \cdot n^{0{,}0620} \cdot T^{0{,}1093} \cdot C^{0{,}2350}, \qquad (3.42)$$

де C_{HNO_3} — рівноважна масова концентрація нітратної кислоти, %;

n — вихідне масове співвідношення N_2O_4:H_2O, од.;

T — температура, К;

C — початкова масова концентрація HNO_3, %;

Отримане рівняння (3.42) дозволяє з достатнім ступенем точності визначити рівноважну масову концентрацію нітратної кислоти в інтервалі вихідних масових співвідношень N_2O_4:H_2O, рівних 1/2÷12/1, температур 293–353 К і початкових масових концентрацій HNO_3 40,0–68,4%.

Таким чином, визначено склад парової фази над рідиною, яка розшаровується, що містить водні розчини нітратної кислоти та оксиди нітрогену, і показано, що зміна концентрацій компонентів в парі визначається їх вмістом в рідкій фазі та температурою. На основі отриманих даних виведено математичну залежність рівноважної концентрації нітратної кислоти від вихідного співвідношення N_2O_4:H_2O, температури і початкової концентрації HNO_3.

3.6. Вивчення процесу ректифікації водних розчинів нітратної кислоти та оксидів нітрогену, що розшаровуються

3.6.1. Постановка завдання ректифікації багатокомпонентних систем

Ректифікація сумішей, що містять три і більше компонентів — процес набагато складніший, ніж ректифікація двокомпонентних систем. При розрахунку ректифікації багатокомпонентної суміші потрібно визначити діаметр апарату, число одиниць перенесення, необхідне для здійснення задано-

го поділу, флегмове число, розподіл температур, потоків і концентрацій компонентів по висоті колони, теплові навантаження дефлегматора і кип'ятильника, а також встановити місце введення живлення. Для потрійної суміші умови ректифікації можна визначити за допомогою трикутної системи координат (*Багатуров*, 1961), (*Багатуров*, 1974). В одному щаблі ректифікації, тобто при розгоні на одній колоні, склад по тарілках, будучи представленим в трикутній системі координат, змінюється в загальному випадку нелінійно, а за деякою кривою. Якщо уявити залежність рідина – пара в координатах температура – склад, то вони будуть розташовуватися не на площині, як у випадку двокомпонентної системи, а на деякій викривленій поверхні, яку можна отримати, провівши ряд паралельних прямих, перпендикулярних до деякої кривої, розташованої на площині. Ця загальна залежність може бути розкладена на три плоскі проекції на відповідні двокомпонентні системи. Для повного вивчення процесу у всіх областях складів потрібне проведення більшого обсягу експериментів. На практиці найчастіше виникає необхідність проведення процесу в деякій вузькій області складів. Однак, та обставина, що не всякі, а строго певні точки на трикутній діаграмі складів можуть бути з'єднані рівноважною кривою, надзвичайно ускладнює процес. Якщо для двокомпонентних сумішей при відомому початковому складі досить задатися кінцевими складами, щоб, змінюючи положення робочих ліній, домогтися оптимальних умов ведення процесу, то для поділу трикомпонентної суміші на дві суміші заданого складу не завжди можливо. Змінюючи, наприклад, за допомогою флегми вміст одного з компонентів в бажаному напрямку, далеко не завжди вдається одночасно змінювати і вміст іншого компонента в бажаний бік. Найчастіше оптимальні умови підбирають дослідним шляхом, розподіляючи введення вихідних речовин, різних флегм, тепла і холоду на визначені тарілки колони, як це має місце при концентруванні нітратної кислоти за допомогою сульфатної кислоти.

В літературі (*Львов*, 1960), (*Платонов & Берго*, 1965) (*Перри*, 1969), (*Касаткин*, 1973) є точні і наближені методи розрахунку ректифікації багатокомпонентних сумішей. Точні методи передбачають розрахунок від щабля до щабля і, виходячи з припущення, що суміш, яка розділяється, є ідеальною. При наближеному графічному методі розрахунку процес ректифікації будь-якої багатокомпонентної суміші розглядається як складений з окремих паралельно перебігаючих процесів поділу подвійних сумішей. Отже, важливо вибрати таку подвійну суміш, яка складалася б з найбільш важко поділюваних «ключових компонентів», тобто мала б мінімальне значення відносної летючості, і в основу розрахунку покласти криву рівноваги для цієї суміші. Але навіть в тих випадках, коли летючість одного компонента мала по рівнянню з летючості інших, такі суміші можуть розглядатися як двокомпонентні тільки по відношенню до легколетких компонентів. Кількість же легколетких компонентів по тарілках може змінюватися найрізно-

манітнішим чином, в тому числі і проходячи через мінімуми або максимуми на окремих тарілках. Таким чином, при ректифікації сумішей з числом компонентів більше двох, відносна летючість даного компонента визначається не тільки його летючість по відношенню до летючості інших компонентів, але і загальним складом суміші, а отже, і величиною флегмового числа.

У конкретній досліджуваній системі N_2O_3–N_2O_4–HNO_3–H_2O нітратна кислота і вода, що є небажаними домішками, мають в той же час найменші летючості. І все ж, незважаючи на це, не можна однозначно стверджувати, що самим радикальним шляхом зменшення вмісту HNO_3 і H_2O в готовому продукті є збільшення кількості флегми. Для визначення оптимального флегмового числа в кожному конкретному випадку необхідне проведення спеціальних дослідів.

3.6.2. Теоретичні основи процесу взаємодії рідкого оксиду нітрогену (IV) з водними розчинами нітратної кислоти і ректифікації утворюваних сумішей

Монооксид нітрогену, необхідний для отримання розчинів N_2O_3–N_2O_4, утворюється при гідролізі тетраоксиду динітрогену за рівнянням:

$$1{,}5\ N_2O_4 + H_2O \rightleftarrows 2\ HNO_3 + NO - 57{,}8\ \text{кДж}\ (16{,}2\ \text{кДж}) \qquad (3.43)$$

Ця реакція рівноважна і реагуючі речовини та продукти реакції поділяються щонайменше на дві фази — рідку, що складається головним чином з нітратної кислоти та води, і газоподібну — головним чином суміш NO–NO_2–N_2O_3–N_2O_4. Залежно від ступеня окиснення газової фази реакція (3.28) може зміщуватися в той чи інший бік. Так, газова фаза, що має порівняно низький ступінь окиснення, досить швидко відновлює нітратну кислоту масовою концентрацією вище 50% аж до 30%. Навпаки, гази складаються майже на 100% з оксиду нітрогену (IV), можуть порівняно швидко підвищувати масову концентрація нітратної кислоти до 60–80%. При взаємодії рідкого оксиду нітрогену (IV) з водними розчинами нітратної кислоти в результаті гідролізу N_2O_4 з утворенням HNO_3 і виділенням газоподібного NO реакція (3.43) перебігає з поглинанням тепла та її рівновага зсунута вліво ΔG =16,2 кДж/моль. Таким чином, підвищення температури має сприяти зрушенню реакції (3.43) в бік утворення нітратної кислоти. Підвищення загального тиску, яке в даному випадку може бути досягнуто головним чином тільки за рахунок збільшення пружності NO, має гальмувати реакцію (3.43).

Однак, при зростанні температури оксид нітрогену (IV) переходить в газоподібний стан і характер впливу тиску й, відповідно, також і температури зміниться на протилежний, оскільки в цьому випадку з 1,5 моль N_2O_4

(або 3 моль NO_2) утворюється тільки 1 моль газоподібного NO. Складний характер впливу на процес тиску і температури ускладнює вибір оптимальних умов отримання продукту.

З усіх компонентів, що утворюються при взаємодії рідкого оксиду нітрогену (IV) з водними розчинами нітратної кислоти, найбільшу пружність має монооксид нітрогену. Однак, при температурах 293–298 К оксид нітрогену (IV) також має високу пружність, яка особливо різко зростає при температурах вище 303 К. У зв'язку з цим NO, що виходить із зони реакції, містить значну кількість оксиду нітрогену (IV). Крім того, в оксидах нітрогену міститься певна кількість нітратної кислоти і води. Тому для отримання розчинів, що містять задані кількості монооксиду нітрогену, а також для видалення HNO_3 і H_2O до допустимих норм, необхідне додаткове очищення газів, що відходять. Воно може бути досягнуто шляхом конденсації частини газів, що відходять після гідролізу оксиду нітрогену (IV) і повернення цього конденсату у вигляді флегми на промивку газів, що відходять.

Для очищення газів від нітратної кислоти і води до допустимих норм велике значення має величина флегмового числа при певному числі тарілок. При збільшенні кількості флегми в парі знижується вміст висококиплячих компонентів — нітратної кислоти і води — і водночас зростає вміст найбільш легколеткого монооксиду нітрогену.

На підставі рівноважних даних встановлено, що для різних початкових концентрацій HNO_3 при певних вихідних співвідношеннях N_2O_4:H_2O в рідкій фазі утворюється рівноважна концентрація нітратної кислоти, близька до азеотропного складу, над якою пружність пари HNO_3 і H_2O мінімальна. Тому з точки зору мінімізації числа теоретичних тарілок в колоні є вибір оптимального співвідношення N_2O_4:H_2O і початкової концентрації нітратної кислоти. Дані по рівновазі показали, що в розглянутому плані найбільш сприятливими є масові співвідношення N_2O_4:H_2O, рівні 3:1÷8:1, і початкова масова концентрація нітратної кислоти 50–55%.

При конденсації пари, що містить оксиди нітрогену (II) і (IV), в першу чергу конденсується оксид нітрогену (IV), і пара в міру конденсації збагачується монооксидом нітрогену. При певних умовах проведення процесу ректифікації, особливо при отриманні висококонцентрованих розчинів N_2O_3–N_2O_4, може виникнути така ситуація на стадії остаточної конденсації оксидів нітрогену, коли непрореагувавший зі сконденсованим оксидом нітрогену (IV) монооксид нітрогену буде накопичуватися в паровій фазі, і знадобиться виводити NO з системи. Щоб уникнути небажаних втрат монооксиду нітрогену є доцільним здійснити абсорбцію пароподібного монооксиду нітрогену сконденсованими оксидами нітрогену.

Склад продукту багато в чому буде визначатися температурним режимом в головній частини колони. З літературних даних (*Beattie & Vosper*, 1961), (*Purcell & Chesman*, 1932) про залежність складів парової та рідкої

фаз від температури видно, що зі зниженням температури флегми слід очікувати підвищення вмісту монооксиду нітрогену в дистиляті. Зміна температури в нижній частині колони ректифікації має призвести до зміни вмісту оксиду нітрогену (IV) в нітратній кислоти і концентрації HNO_3 в перерахунку на вибілену.

Таким чином, весь процес отримання розчинів N_2O_3–N_2O_4 з точки зору хімічних і фізичних процесів, що відбуваються, може бути розбитий на три стадії:

- взаємодія оксиду нітрогену (IV) з водою з утворенням нітратної кислоти і монооксиду нітрогену;
- очищення газів, що відходять від нітратної кислоти, води і надлишку оксиду нітрогену (IV) (ректифікація);
- конденсація і абсорбція пари з отриманням готового продукту.

Внаслідок жорстких вимог, що пред'являються до розчинів N_2O_3–N_2O_4 в частині утримання нітратної кислоти і води, пошук і вибір оптимальних параметрів процесу ректифікації ґрунтується саме на зниженні вмісту цих небажаних домішок, як лімітуючої стадії процесу в цілому, досягаючи при цьому заданого вмісту монооксиду нітрогену в готовому продукті.

3.6.3. Розрахунок флегмового числа і числа теоретичних тарілок ректифікаційної колони

Відсутність даних по летючості деяких компонентів, що входять в систему оксиди нітрогену – нітратна кислота – вода, не дозволяє провести точні розрахунки процесу ректифікації відомими методами (*Платонов & Берго*, 1965), але при цьому не виключена можливість орієнтовного визначення числа теоретичних ступенів поділу багатокомпонентної системи і флегмового числа.

Згідно з літературними даними (*Львов*, 1960) для наближеного методу розрахунку необхідно вибрати бінарну суміш, що має найменшу відносну летючість компонентів. На підставі даних по фазовій рівновазі рідина – пара системи N_2O_3–N_2O_4 (*Beattie & Vosper*, 1961), (*Purcell & Chesman*, 1932) і системи N_2O_4–HNO_3 (*Сукачев, Каут & Дубровская*, 1975), (*Corcoran, Reamer & Sage*, 1954), (*Табачников & Калиш*, 1973) можна зробити висновок, що в системі оксиди нітрогену – нітратна кислота – вода найменшу відносну летючість має псевдобінарна суміш оксиду нітрогену (IV) і водної нітратної кислоти. Отже, діаграма фазової рівноваги рідина – пара даної системи N_2O_4–HNO_3 може бути покладена в основу розрахунку числа теоретичних тарілок.

Дані по фазовій рівновазі рідина – пара в системі N_2O_3–N_2O_4–HNO_3–H_2O, що розшаровується, показали, що для отримання

розчинів N_2O_3–N_2O_4 доцільно піддавати ректифікації розчини з вихідним масовим співвідношенням N_2O_4:H_2O, рівним 3:1÷8:1. Отже, мольний вміст оксидів нітрогену в перерахунку на N_2O_4 становить 36–56% в розчинах, що надходять на тарілку живлення. З куба колони ректифікації виводять водний розчин нітратної кислоти та оксидів нітрогену з мольним вмістом N_2O_4, рівним 1–15%. Готовий продукт відповідно до вимог технічних умов (*ТУ на теплоноситель «Нитрин»*, 1973) повинен містити 99,8–99,9% N_2O_4. Число теоретичних тарілок і флегмового числа визначали графічним методом.

Розраховані залежності чисел теоретичних тарілок (*N*) від флегмового числа (*R*) представлені на рис. 3.15, з якого видно, що оптимальне значення флегмового числа знаходиться в інтервалі 1,5–5,0, якому відповідає число теоретичних тарілок 7–12. Величину робочого флегмового числа визначають з умови отримання найменшого об'єму ректифікаційної колони без урахування економічних показників експлуатації. В цьому випадку виходять з того, що робочий об'єм апарату пропорційний добутку $N(R+1)$. Залежність добутку $N(R+1)$ від флегмового числа представлена на рис. 3.16. Оптимальне значення флегмового числа відповідає мінімуму добутку $N(R+1)$. Як видно з рис. 3.16, оптимальне флегмове число дорівнює 2, якому відповідало б 11 теоретичних тарілок (див. рис. 3.15).

Орієнтовний розрахунок флегмового числа і числа теоретичних тарілок є правомірним, але недостатнім в силу того, що він не дає вичерпних відомостей про умови проведення процесу ректифікації.

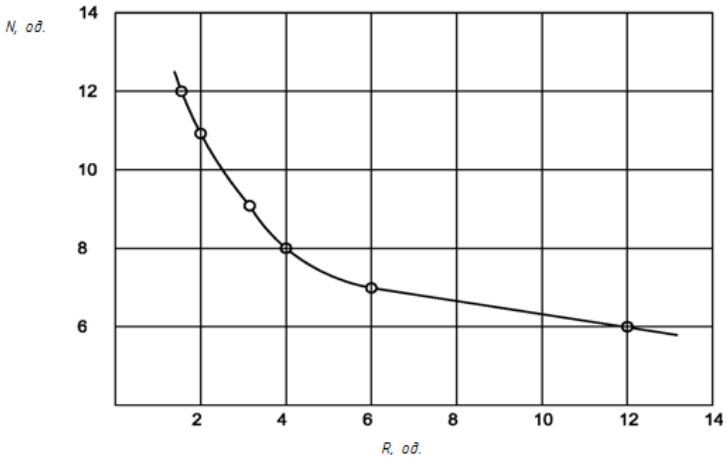


Рис. 3.15. Залежність числа теоретичних тарілок (*N*) від флегмового числа (*R*)

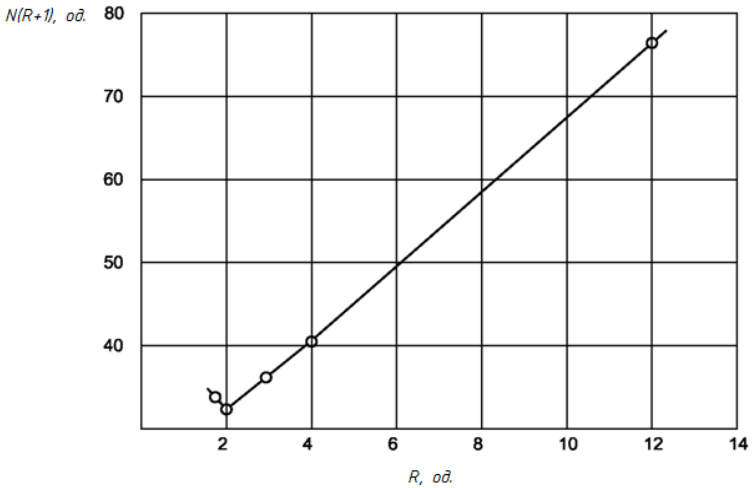


Рис. 3.16. До визначення оптимального значення флегмового числа (*R*) при найменшому об'ємі апарату

З метою уточнення параметрів процесу ректифікації багатокомпонентної системи оксиди нітрогену – нітратна кислота – вода були проведені відповідні дослідження.

3.6.4. Вплив навантаження по газу і по рідині на ефективність роботи колони ректифікації

Відомо (*Крель*, 1960), (*Чечель*, 1974), (*Розен, Мартюшин & Олевский*, 1980), що розділяюча здатність колони насамперед залежить від навантаження по газу або лінійної швидкості пари. З експериментальних даних, представлених в табл. 3.6 і на рис. 3.17, видно, що при постійній густині зрошення, рівній 994 кг/(год·м^2), і лінійній швидкості пари 0,1 м/с масовий вміст HNO_3 та H_2O становить 0,11%, а при лінійній швидкості пари 0,224 м/с відповідно 0,63%, тобто у вивченому інтервалі з ростом навантаження по газу ефективність ректифікаційної колони знижується. Такий характер залежності ефективності роботи колони від навантаження по газу притаманний для ламінарного режиму руху пари (*Розен, Мартюшин & Олевский*, 1980). Зміна лінійної швидкості пари, як чисто гідродинамічного фактора при дотриманні балансу матеріальних потоків пари і рідини, двояко діє на процес ректифікації. З одного боку, зі зміною швидкості змінюється

гідродинамічна обстановка на насадці колони. Так, наприклад, з ростом лінійної швидкості пари підвищується поверхня масообміну. З іншого боку, зі зміною швидкості пари змінюється час контакту фаз. Оскільки рух пари по колоні в ламінарному режимі (критерій Рейнольдса дорівнює приблизно 900), то збільшення поверхні масообміну з ростом лінійної швидкості пари незначне в порівнянні зі зниженням часу контакту рідкої та парової фаз. Можна вважати, що на зміну ефективності роботи колони істотний вплив в цьому випадку надає час контакту фаз.

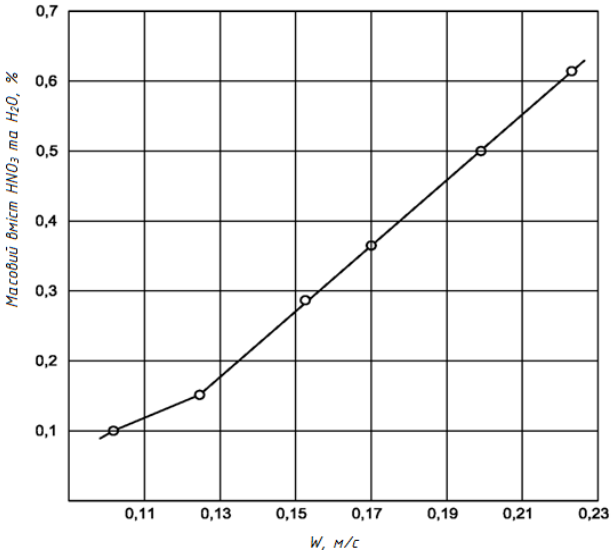


Рис. 3.17. Залежність масового вмісту HNO_3 та H_2O при масовому співвідношенні N_2O_4:H_2O = 4:1, густині зрошення 994 кг/(год·м^2) і числі теоретичних тарілок N = 8

Так само, як і зміна навантаження по газу, зміна навантаження по рідині (густині зрошення) двояко діє на ефективність роботи колони в процесі ректифікації. Дослідні дані (рис. 3.18) показують, що з підвищенням густині зрошення ефективність роботи колони зростає. Так, наприклад, при чотирьох теоретичних тарілках зі збільшенням густини зрошення від 422 до 1173 кг/(год·м^2) масовий вміст нітратної кислоти і води в дистиляті знижується від 1,16 до 0,11%. При збільшенні густини зрошення переважає процес підвищення поверхні контакту фаз у порівнянні зі зменшенням часу їх контакту. Тому в даному випадку в процесі ректифікації ефективність роботи колони визначається поверхнею масообміну на насадці.

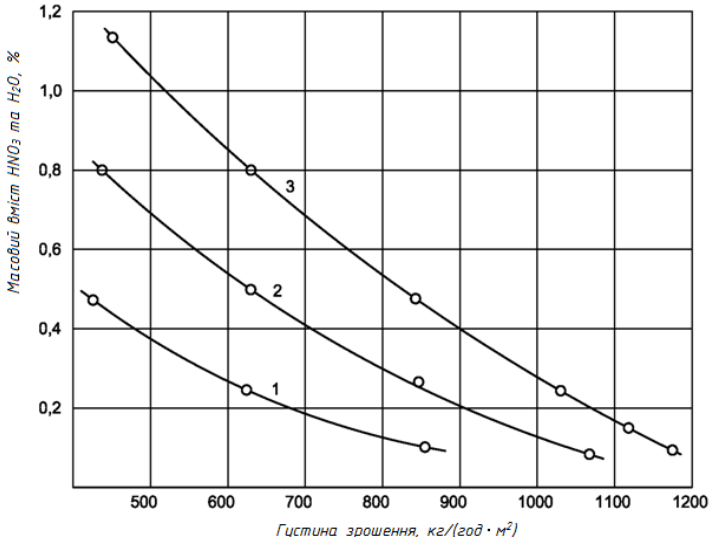


Рис. 3.18. Залежність масового вмісту HNO_3 та H_2O в дистиляті від густини зрошення при початковій концентрації HNO_3 40% мас., вихідному масовому співвідношенні N_2O_4:H_2O = 2:1, лінійній швидкості газу W = 0,125 м/с і різному числі теоретичних тарілок: *1* – 12; *2* – 8; *3* – 4

3.6.5. Вивчення залежності числа теоретичних тарілок від величини флегмового числа

З огляду на різний вплив навантаження по газу і по рідині на ефективність роботи колони, є доцільним визначення оптимальних їх значень. Експериментальні дані показують, що чим нижче швидкість пари, тим менше вміст нітратної кислоти і води в дистиляті. Однак, швидкість не може знижуватися безмежно, оскільки колона може відтворено працювати лише при деякому мінімальному навантаженні по газу, що забезпечує певне збагачення суміші. Таким чином, подальше збільшення часу контакту фаз за рахунок зниження швидкості пари неможливе. Підвищення часу контакту фаз може бути досягнуте за допомогою збільшення числа одиниць переносу, яке знаходиться в обернено пропорційній залежності від флегмового числа, а отже, і від густини зрошення, якщо швидкість пари залишається постійною.

З дослідних даних (табл. 3.6) видно, що для зниження масового вмісту нітратної кислоти і води до 0,11% в колоні з чотирма теоретичними тарілками необхідне флегмове число, рівне 12, а з дванадцятьма теоретичними тарілками досить мати флегмове число, що дорівнює 2. Характер залежності

Таблиця 3.6

Експериментальні дані по дослідженню процеса ректифікації багатокомпонентної суміші, що розшаровується, оксиди нітрогену – нітратна кислота – вода

Масове співвідношення $\frac{N_2O}{H_2O}$	Температура, К			Витрата, кг/год			Флегмове число	Швидкість пари, м/с	Густина зрошування, кг/(год·м^2)	Масовий склад дистиляту, %		Масовий склад кубового розчину, %	
	кубу	в зоні подачі живлення	флегми	оксиду нітрогену (IV)	нітратної кислоти	дистиляту				NO	HNO_3+ +H_2O	N_2O_4	HNO_3 вибіл.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Початкова масова концентрація HNO_3 40%; число теоретичних тарілок N = 4													
2:1	345	298	288	0,704	0,586	0,381	0,5	0,125	422	20,6	1,16	1,45	64,91
	353	297	288	0,503	0,419	0,283	1,0	0,125	629	20,2	0,82	0,75	65,24
	347	297	288	0,357	0,298	0,191	2,0	0,125	846	21,4	0,46	1,28	65,32
	349	297	288	0,213	0,177	0,115	4,0	0,125	1024	20,7	0,25	1,14	65,54
	338	297	288	0,116	0,097	0,064	8,0	0,125	1136	20,5	0,14	2,28	65,17
	349	297	288	0,082	0,069	0,044	12,0	0,125	1173	20,9	0,11	1,15	64,88
4:1	310	297	290	0,480	0,200	0,285	1,0	0,125	633	14,9	0,76	10,82	73,24
	307	297	290	0,191	0,080	0,110	4,0	0,125	972	15,4	0,26	13,02	73,17
	308	297	290	0,076	0,032	0,044	12,0	0,125	1180	15,2	0,09	12,03	73,09
6:1	302	297	290	0,349	0,097	0,188	2,0	0,125	836	13,5	0,45	20,61	78,89
	303	297	290	0,116	0,032	0,064	8,0	0,125	1141	13,8	0,13	20,23	78,92
	303	297	290	0,080	0,022	0,044	12,0	0,125	1176	13,6	0,10	20,00	78,79
Число теоретичних тарілок N = 8													
2:1	335	297	288	0,734	0,612	0,385	0,5	0,125	424	21,2	0,79	2,73	65,68
	332	297	288	0,519	0,433	0,281	1,0	0,125	624	20,7	0,46	3,27	65,01
	334	297	288	0,357	0,297	0,192	2,0	0,125	857	21,0	0,27	2,97	65,22
	335	297	288	0,225	0,187	0,120	4,0	0,125	1066	20,9	0,11	2,86	65,54

Продовження табл. 3.6

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
4:1	307	297	290	0,334	0,139	0,192	2,0	0,125	852	15,4	0,22	12,55	73,22
	305	297	290	0,208	0,087	0,117	4,0	0,125	1642	15,6	0,09	14,41	73,04
6:1	302	297	290	0,207	0,057	0,113	4,0	0,125	1000	13,9	0,10	21,76	78,98
12:1	300	296	292	0,159	0,022	0,114	4,0	0,125	1014	8,2	0,10	27,20	81,72
30:1	302	296	294	0,128	0,007	0,115	4,0	0,125	1022	2,2	0,11	20,60	82,21
60:1	301	296	294	0,121	0,003	0,116	4,0	0,125	1028	1,1	0,10	25,63	82,88
Число теоретичних тарілок N = 12													
2:1	330	297	288	0,706	0,588	0,383	0,5	0,125	427	20,8	0,47	3,74	65,20
	331	297	288	0,551	0,459	0,284	1,0	0,125	632	20,4	0,25	3,37	64,81
	332	297	288	0,287	0,288	0,189	2,0	0,125	840	20,5	0,11	3,24	65,17
Початкова масова концентрація HNO_3 50%; число теоретичних тарілок N = 8													
2:1	337	297	289	0,485	0,490	0,289	1,0	0,125	640	17,8	0,42	2,39	68,27
	326	297	289	0,337	0,336	0,190	2,0	0,125	844	18,3	0,23	4,41	68,10
	333	297	289	0,205	0,202	0,118	4,0	0,125	1050	18,1	0,12	3,15	68,33
4:1	327	297	290	1,116	0,557	0,690	0,7	0,224	994	14,5	0,63	4,41	76,72
	322	297	290	0,908	0,454	0,564	0,8	0,205	994	14,7	0,49	5,57	76,51
	327	297	290	0,703	0,351	0,438	1,0	0,170	994	14,6	0,35	4,31	76,44
	323	297	290	0,501	0,251	0,311	1,5	0,153	994	14,5	0,29	5,36	76,58
	333	297	290	0,287	0,143	0,184	2,4	0,125	994	14,3	0,17	3,09	76,55
	326	297	290	0,092	0,046	0,057	8,0	0,100	994	14,7	0,10	4,49	76,69
6:1	307	297	291	0,184	0,061	0,117	4,0	0,125	1038	12,5	0,10	11,81	80,66
12:1	300	296	292	0,164	0,027	0,115	4,0	0,125	1027	7,4	0,11	26,88	82,16
30:1	300	296	294	0,127	0,009	0,117	4,0	0,125	996	1,9	0,09	27,17	82,48
60:1	301	296	294	0,117	0,004	0,114	4,0	0,125	1005	0,9	0,09	25,83	82,98

числа теоретичних тарілок від флегмового числа показує, що задана ступінь очищення оксидів нітрогену від нітратної кислоти і води може бути досягнута шляхом варіювання числа теоретичних тарілок від 4 до 12 і, відповідно, флегмового числа від 12 до 2. Оптимальні значення цих параметрів в процесі ректифікації є: число теоретичних тарілок 5–9, флегмове число 7–3.

Порівнюючи значення флегмового числа і число теоретичних тарілок, знайдених дослідним шляхом та розрахованих графічним методом на підставі даних по фазовій рівновазі рідини в багатокомпонентній системі, що розшаровується, оксиди нітрогену – нітратна кислота – вода, можна відзначити, що вони задовільно узгоджуються.

3.6.6. Вплив вихідного співвідношення N_2O_4:H_2O на склад дистиляту і кубового розчину

Результати експериментальних даних, що відображають залежність вмісту монооксиду нітрогену, нітратної кислоти і води від вихідного співвідношення N_2O_4:H_2O (рис. 3.19 і табл. 3.6) показують, що з підвищенням вихідного співвідношення оксиду нітрогену (IV) до води спостерігається тенденція до зниження як вмісту NO, так і вмісту HNO_3 і H_2O в дистиляті. Такий характер залежності є цілком закономірним і узгоджується з даними по фазовій рівновазі рідина – пара багатокомпонентної системи, що розшаровується, оксиди нітрогену – нітратна кислота – вода.

При збільшенні співвідношення N_2O_4:H_2O відбувається зниження ступеня перетворення оксиду нітрогену (IV) в нітратну кислоту, а отже, і регенерації монооксиду нітрогену в парову фазу. При цьому ж рівноважна концентрація нітратної кислоти в зоні живлення наближається до азеотропна складу, в результаті чого знижується вміст HNO_3 і H_2O в дистиляті.

Крім того, як видно з рис. 3.20, зміна вихідного співвідношення N_2O_4:H_2O впливає на зміну концентрації нітратної кислоти в кубовому розчині. При збільшенні вихідного масового співвідношення N_2O_4:H_2O від 2 до 60 можна отримати в кубовому розчині ректифікаційної колони нітратну кислоту масовою концентрацією 65–83% в перерахунку на вибілену. Для отримання однієї і тієї ж концентрації нітратної кислоти в кубовому розчині ректифікаційної колони при використанні нітратної кислоти з початковою масовою концентрацією 40% необхідне більше вихідне співвідношення N_2O_4:H_2O, ніж при використанні HNO_3 з початковою масовою концентрацією 50%. Так, наприклад, для отримання в кубовому розчині ректифікаційної колони нітратної кислоти масовою концентрацією 82% при використанні HNO_3 з початковою масовою концентрацією 50%, необхідно підтримувати вихідне масове співвідношення N_2O_4:H_2O на рівні 10, а при використанні HNO_3 з початковою масовою концентрацією 40% потрібне вихідне масове

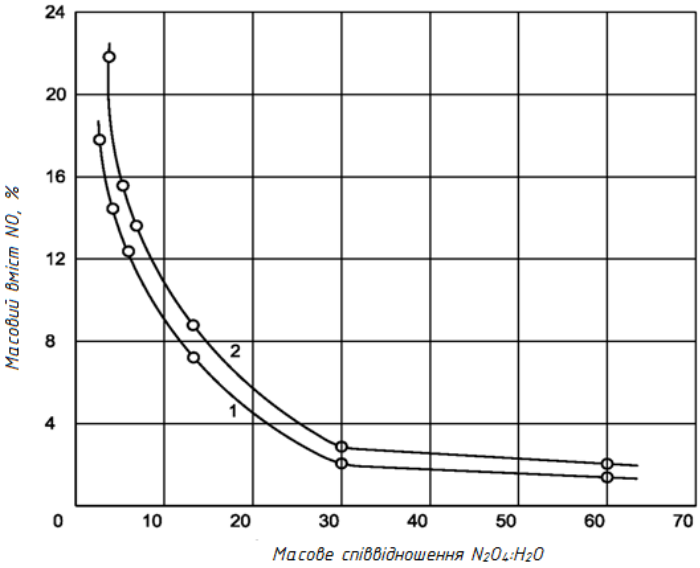


Рис. 3.19. Залежність масового вмісту NO в дистиляті від вихідного масового співвідношення N_2O_4:H_2O при різних початкових масових концентраціях HNO_3: *1* – 50; *2* – 40

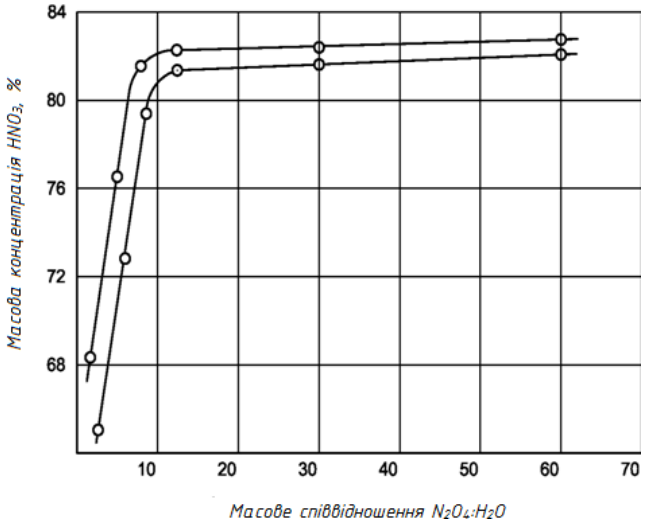


Рис. 3.20. Залежність масової концентрації HNO_3 у кубовому розчині ректифікаційної колони від вихідного масового співвідношення N_2O_4:H_2O при різних початкових концентраціях HNO_3, % мас: *1* – 40; *2* – 50

співвідношення N_2O_4:H_2O на рівні 20. При високих вихідних співвідношеннях (N_2O_4:$H_2O \geq 10$) початкова концентрація нітратної кислоти грає значно більшу роль для отримання HNO_3 надазеотропної концентрації, ніж при низьких вихідних співвідношеннях N_2O_4:H_2O. Як видно з рис. 3.20, Для отримання нітратної кислоти масовою концентрацією 80% при використанні HNO_3 з початковою масовою концентрацією 50% вихідне масове співвідношення N_2O_4:H_2O становить приблизно 6:1, а при використанні HNO_3 з початковою масовою концентрацією 40% вихідне масове співвідношення N_2O_4:H_2O дорівнює близько 7:1.

3.6.7. Вплив початкової концентрації нітратної кислоти на склад дистиляту

На підставі даних по фазовій рівновазі рідина – пара багатокомпонентної системи, що розшаровується, оксиди нітрогену – нітратна кислота – вода показано, що зі зниженням початкової концентрації нітратної кислоти ступінь перетворення оксиду нітрогену (IV) в HNO_3 зростає. Тому для отримання концентрованих розчинів N_2O_3–N_2O_4 найбільш доцільно використовувати нітратну кислоту зниженої концентрації або воду. З експериментальних даних (рис. 3.19) видно, що розчини N_2O_3–N_2O_4 з масовим вмістом монооксиду нітрогену 18–20% можуть бути отримані при використанні нітратної кислоти з початковою масовою концентрацією 40–50%. Однак, при одному і тому ж вихідному співвідношенні N_2O_4:H_2O при використанні нітратної кислоти з початковою масовою концентрацією, що дорівнює 40%, можна отримувати розчини N_2O_3–N_2O_4 з великим вмістом монооксиду нітрогену. Застосування нітратної кислоти з початковою масовою концентрацією 40–50% незначно впливає на вміст HNO_3 і H_2O в дистиляті. Однак, та обставина, що для нітратної кислоти початкової масової концентрації 50% й інших рівних умов рівноважна концентрація HNO_3 в зоні живлення ближче до азеотропного складу, ніж для нітратної кислоти початкової масової концентрації 40%, то, природно, при використанні HNO_3 більш високої початкової концентрації вміст технологічних домішок HNO_3 і H_2O в дистиляті буде трохи нижчий. Тому доцільніше використовувати нітратну кислоту більш високої початкової масової концентрації, а саме 50–55%.

3.6.8. Вплив температури на склад дистиляту і кубового розчину

Аналізуючи дані, представлені на рис. 3.21, можна зробити висновок, що вміст оксиду нітрогену (II) в оксиді нітрогену (IV) однозначно визначається температурою флегми. З підвищенням температури від 288 до 294 К

масовий вміст монооксиду нітрогену в дистиляті знижується від 21,0 до 0,9%. Отримані дані задовільно узгоджуються з даними, отриманими (*Purcell & Chesman*, 1932). Зміна складу дистиляту в залежності від температури флегми визначається характером залежності складу пари від температури над розчинами N_2O_3–N_2O_4. Тому при отриманні розчинів N_2O_3–N_2O_4 заданого складу необхідно строго підтримувати задану температуру флегми.

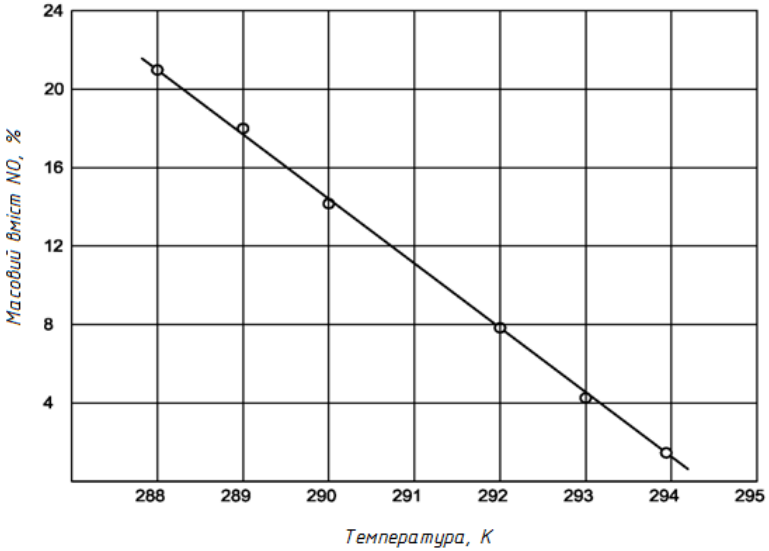


Рис. 3.21. Залежність масового вмісту NO в дистиляті від температури флегми

Зміна температури в кубі ректифікаційної колони впливає головним чином на зміну вмісту оксидів нітрогену у водному розчині нітратної кислоти. Результати експериментальних даних, що відображають залежність вмісту оксиду нітрогену (IV) в нітратній кислоті (рис. 3.22) показують, що з підвищенням температури вміст оксиду нітрогену (IV) в HNO_3 знижується. Найбільш помітний вплив температури в області від 300 до 328 К, де масова частка оксиду нітрогену (IV) різко знижується від 27 до 4%. Подальше підвищення температури від 328 до 353 К мало знижує масовий вміст оксиду нітрогену (IV) у водному розчині нітратної кислоти, який змінюється від 4,0 до 0,8%. З точки зору корозійної стійкості конструкційних матеріалів, найбільш доцільним є проведення процесу ректифікації багатокомпонентної суміші, що розшаровується, оксиди нітрогену – нітратна кислота – вода при температурі в кубі ректифікаційної колони не вище 333 К.

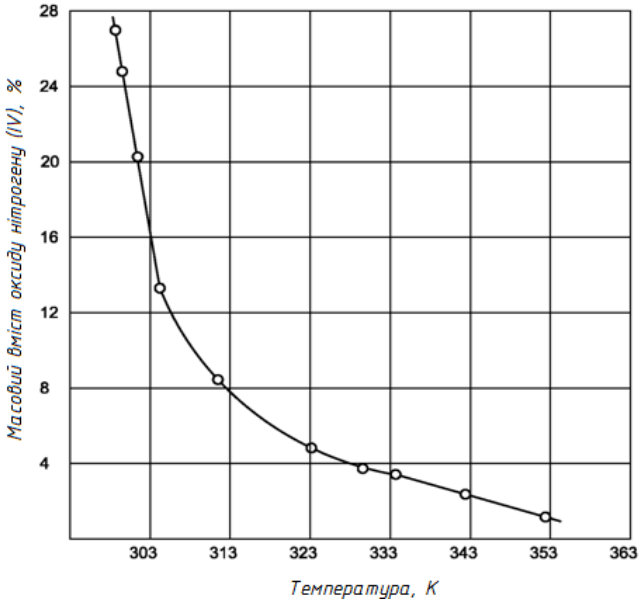


Рис. 3.22. Залежність масового вмісту оксиду нітрогену (IV) в кубовому розчині від температури

Таким чином, визначені умови процесу ректифікації водних розчинів нітратної кислоти і оксидів нітрогену, які розшаровуються, і встановлено, що розділяюча здатність колони залежить від навантаження по газу і по рідині, вихідного співвідношення N_2O_4:H_2O, початкової концентрації HNO_3 і температури флегми. Показано, що при створенні процесу отримання розчинів N_2O_3–N_2O_4 методом гідролізу оксиду нітрогену (IV) і ректифікації суміші, що утворюється, можливе отримання продукту в широкому інтервалі вмісту NO при мінімальних концентраціях HNO_3 і H_2O в ньому.

3.7. Методи отримання і вивчення властивостей п'ятиоксиду динітрогену

Аналіз літературних даних та виконані на їх основі теоретичні дослідження показали, що найбільш простим і доступним способом отримання N_2O_5 є окиснення оксиду нітрогену (IV) озоно-кисневою сумішшю. Унаслідок малої стійкості N_2O_5, а також для ефективного застосування в технологічних процесах його необхідно розчиняти в концентрованій нітратній кислоті, в якій швидкість розкладання істотно знижується. Для створення і реа-

лізації технологічного процесу необхідні дані з фазової рівноваги рідина – газ в системі HNO_3–N_2O_5, які відсутні в літературі. Визначення можливості та умов поглинання N_2O_5 потребує вивчення його розподілу між газовою і рідкою фазами, що знайшло віддзеркалення при з'ясуванні закономірностей рівноважної системи, розробки методів розрахунку умов рівноваги і умов процесу взаємодії N_2O_5 з концентрованою HNO_3.

Витягання N_2O_5 з нітрозного газу концентрованою нітратною кислотою, як і всякий процес абсорбції, доцільно проводити при знижених температурах. Проте, за певних умов розчини HNO_3–N_2O_5 схильні до кристалізації. У літературі відсутні дані з температур кристалізації в трикомпонентній системі HNO_3–N_2O_5–N_2O_4, яка має місце в технологічному процесі. Для визначення ефективних умов процесу абсорбції необхідне встановлення фазової рівноваги рідина – тверде в системі HNO_3–N_2O_5–N_2O_4.

Технологічний і аналітичний контроль процесу виробництва розчинів HNO_3–N_2O_5 потребує надійної та оперативної методики аналізу. У промисловому виробництві концентрованої нітратної кислоти методом прямого синтезу використовують методику аналізу, засновану на вимірі окиснювально-відновного потенціалу (ОВП) розчинів HNO_3–N_2O_4–H_2O, яку можна також застосовувати для контролю процесу виробництва складних нітруючих сумішей. Проте наявні в літературі (*Марков*, 1958), (*Марков & Валикова*, 1960) дані обмежені і недостатні для контролю процесу виробництва розчинів HNO_3–N_2O_5.

При розрахунку технологічного устаткування, оперативного контролю процесу та аналізу готового продукту необхідні залежності густини розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 від складу і температури, які відсутні в літературі.

Вивчення ОВП і густини розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 має не лише практичне, а й теоретичне значення, оскільки у поєднанні з іншими даними вони дозволяють судити про структурні зміни в системі. Процес окиснення газоподібного оксиду нітрогену (IV) озоном описаний багатьма авторами робіт (*Wulf, Daniels & Karrer*, 1922), (*Арнольд*, 1967), (*Макаров, Арнольд & Вольнов*, 1968), в яких запропоновані методи отримання чистого N_2O_5. У роботі (*СССР Патент* № 88845, 1949) запропонований спосіб отримання N_2O_5 з нітрозних газів і озоно-повітряної суміші. Всі автори вивчали процес в газовій фазі при незначних концентраціях реагуючих речовин і при цьому абсолютно не приділяли уваги умовам його перебігу. Таким чином, наявні в літературі дані можуть бути використані тільки для препаративного отримання N_2O_5. Для отримання N_2O_5 в промислових умовах цих даних явно недостатньо.

З метою визначення ефективних умов отримання N_2O_5 була розроблена конструкція реактора, розраховані його розміри і вивчені технологічні та гідродинамічні параметри газорідинного окиснення оксиду нітрогену (IV) озоно-кисневою сумішшю. Результати досліджень були використані для з'я-

сування закономірностей процесів взаємодії рідкого і газоподібного оксиду нітрогену (IV) з озоном за різних умов і визначення оптимальних параметрів.

Витягання N_2O_5 з нітрозного газу є важливою стадією виробництва розчинів HNO_3–N_2O_5. Наявні в літературі дані, отримані Атрощенко В. зі співавторами та Каутом В., з кінетики поглинання NO, NO_2 і N_2O_4, що містяться в нітрозному газі, концентрованою нітратною кислотою не можуть бути використані в процесі отримання розчинів HNO_3–N_2O_5, що розробляється. Фізико-хімічні властивості систем HNO_3–N_2O_5 і HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 показують, що в процесі абсорбції N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою необхідно витримувати температурний режим у вельми вузьких межах. Максимальний вміст N_2O_5 в HNO_3 може бути досягнутий при його концентрації близької до рівноважної. Проте при цьому різко підвищується температура кристалізації розчину, що може призвести до забивання апаратури кристалами, тому необхідне строге дотримання температурного режиму в колоні абсорбції.

Відсутність даних з кінетики процесу абсорбції N_2O_5 концентрованою HNO_3 потребує всебічного вивчення впливу різних чинників на процес. Результати досліджень, які представляють значний науковий і практичний інтерес, дозволили встановити закономірності взаємодії N_2O_5 з концентрованою HNO_3 і розчинами HNO_3–N_2O_5 в широкому інтервалі технологічних та гідродинамічних параметрів, а також визначити ефективні умови максимального витягання N_2O_5.

Таким чином, розроблена і запропонована методика проведення досліджень, необхідних для створення промислового процесу газорідинного окиснення оксиду нітрогену (IV) озоно-кисневою сумішшю і абсорбції N_2O_5, який утворюється, концентрованою нітратною кислотою.

Теоретичні дослідження вказують на можливість отримання розчинів HNO_3–N_2O_5 шляхом термічного розкладання концентрованої нітратної кислоти з подальшою ректифікацією продуктів, що утворюються при цьому. Нітратна кислота являє собою 0,25 молярний розчин N_2O_5 і води в HNO_3, причому вода знаходиться в молекулярній формі. Вміст іонів нітронію і нітрату обумовлений рівновагою в системі, тобто визначається концентрацією H_2O. Існує достатньо надійний доказ того, що в розчинах HNO_3–N_2O_5 при вмісті N_2O_5 до 6% він також повністю іонізований на NO_2^+ і NO_3^-. Отже, інтенсифікація процесу самоіонізації стає можливою за умови безперервного видалення води з дисоціюючого розчину нітратної кислоти. Ступінь самоіонізації зменшується по мірі збільшення температури. Проте, це не свідчить, що процес ректифікації необхідно проводити при знижених температурах, оскільки зниження ступеня самоіонізації відноситься до рівноважного стану системи. При підвищенні температури стабільність асоційованої сполуки $NO_2^+[NO_3^-(HNO_3)_n]$ знижується і, отже, зменшується вміст іонів нітронію і нітрату в рідкій фазі. Швидкість же самоіонізації нітратної кислоти

із зростанням температури повинна підвищуватися, що і є основною умовою проведення технологічного процесу.

Термостабільність асоційованих комплексів в нітратній кислоті невелика. Її наближену оцінку можливо зробити з термостабільності аналогічних сполук, що утворюються в розчинах HNO_3–N_2O_4, існування яких доведене як прямим спектральним визначенням іонів NO^+ і NO_3^-, так і на підставі зміни в'язкості, густини та розчинності цих розчинів. Підвищення температури розчинів до 80°С приводить до їх повного руйнування і видалення оксидів нітрогену в газову фазу.

Основою для створення і здійснення технологічного процесу отримання розчинів HNO_3–N_2O_5 є дані з кінетики розпаду нітратної кислоти і розчинів HNO_3–N_2O_5, за температурами кипіння, пружностями пари і фазової рівноваги рідина – пара розчинів HNO_3–N_2O_5 і HNO_3–N_2O_5–N_2O_4. Відомостей, наявних в літературі недостатньо для визначення можливостей і умов отримання розчинів HNO_3–N_2O_5.

Отримані дані були використані для розробки методів розрахунку умов кінетики, рівноваги і процесів взаємодії між оксидами нітрогену і нітратною кислотою, а також визначення умов виділення N_2O_5 і HNO_3 з розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4.

Дослідження пружності пари і фазової рівноваги рідина – пара в системі HNO_3–N_2O_5 підтвердили наявність двох азеотропів, які при підвищенні температури зміщуються назустріч один до одного і зникають при температурі 47°С, що дуже важливе для проведення процесу ректифікації продуктів розкладання нітратної кислоти.

Вивчення кінетики розпаду концентрованої нітратної кислоти і розчинів HNO_3–N_2O_5 указує на те, що із зростанням температури процеси інтенсифікуються. Для розкладання нітратної кислоти висока температура є сприятливим чинником, тому у вичерпній частині колони ректифікації необхідно підтримувати максимально можливу температуру. Ректифікацію продуктів розкладання HNO_3 доцільно здійснювати при температурах значно менших, ніж у вичерпній частині колони, але не нижче 47°С, і при цьому слід швидко видаляти N_2O_5 і HNO_3 із зміцнюючої частини колони. Для визначення умов отримання розчинів HNO_3–N_2O_5 на підставі отриманих даних з фазової рівноваги бінарної системи рідина – пара, було знайдено флегмове число і число теоретичних тарілок, розраховані параметри експериментальної колони ректифікації і вивчені технологічні та гідродинамічні параметри процесу термічного розкладання концентрованої HNO_3 і ректифікації компонентів, що утворюються. Результати досліджень були використані для встановлення закономірностей багатокомпонентної системи, що містить нітратну кислоту і оксиди нітрогену в широкому інтервалі температур і концентрацій, та визначення ефективних параметрів процесу, які дозволяють досягти максимального виходу N_2O_5.

Таким чином, розроблена і запропонована методика досліджень термічного розкладання концентрованої нітратної кислоти і ректифікації продуктів, що утворюються, для отримання нітруючих сумішей з максимальним вмістом N_2O_5.

3.8. Вивчення способів отримання і фізико-хімічних властивостей п'ятиоксиду динітрогену та його розчинів в нітратній кислоті

Вивчення фізико-хімічних властивостей розчинів HNO_3–N_2O_5 і HNO_3–N_2O_5–N_2O_4, нітрозного газу, що містить N_2O_5, технологічних і гідродинамічних параметрів термічного розкладання концентрованої нітратної кислоти і ректифікації продуктів, що утворюються, проводили в широкому інтервалі температур та складів розчинів. Досліджувані розчини готували з тричі перегнаного технічного рідкого оксиду нітрогену (IV), перегнаної концентрованої і слабкої нітратної кислоти, дистильованої води і кристалічного N_2O_5, отриманого окисненням очищеного N_2O_4 озоно-кисневою сумішшю.

Для приготування озону використовували технічний кисень, який заздалегідь осушували на силікагелі перед подачею в озонатор. Необхідну концентрацію озону встановлювали шляхом зміни напруги і витрати кисню через озонатор і байпасну лінію. Аналіз газової та рідкої фаз проводили за відомими методиками (*Кольтгоф*, 1932), (*Марков*, 1958), (*Марков & Валикова*, 1960), а також вимірюванням ОВП і густини.

Вимірювання ОВП проводили на установці потенціометру компенсаційного типу (*Кольтгоф & Фурман*, 1935), що складається з високоомного потенціометру постійного струму типу ППТВ-1, гальванометру з чутливістю $10^{-9} \div 10^{-8}$ А/мм/м типу дзеркального М-21, нормального елементу Вестону, сухої батареї, що дає напругу 1,5 В, і циліндрової електролітичної чарунки. Як електрод порівняння використовували йодний напівелемент, який змонтований з платиновим індикаторним електродом в електролітичній чарунці (*Марков & Валикова*, 1960). Величину ОВП аналізованого розчину при 20°С розраховували за формулою:

$$\varphi = \varphi_1 + \left(K_1 + 0{,}14\right) \cdot \left(20 - t\right) + \varphi_2 \qquad (3.44)$$

де φ — ОВП аналізованого розчину, мВ;

φ_1 — різниця потенціалів при температурі виміру, мВ;

K_1 — температурний коефіцієнт ОВП аналізованого розчину, мВ/град;

0,14 — температурний коефіцієнт йодного напівелементу, мВ/град;

t — температура, °С;

φ_2 — потенціал йодного напівелементу, рівний 50 мВ.

Розбіжність між паралельними визначеннями величини ОВП не повинна перевищувати 0,5 мВ.

Визначення густини досліджуваних розчинів проводили пікнометрами капілярного типу, заздалегідь проградуйованими на еталонних сумішах. Розбіжність між паралельними визначеннями не перевищувала 2 кг/м^3.

Температуру кристалізації розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 вимірювали відкаліброваними термометрами з ціною ділення 0,1°С візуально-політермічним методом (*Эрайзер & Каганский,* 1967) з відбором проб для аналізу. Установка складалася з ємності з досліджуваним розчином, який перемішувався магнітною мішалкою. Охолодження розчину проводили парами азоту, що утворюються при випаровуванні рідкого N_2 з судини Дьюара, розташованої під судиною з досліджуваним розчином. Нагрів розчину здійснювали шляхом подачі напруги на срібну плівку, якою була вкрита ємність. Установка була забезпечена також лампою для підсвічування досліджуваного розчину.

Точність вимірювання для даної системи становить ±5% відносних, що свідчить про її надійність. Величина похибки слідує із зіставлення результатів паралельних визначень.

Дослідження фазової рівноваги рідина – газ в системі HNO_3–N_2O_5 проводили в охолоджуваному скляному абсорбері діаметром 0,02 м і заввишки 0,15 м при лінійній швидкості нітрозного газу близько 0,28 м/с. Робочі газові суміші отримували в скляному реакторі. Газову фазу до і після абсорберу аналізували шляхом її пропускання через ємності, заповнені 95%-вою нітратною кислотою. По зміні концентрації кислоти розраховували вміст N_2O_5 в газі.

Експерименти проводили таким чином. У абсорбер заливали близько 30 мл досліджуваного розчину HNO_3–N_2O_5 і охолоджували до заданої температури. У реактор подавали рідкий оксид нітрогену (IV) та озоно-кисневу суміш. З реактора кисень, що містить N_2O_5 і сліди озону, поступав в абсорбер під шар розчину. Рівновага вважалася за досягнуту, коли вміст N_2O_5 в нітрозному газі до і після абсорбера залишався незмінним.

Дослідження процесу газорідинного окиснення оксиду нітрогену (IV) озоно-кисневою сумішшю проводили на експериментальній установці, виготовленій з термостійкого скла, принципова схема якої представлена на рис. 3.23.

Реактор **1** складається з випаровувала та реакційної камери. Випаровувач, заповнений кільцевою насадкою розміром 551 мм, знаходиться в нижній частині розташованого вертикально реактора, а реакційна камера у верхній частині.

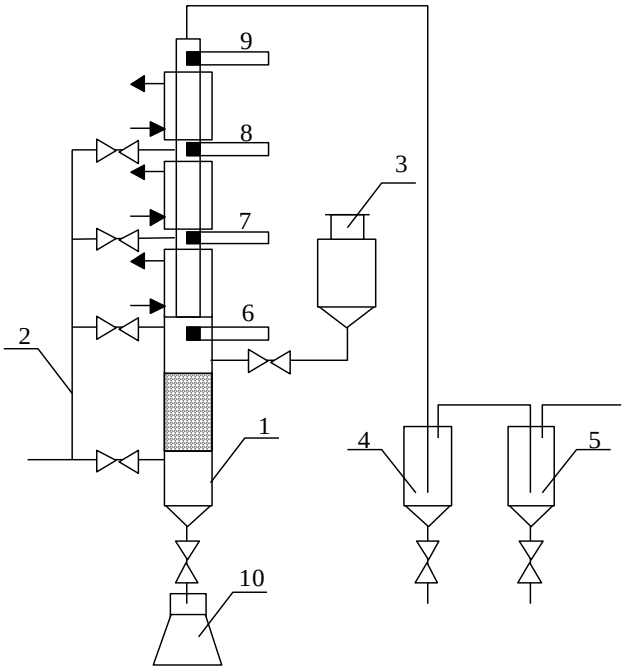


Рис. 3.23. Принципова схема установки для газорідинного окиснення N_2O_4 озоно-кисневою сумішшю:
1 – реактор; *2* – колектор; *3* – напірна ємність; *4, 5* – абсорбер; *6, 7, 8, 9* – термометр; *10* – приймач

Озоно-кисневу суміш з колектору **2** подавали в нижню частину випаровувача під шар насадки, перед входом нітрозного газу в реакційну камеру та в її середню частину так, щоб було забезпечено рівномірний розподіл реагентів за всім об'ємом. З напірної ємності **3** подавали на зрошення насадки випаровувача оксид нітрогену (IV) і регулювали витрату озоно-кисневої суміші за всіма точками введення для забезпечення постійної температури в реакційній камері і повного перебігання реакції. Поглинання утвореного N_2O_5 здійснювали в двох послідовно сполучених абсорберах **4** і **5**, заповнених 95%-вою нітратною кислотою.

Розрахунок теплового балансу процесу взаємодії оксиду нітрогену (IV) з озоно-кисневою сумішшю, що містить 5% O_3, показав, що в реакційній зоні температура може досягати 250°С. При такій температурі відбуватиметься не лише розкладання N_2O_5, але також діоксиду нітрогену і озону. Щоб запобігти небажаним реакціям розпаду, необхідне відведення тепла. Оскільки реакція окиснення N_2O_4 і NO_2 озоном перебігає порівняно швидко, то для

відведення тепла, що виділяється, необхідний оптимальний розподіл компонентів по всій реакційній камері, що має достатню поверхню теплознімання. Крім того, доцільно частку тепла реакції, що виділяється, використовувати для випаровування рідких оксидів нітрогену і дисоціації N_2O_4.

На підставі даних з кінетики і термодинаміки окиснення оксиду нітрогену (IV) озоном, пружності пари в системі, а також, виходячи з продуктивності озонатора, була розроблена конструкція реактора і запропонована методика розрахунку, представлена в додатку А. Принципова схема установки вивчення процесу абсорбції N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою, представлена на рис. 3.24.

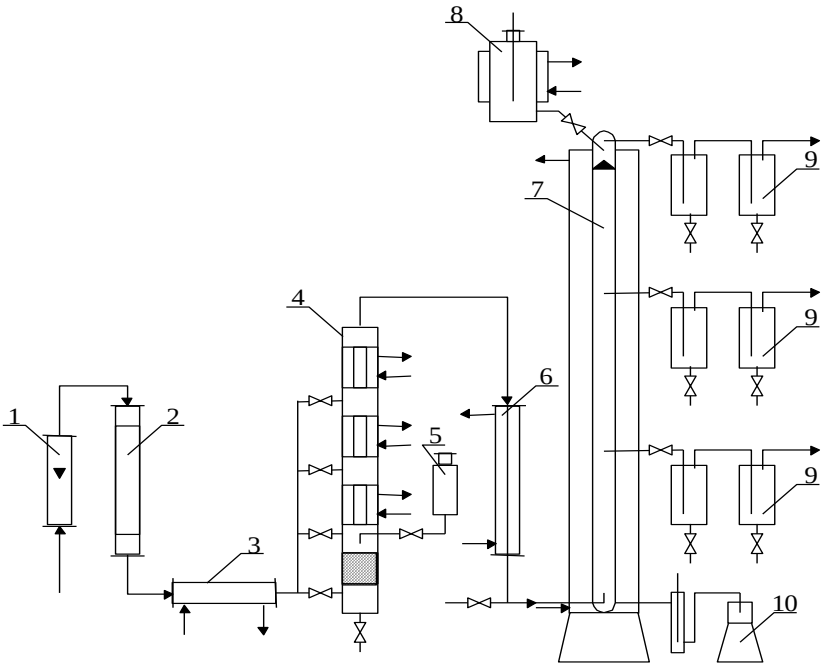


Рис. 3.24. Принципова схема установки:
1 – ротаметр; *2* – осушувач; *3* – озонатор; *4* – реактор; *5, 8* – напірна ємність; *6* – холодильник; *7* – поглинальна колона; *9* – абсорбер; *10* – приймач

Основним апаратом установки були трубки із зрошуваними стінками **7** (*Рамм*, 1976), виготовлені з термостійкого скла і розміщені в термостати з органічного скла. Внутрішній діаметр трубок становив 0,014; 0,017 і 0,024 м, що забезпечувало при максимальній продуктивності озонатора **3**, рівній 0,318 м^3/год, постійні лінійні швидкості газу 0,6; 0,4 і 0,2 м/с відпові-

дно, а довжина трубок — 0,8; 1,6 і 2,4 м. Довжина трубок прийнята з розрахунку збереження приблизно одного і того ж часу зіткнення газу з рідиною, що гарантувало правильність висновку про вплив лінійної швидкості газового потоку на процес абсорбції.

Для вивчення механізму абсорбції і визначення коефіцієнтів масопередачі відбір газу для аналізу здійснювали перед входом в апарат **7**, на виході з нього, а також за висотою трубки **7**. Робочі газові суміші отримували в скляному реакторі **4** шляхом окиснення оксиду нітрогену (IV), що подавався з напірної ємності **5**, озоно-кисневою сумішшю, яка поступала з озонатора **3.** Утворений N_2O_5 поглинали концентрованою нітратною кислотою і розчинами HNO_3–N_2O_5, які готували безпосередньо перед дослідом з перегнаної технічної 98%-вої HNO_3 і кристалічного N_2O_5. Зрошення поглинальної колони **7** здійснювали з напірної ємності **8** рідиною, витрату якої контролювали візуально за числом крапель в одиницю часу, а в кінці досліду визначали за вагою отриманого розчину, що зібрався в приймачі **10**. Витрату газу встановлювали за допомогою ротаметру **1.**

Для забезпечення покриття плівкою рідини всієї поверхні трубки щільність зрошення підтримували на рівні $0{,}5\cdot10^{-4}$ м^3/(м·с). При такій щільності зрошення і швидкості газу 0,2–0,6 м/с газовий потік не робить помітного впливу на стікання плівки.

Термічний розпад водних розчинів нітратної кислоти і N_2O_5, розчиненого в HNO_3, проводили в скляних, вакуумованих і повністю термостатованих ампулах, які поміщали з досліджуваним розчином на необхідний час в судину, забезпечену термометром. Через судину пропускали з термостату воду із заданою температурою. Перевага даної методики полягає в тому, що вона дозволяє проводити експеримент при температурах, що істотно перевищують температуру кипіння досліджуваних розчинів, і в умовах встановлення рівноважного тиску летких продуктів.

При наважках розчину $(0{,}10–0{,}25)\cdot10^{-3}$ кг в ампулі об'ємом $(1{,}5–2{,}5)\cdot10^{-6}$ м^3 в газову фазу в умовах досліду переходить близько 1% початкової маси наважки, отже, газофазною реакцією можна знехтувати.

При вивченні кінетики розпаду моногідрату нітратну кислоту закріплювали N_2O_5 до надлишкового масового вмісту 0,1–0,2%. Склад приготованого розчину визначали за вагою початкових компонентів і аналізували шляхом вимірювання густини і ОВП. Кількість HNO_3 та N_2O_5, що розклалися, визначали за приростом N_2O_4, що утворився, виходячи з балансу відповідних реакцій. Вміст оксиду нітрогену (IV) до і після досліду встановлювали перманганатометрично (*Марков & Валикова*, 1960).

Вивчення залежності температури кипіння розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 від складу при атмосферному тиску проводили на приладі і за методикою, описаною в роботі (*Каут, Сукачев, Кулагина & др*., 1969). Прилад складався з термостатованої судини, забезпеченої зворотним холодильником і гідроза-

твором. Температуру кипіння розчину вимірювали відкаліброваним термометром з ціною ділення 0,1°С. Відтворюваність результатів становила ±0,2 градуси. Порівняння отриманих значень з літературними для бінарних систем HNO_3–N_2O_5 і HNO_3–N_2O_4 вказує на достатню точність та надійність методу.

Приведення температури кипіння до нормального барометричного тиску проводили за рівнянням Клапейрона – Клаузіуса, згідно з яким, умовою фазової рівноваги є:

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} \approx \frac{\Delta S}{\Delta V}, \qquad (3.45)$$

де ΔP — поправка на тиск, кПа;

ΔT — поправка на температуру, °С;

ΔS — зміна ентропії, Дж/(моль·град);

ΔV — зміна об'єму при випарі одного моль речовини, л.

При розрахунку поправочного коефіцієнту на температуру використовували фізичні константи чистих компонентів системи HNO_3–N_2O_5–N_2O_4. Поправка на температуру склала $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ град/кПа.

При вивченні пружності пари використовували статичний метод з мембранним нуль-манометром (*Суворов*, 1970). Принцип методу заснований на тому, що закриту судину з досліджуваною рідиною поміщали в термостат, де температуру реєстрували за допомогою відкаліброваного термометру з ціною ділення 0,1°С, а за допомогою вимірювальної системи, що включає нуль-манометр і відкритий ртутний манометр, фіксували тиск пари. Як нуль-манометр використовували серповидну мембрану, яка простіше у виготовленні і значно менше за розмірами, ніж інші. Крім того, при рівній чутливості серповидна мембрана має значно більшу міцність і до неї може бути припаяний шток, який дозволяє спостерігати зміну положення нуль-манометру за межами термостату. Точність цього методу для даних систем становить 3% відносних, що свідчить про достатню його надійність. Величина похибки слідує із зіставлення результатів паралельних визначень, а також з порівняння знайдених значень з літературними для однокомпонентних і бінарних систем.

Дослідження фазової рівноваги рідина – пара здійснені методом потоку (*Хала, Пик, Фрид & Виллим*, 1962), принцип якого заснований на тому, що досліджуваний розчин пропускали зверху вниз через змійовик, що обігрівався, звідки він відразу ж поступав в охолоджуваний гідрозатвор і далі в збірник. Парову фазу конденсували в холодильнику і збирали в охолоджува-

ному твердою вуглекислотою приймачі. Кількість конденсату парової фази не перевищувала 4% від кількості пропущеної через змійовик рідини.

Дослідження процесу термічного розкладання концентрованої нітратної кислоти і ректифікації продуктів, що утворюються, проводили на експериментальній установці, виготовленій з термостійкого скла. Принципова схема установки представлена на рис. 3.25.

Концентровану нітратну кислоту з напірної ємності **5** безперервно подавали на зрошення вичерпної частини колони ректифікації **3**. По мірі стікання рідка фаза збагачувалася водою, а пари — нітратною кислотою.

Для створення оптимального гідродинамічного режиму, що дозволяє понизити ступінь розпаду N_2O_5, що утворюється, в приймач **2** слабкої нітратної кислоти подавали атмосферне повітря. У зміцнюючій частині колони перебігав процес самоіонізації HNO_3 з утворенням N_2O_5 та води і ректифікація пари, що містить N_2O_5, N_2O_5, N_2O_4, NO_2, HNO_3, H_2O і повітря. Пара в процесі ректифікації збіднювалася водою і збагачувалася N_2O_5. Відмивання пари проводили флегмою, що утворюється в дефлегматорі **4**, а конденсацію в холодильнику-конденсаторі **6**, охолоджуваних водою з температурою біля 15°С. Конденсат поступав в приймач **7**, охолоджуваний розсолом з температурою –10÷15°С. Витрату повітря вимірювали ротаметром, а витрату нітратної кислоти, флегми і готового продукту контролювали візуально за числом крапель в одиницю часу, а в кінці досліду визначали за вагою витраченої нітратної кислоти і розчинів, що збиралися в приймачах **2** та **7**.

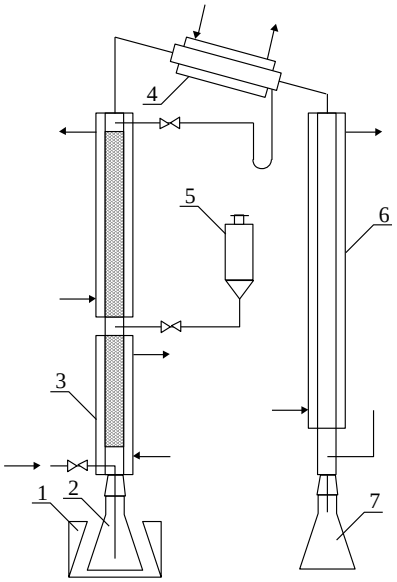


Рис. 3.25. Принципова схема установки для отримання розчинів HNO_3–N_2O_5:
1 – нагрівач; *2, 7* – приймачі;
3 – ректифікаційна колона;
4 – дефлегматор; *5* – напірна ємність;
6 – холодильник-конденсатор

Таким чином, запропоновані методи визначення основних параметрів досліджень кінетики процесів розкладання нітратної кислоти і розчинів HNO_3–N_2O_5, фізико-хімічних властивостей бінарних та трикомпонентних

систем, що містять, HNO_3 й оксиди нітрогену, технологічних і гідродинамічних параметрів процесу отримання складних нітруючих сумішей, розроблені схеми експериментальних установок, виконані необхідні розрахунки для проведення досліджень.

Під час вивчення впливу температури і складу розчину на окиснювально-відновний потенціал (ОВП) значення ОВП розчинів визначалися в діапазоні зміни масового вмісту N_2O_5 0,6–30,0%, а N_2O_4 0,01–40,0% при температурах −10÷+20°С (*Созонтов, Кошовец, Азаров & др.*, 1999). Результати вимірів представлені в таблиці 3.7 та на рис. 3.26–3.28.

Таблиця 3.7

Залежність окиснювально-відновного потенціалу (мВ) розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 від складу і температури

Масовий вміст N_2O_4, %	Масовий вміст N_2O_5, %							
	0,6	1,8	3	6	12	18	24	30
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Температура –10 °С								
0,01	220,4	224,2	227,5	235,7	252,0	268,1	284,5	301,0
0,2	182,5	186,3	190,7	199,9	217,6	234,3	252,4	269,7
1,0	162,7	168,9	174,3	184,7	204,3	220,5	237,2	255,4
2,0	147,5	155,1	161,1	174,6	196,4	213,3	231,1	248,6
5,0	127,0	136,2	144,4	159,9	186,7	205,0	223,9	240,5
10	116,9	128,3	140,6	162,4	189,5	209,7	226,8	244,0
20	108,1	127,1	142,9	169,6	196,4	217,6	234,0	–
30	106,2	131,2	147,6	177,0	202,6	–	–	–
40	109,5	135,2	151,7	–	–	–	–	–
Температура 0 °С								
0,01	217,3	220,9	224,1	232,3	248,4	264,5	280,9	297,4
0,2	179,7	183,3	187,6	196,6	214,0	230,9	249,0	266,2
1,0	160,9	166,7	171,9	182,0	201,2	217,4	234,3	252,3
2,0	146,4	153,6	159,4	172,6	194,0	211,1	228,7	246,2
5,0	127,1	136,0	144,0	159,3	185,8	204,1	222,8	239,4
10	116,9	128,4	140,5	162,0	188,6	209,0	226,0	243,1
20	108,4	127,2	142,8	169,2	195,5	216,9	233,3	–
30	106,5	131,2	147,5	176,6	201,9	–	–	–
40	109,8	135,3	151,6	–	–	–	–	–

Продовження табл. 3.7.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Температура 10 °С								
0,01	214,2	217,6	220,7	228,9	244,8	260,9	277,3	293,8
0,2	176,9	180,3	184,5	193,3	210,5	227,4	245,5	262,7
1,0	159,1	164,5	169,5	179,3	198,2	214,4	231,3	249,3
2,0	145,3	152,1	157,7	170,6	191,7	208,8	226,4	243,9
5,0	127,2	135,8	143,6	158,7	184,8	203,1	221,8	238,4
10	117,2	128,5	140,4	161,6	187,8	208,2	225,2	242,3
20	108,7	127,3	142,7	168,8	194,7	216,1	232,5	–
30	106,7	131,3	147,4	176,2	201,1	–	–	–
40	110,0	135,4	151,5	–	–	–	–	–
Температура 20 °С								
0,01	211,1	214,3	217,2	225,5	241,2	257,3	273,7	290,4
0,2	174,1	177,4	181,4	190,0	207,0	224,1	242,0	259,2
1,0	157,3	162,3	167,1	176,7	195,2	211,4	228,3	246,9
2,0	144,2	150,5	156,0	168,6	189,4	206,5	224,1	241,6
5,0	127,3	135,6	143,2	158,1	183,8	202,1	220,8	237,4
10	117,5	128,6	140,3	161,2	187,0	207,4	224,4	241,5
20	109,0	127,6	142,6	168,4	194,0	215,3	231,6	–
30	107,1	131,4	147,3	175,8	200,2	–	–	–
40	110,3	135,6	151,4	–	–	–	–	–

Залежність ОВП від складу розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 при температурі 20°С показана на рис. 3.26, з якого видно, що при збільшенні концентрації N_2O_5 ОВП підвищується.

Відомо (*Марков*, 1958), що ОВП системи HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 пов'язаний з рівноважною пружністю кисню співвідношенням:

$$\varphi = \varphi_0 + K \cdot \ln P_{O_2}, \qquad (3.46)$$

де φ — потенціал рівноважного розчину при температурі досліду, В;

φ_0 — потенціал розчину, що має рівноважний склад при температурі досліду і тиску кисню 0,1 МПа, В;

K — тангенс кута нахилу прямої лінії;

P_{O_2} — рівноважний тиск кисню, МПа.

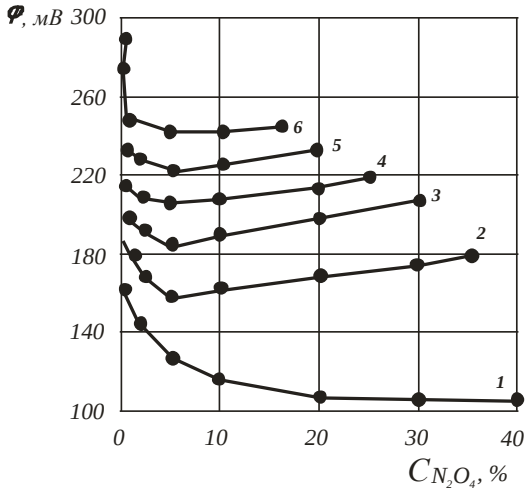


Рис. 3.26. Залежність окиснювально-відновного потенціалу (φ) розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 при 20°С від концентрації N_2O_4 при масовому вмісті N_2O_5, %: *1* – 0,6; *2* – 6; *3* – 12; *4* – 18; *5* – 24; *6* – 30

Тангенс кута нахилу прямої лінії відповідає теоретичному рівнянню:

$$K = \frac{R \cdot T}{n \cdot F}, \qquad (3.47)$$

де R — універсальна газова стала, Дж/(моль·град);

T — температура досліду, К;

n — число електронів, на яке окиснена форма відрізняється від відновленої;

F — число Фарадея, Кл.

На підставі реакції розпаду N_2O_5, рівняння (3.46) може бути виражене через масові концентрації і N_2O_5, і N_2O_4:

$$\varphi = \varphi_0^{'} + K^{'} \cdot ln\left(\frac{C_{N_2O_5}}{C_{N_2O_4}}\right) \qquad (3.48)$$

де $C_{N_2O_5}$ — масовий вміст N_2O_5, %;

$C_{N_2O_4}$ — масовий вміст N_2O_4, %.

З рівняння (3.48) видно, що ОВП повинен збільшуватися із зростанням вмісту N_2O_5 і зменшуватися з підвищенням концентрації N_2O_4. При невеликому вмісті N_2O_5 з підвищенням концентрації N_2O_4 до 30% ОВП знижується, що відповідає рівнянню (3.48), а в інтервалі від 30% до 40% N_2O_4 спостерігається незначне його підвищення. Для концентрацій N_2O_5 6–30% зниження потенціалу відбувається в інтервалі 0,01–5,0% N_2O_4, а при подальшому зростанні вмісту N_2O_4 ОВП помітно підвищується. Таке відхилення в системі HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 викликане тим, що N_2O_4 і нітратна кислота утворюють стійку сполуку сольватного типу $N_2O_4 \cdot 2HNO_3$ (*Атрощенко & Каргин*, 1970). При невеликому вмісті N_2O_4 в системі HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 селективність утворення сольватів менше в порівнянні із зростанням концентрації N_2O_4, що і веде до зниження ОВП. При високому вмісті N_2O_4 переважає процес утворення сольватів в порівнянні із зростанням його концентрації, що підвищує значення ОВП. Тому експериментальні криві мають мінімуми.

На рис. 3.27 представлена залежність температурного коефіцієнту ОВП від складу розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4.

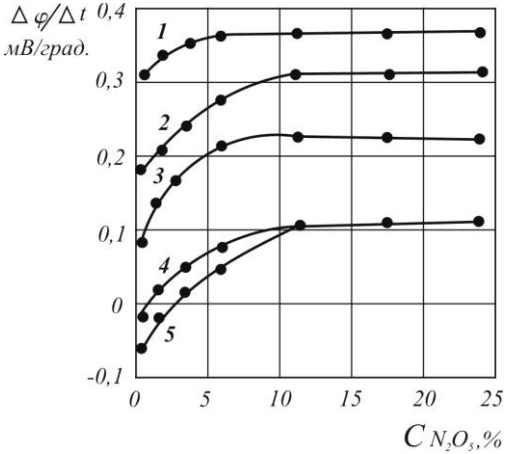


Рис. 3.27. Залежність температурного коефіцієнта (*Δφ/Δt)* окиснювально-відновного потенціалу розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 від масової концентрації N_2O_5 при масовому вмісті N_2O_4, %: *1* – 0,01; *2* – 1; *3* – 2; *4* – 5; *5* – 10

Підвищення температурного коефіцієнта ОВП спостерігається в інтервалі 0,6–6,0% — N_2O_5 і 0,01–10,0% — N_2O_4. При малому вмісті оксидів нітрогену в нітратній кислоті значний вплив на температурний коефіцієнт ОВП надає дисоціація N_2O_5 з утворенням іонів нітрату і нітронію за рівнянням

$$N_2O_5 \leftrightarrows NO_2^+ + NO_3. \qquad (3.49)$$

Електрохімічно активними є іони NO_2^+, концентрація яких різко зростає із збільшенням температури в результаті зсуву рівноваги реакції (3.49) в праву сторону.

Концентрація ж відновних іонів з підвищенням температури зростає незначно внаслідок малого вмісту N_2O_4.

При збільшенні вмісту N_2O_5 від 6 до 12% температурний коефіцієнт зростає незначно, а більше 12% N_2O_5 залишається постійним. Із зростанням концентрації N_2O_4 в розчині від 0,01 до 10,0% температурний коефіцієнт різко знижується, а потім стабілізується.

За експериментальними даними побудовані діаграми постійних значень ОВП розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 для 20°С, представлених на рис. 3.28.

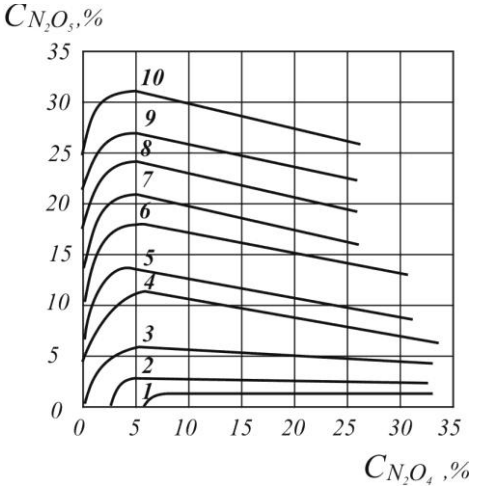


Рис. 3.28. Лінії постійного значення окиснювально-відновного потенціалу розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 при 20°С, мВ:
1 – 120; *2* – 140; *3* –160; *4* – 180; *5* – 190; *6* – 200; *7* – 210; *8* – 220; *9* –230; *10* – 240

Математичні залежності ОВП від складу і температури розчинів мають такий вигляд:

$$\varphi = 2{,}89 \cdot C_{N_2O_5} + 163{,}3 \cdot C_{N_2O_4}^{-0{,}05} - \left(0{,}34 - 0{,}06 \cdot C_{N_2O_4}\right) \cdot \left(t - 20\right), \qquad (3.50)$$

$$\varphi = 137{,}2 + 3{,}29 \cdot C_{N_2O_5} + 0{,}7 \cdot C_{N_2O_4} - 0{,}6 \cdot \left(t - 20\right), \qquad (3.51)$$

де φ — ОВП розчину, мВ;

$C_{N_2O_5}$ — масовий вміст N_2O_5, %;

$C_{N_2O_4}$ — масовий вміст N_2O_4, %;

t — температура розчину, °С.

Рівняння (3.50) справедливе для концентрацій N_2O_5 6–30%, N_2O_4 0,01–5,0% і температур −10÷+20°С, а рівняння (3.51) для тих же концентрацій N_2O_5 і температур і концентрацій N_2O_4, рівних 5–35%.

Таким чином, показано, що оксиди нітрогену неоднозначно впливають на величину ОВП розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 і значною мірою його залежність визначається концентраціями N_2O_5, N_2O_4 і температурою. Отримані дані дають можливість скласти повніше уявлення про будову цієї складної системи і процеси, що перебігають в ній, а також використовувати для її аналізу.

Наявні в літературі дані про густину сумішей оксидів нітрогену і нітратної кислоти відносяться до двокомпонентних розчинів HNO_3–N_2O_4 (*Миниович*, 1961) і HNO_3–N_2O_5 (*Berl & Saenger*, 1929), а відомості про густину трикомпонентних сумішей HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 відсутні. Дослідження залежності густини трикомпонентної системи HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 від складу при різних температурах необхідне для технологічного і аналітичного контролю процесу абсорбції оксидів нітрогену концентрованою нітратною кислотою і пояснення їх впливу на зміну структури розчинів. У роботі (*Созонтов, Кошовец, Азаров & др.*, 1999) були вивчені залежності густини розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 в діапазоні зміни сумарного масового вмісту оксидів нітрогену 5–40%, масового співвідношення N_2O_5:N_2O_4, рівного (0,1–30,0):1, і температури −10÷+20°С. Результати вимірів представлені в таблиці 3.8 і на рис. 3.29–3.31.

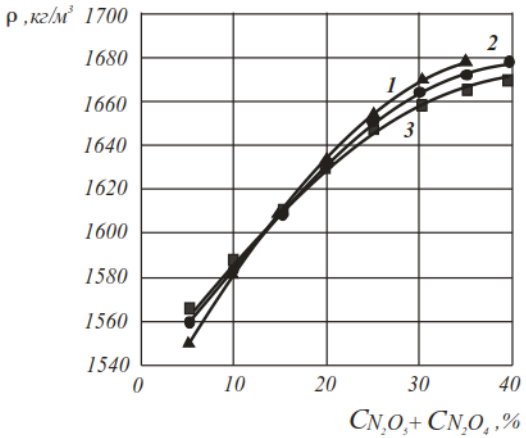


Рис. 3.29. Залежність густини розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 від сумарного вмісту оксидів нітрогену при 0°С і масових співвідношеннях N_2O_5:N_2O_4: *1* – 30:1; *2* – 10:1; *3* – 1:1

Таблиця 3.8

Залежність густини (кг/м^3) розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 від складу і температури

Масове співвідношення N_2O_5:N_2O_4	Сумарний масовий вміст N_2O_5 і N_2O_4, %							
	5	10	15	20	25	30	35	40
Температура –10°С								
0,1:1	1582	1603	1623	1643	1662	1676	1683	1686
1:1	1581	1603	1622	1643	1662	1676	1684	1688
10:1	1577	1602	1623	1646	1664	1679	1690	1696
30:1	1569	1600	1626	1650	1670	1685	1696	–
Температура 0°С								
0,1:1	1566	1587	1607	1627	1646	1660	1667	1670
1:1	1565	1587	1606	1627	1646	1660	1668	1672
10:1	1561	1586	1607	1629	1648	1663	1674	1680
30:1	1552	1583	1610	1634	1654	1669	1680	–
Температура 10°С								
0,1:1	1550	1571	1590	1611	1630	1644	1651	1654
1:1	1549	1570	1590	1611	1630	1644	1652	1656
10:1	1545	1569	1591	1613	1632	1647	1658	1664
30:1	1536	1567	1594	1618	1638	1653	1664	–
Температура 20°С								
0,1:1	1534	1554	1574	1595	1614	1628	1635	1638
1:1	1533	1554	1574	1595	1614	1628	1636	1640
10:1	1529	1553	1575	1597	1616	1631	1642	1648
30:1	1520	1551	1578	1602	1622	1637	1648	–

Залежність густини розчинів від сумарного масового вмісту оксидів нітрогену при 0°С і різних масових співвідношеннях N_2O_5:N_2O_4 показана на рис. 3.29, з якого видно, що при збільшенні концентрації оксидів нітрогену густина розчинів підвищується.

Достатньо інтенсивне зростання густини спостерігається в інтервалі їх вмісту від 5 до 30%. При подальшому підвищенні їх концентрації збільшення густини помітно знижується. Слід зазначити, що густина розчинів при збільшенні вмісту N_2O_5 зростає дещо швидше, ніж при такому ж збільшенні концентрації N_2O_4. У інтервалі зміни вмісту N_2O_5 і N_2O_4 5–12% із зростан-

ням концентрації N_2O_5 при постійному вмісті N_2O_4 густина розчинів підвищується менш інтенсивно, ніж в інтервалі 12–40%. Це узгоджується з властивостями бінарних систем HNO_3–N_2O_5 і HNO_3–N_2O_4 і пояснюється тим, що густина розчинів HNO_3–N_2O_5 при зміні концентрації N_2O_5 від 0 до 6% зростає незначно в порівнянні із зростанням густини розчинів HNO_3–N_2O_4 в такому ж інтервалі концентрацій N_2O_4.

На рис. 3.30 представлена залежність густини розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 від температури, з якого видно, що з підвищенням температури густина розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 для всіх досліджених складів знижується. Температурний коефіцієнт становить близько 1,6 кг/(м^3·град).

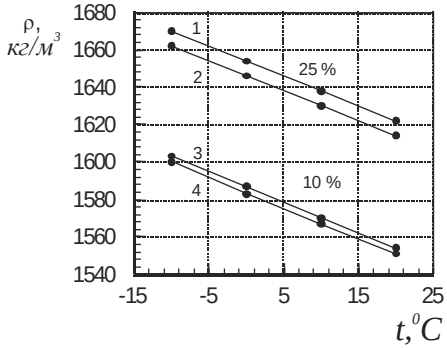


Рис. 3.30. Залежність густини розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 від температури при сумарному масовому вмісті оксидів нітрогену, рівних 10 і 25%, і масових співвідношеннях N_2O_5:N_2O_4: *1* – 30:1; *2* – 1:1; *3* – 1:1; *4* – 30:1

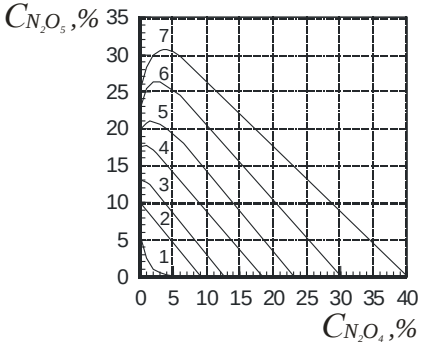


Рис. 3.31. Лінії постійного значення густини (ізоденси) розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 при 0°С, кг/м^3: *1* – 1560; *2* – 1580; *3* – 1600; *4* – 1620; *5* – 1640; *6* – 1660; *7* – 1670

За експериментальними даними побудовані діаграми ізоденс розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 для температури 0°С, які приведені на рис. 3.31. У вивчених межах зміни складу розчинів хід лінії ізоденс визначається складами бінарних розчинів HNO_3–N_2O_5 і HNO_3–N_2O_4, що мають однакову густину.

На підставі експериментальних даних отримано рівняння, що характеризує залежність густини розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 від складу і температури, яке має такий вигляд:

$$\rho = 1534 + 5{,}1 \cdot C_{N_2O_5} + 6{,}3 \cdot C_{N_2O4} - 0{,}2 \cdot C_{N_2O_5} \cdot C_{N_2O4} - 1{,}6 \cdot t\,, \quad (3.52)$$

де ρ — густина розчину, кг/м^3;

$C_{N_2O_5}$ — масовий вміст N_2O_5, %;

$C_{N_2O_4}$ – масовий вміст N_2O_4, %;

t — температура розчину, °С.

Рівняння справедливе для масових концентрацій N_2O_5 5–25%, N_2O_4 0,5–5,0% і температур −10÷+20°С.

При вивченні процесів отримання розчинів HNO_3–N_2O_5 спостерігалося утворення сумішей, які містять дві рідких і одну тверду фази, обумовлене наявністю областей розшарування в бінарних системах HNO_3–N_2O_4, HNO_3–N_2O_5 і N_2O_5–N_2O_4. Експериментальні дані свідчать про те, що в умовах рівноваги трикомпонентна система HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 з чотирма фазами має бути моноваріантною.

Температура кристалізації верхнього шару, що є розчином оксидів нітрогену, вказує на те, що тверда фаза є розчином N_2O_4 в N_2O_5. Тому можливо, що і в трикомпонентній системі HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 тверда фаза також є розчином.

Розчинність N_2O_4 зменшується у міру зростання густини фази. Максимальний вміст N_2O_4 — у верхньому шарі, що має мінімальну густину. У нижньому шарі вміст N_2O_4 значно менший, а в твердій фазі — мінімальний. Оскільки N_2O_4 є самим легколетким компонентом системи, то його такий розподіл цілком закономірний.

Розчинність N_2O_5 у верхньому шарі і твердій фазі майже рівна, а в нижньому шарі приблизно в два рази менша. Розподіл N_2O_5 між рідкими фазами пояснюється переважанням його фугітивності в порівнянні з хімічною взаємодією з нітратною кислотою. Про розподіл N_2O_5 між рідкою і твердою фазами важко зробити чіткий висновок. Наявні в літературі дані про розчинність бінарних систем HNO_3–N_2O_5 (*Berl & Saenger*, 1929), (*Антипенко*, 1962), N_2O_5–N_2O_4 (*Lowry & Lemon*, 1935) і HNO_3–N_2O_4 (*Миниович*, 1961) також не дозволяють встановити розподіл N_2O_5 між фазами, а відомості про температуру кристалізації трикомпонентної системи HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 відсутні.

Вимірювання температури кристалізації досліджуваних розчинів проводили в інтервалі концентрації N_2O_5 0–35% і N_2O_4 0–55% при атмосферному тиску (*Созонтов*, 1999), (*Созонтов, Гринь & Кошовец*, 2000). Результати вимірів представлені в таблиці 3.9 і на рис. 3.32–3.34.

Залежність температури кристалізації розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 від масового вмісту N_2O_5 при різних масових концентраціях N_2O_4 дана на рис. 3.32, а від масового вмісту N_2O_4 при різних масових концентраціях N_2O_5 — на рис. 3.33.

Таблиця 3.9

Температура кристалізації (°С) розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4

Масовий вміст N_2O_4, %	Масовий вміст N_2O_5, %							
	0	5	10	15	20	25	30	35
0	–41,1	–42,6	–45,2	–49,2	–57,8	–70,0	–55,6	25,0
5	–43,1	–45,5	–49,4	–57,2	–68,3	–56,3	–18,4	22,1
10	–45,8	–49,6	–56,2	–66,4	–55,6	–22,2	–19,0	19,2
15	–49,8	–55,9	–64,5	–54,7	–31,4	–15,9	–16,0	16,1
20	–55,5	–62,2	–53,6	–36,3	–4,5	12,3	12,4	12,4
25	–60,3	–53,1	–38,9	–14,7	8,0	8,1	8,1	–
30	–52,7	–40,4	–21,8	0,1	4,8	4,8	–	–
35	–47,8	–28,9	–10,3	0,8	0,8	–	–	–
40	–45,5	–18,7	–3,2	–3,1	–	–	–	–
45	–35,4	–10,4	–7,0	–	–	–	–	–
50	–18,6	–9,8	–	–	–	–	–	–
55	–13,3	–	–	–	–	–	–	–

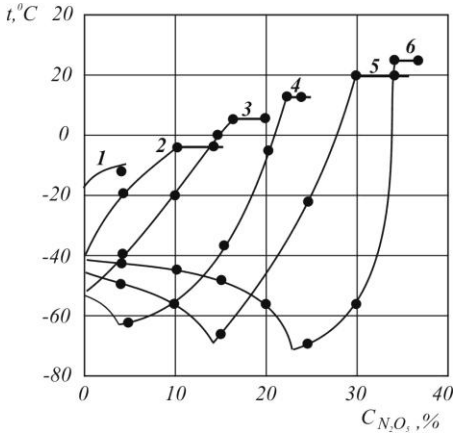


Рис. 3.32. Залежність температури кристалізації розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 від масової концентрації N_2O_5 при вмісті N_2O_4, % мас.: *1* – 50; *2* – 40; *3* – 30; *4* – 20; *5* – 10; *6* – 0

З приведених даних виходить, що температура кристалізації трикомпонентних розчинів, знижується при збільшенні сумарного масового вмісту оксидів нітрогену до 23%, а при подальшому підвищенні концентрації оксидів нітрогену температура кристалізації підвищується. Особливо помітно зниження температур кристалізації в інтервалі сумарного вмісту оксидів нітрогену від 15 до 23%. Слід зазначити, що при зміні концентрації N_2O_5 зниження температур кристалізації різкіше, ніж при зміні концентрації N_2O_4. Різкіше підвищення температури кристалізації характерне також при зміні вмісту N_2O_5, ніж N_2O_4.

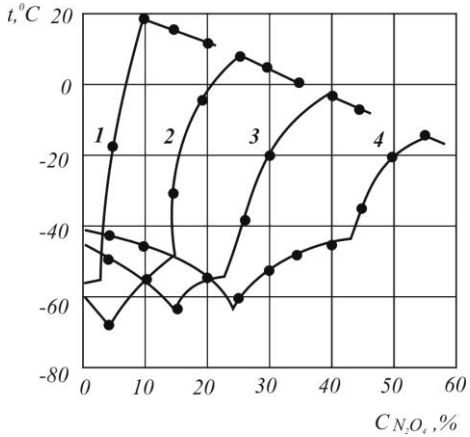


Рис. 3.33. Залежність температури кристалізації розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 від масової концентрації N_2O_4 при масовому вмісті N_2O_5, %: *1* – 30; *2* – 20; *3* – 10; *4* – 0

Приведені дані показують, що при температурі кристалізації розчинність N_2O_5 в розчині HNO_3–N_2O_4 і розчинність N_2O_4 в розчині HNO_3–N_2O_5, в порівнянні з двокомпонентними системами, знаходяться на більш високому рівні. Розчинність N_2O_5 в нітратній кислоті при температурі кристалізації та при −60°С становить відповідно 20,4% і 28,8%. У розчині HNO_3–N_2O_4, що містить 10% N_2O_4, така ж розчинність N_2O_5 досягається при температурах −53 і 19°С відповідно.

Як вміст N_2O_5, так і вміст N_2O_4 знижують взаємну їх розчинність в нітратній кислоті. При –20°С розчинність N_2O_4 в нітратній кислоті дорівнює 49,6%, а при вмісті N_2O_5 10, 20 і 30% розчинність N_2O_4 становить відповідно 31,6; 16,8 і 4,6%.

У трикомпонентній системі існують евтонічні точки. Із збільшенням вмісту N_2O_5 в трикомпонентній системі температура евтоніки знижується, а із збільшенням концентрації N_2O_4 — підвищується і вони при цьому зміщуються назустріч один одному. Так для суміші, що не містить N_2O_4, температура евтонічної точки дорівнює –73°С і масовий вміст N_2O_5 становить 22,6%. Для суміші, що містить 10% мас. N_2O_4, температура евтоніки становить −69,1°С і вміст N_2O_5 дорівнює 12,7%, а для суміші, що містить 20% N_2O_4, відповідно −65°С і 2,5% N_2O_5.

Відомо (*Атрощенко & Каргин*, 1970), що нітратна кислота і оксид нітрогену (IV) утворюють сполуку сольватного типу. Наявність цієї сполуки підтверджується існуванням максимуму температури кристалізації при вмісті N_2O_4 в двокомпонентній системі HNO_3–N_2O_4, рівному 42,2%. За отриманими даними в трикомпонентній системі HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 також виявляються приховані максимуми температур кристалізації. Із збільшенням вмісту N_2O_5 максимуми зміщуються у бік менших концентрацій N_2O_4, що можливо, пов'язано з утворенням сольватних сполук типу $N_2O_5 \cdot nHNO_3$.

На рис. 3.34 представлені ізотерми кристалізації розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4. Діаграма кристалізації потрійної системи показує зміну концентрації оксидів нітрогену в насиченому розчині при постійних температурах.

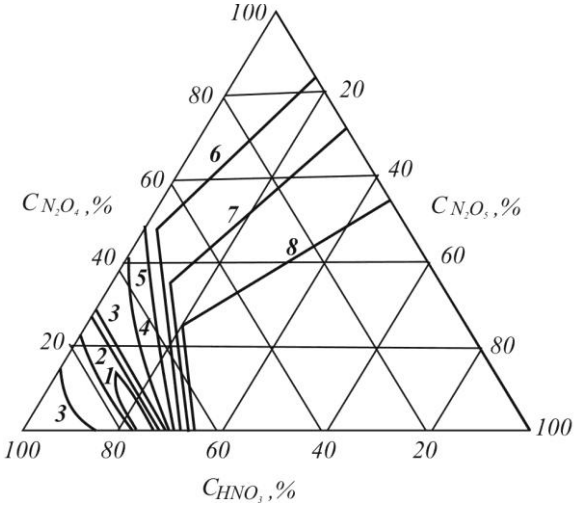


Рис. 3.34. Ізотерми кристалізації розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4, °С:
1 – (−70); *2* – (−60); *3* – (−50); *4* – (−40); *5* – (−20); *6* – (−10); *7* – 0; *8* – 10

У вивчених межах зміни складу розчинів хід ліній ізотерм кристалізації визначається складами бінарних розчинів HNO_3–N_2O_5, HNO_3–N_2O_4 і N_2O_5–N_2O_4. Тверда фаза в трикомпонентній системі є розчином, склад якого залежить від складу рідкої фази при відповідній температурі кристалізації. Одночасна кристалізація всіх компонентів системи HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 ускладнює їх розділення з метою отримання потрібного для технологічних процесів складу розчину, в якому вміст N_2O_4 має бути мінімальним.

Таким чином, визначена залежність температури кристалізації розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 від складу і встановлена наявність евтонічних точок і прихованих максимумів температур кристалізації, що свідчать про утворення сольватних сполук. Показано, що тверда фаза складається зі всіх компонентів системи HNO_3–N_2O_5–N_2O_4, що ускладнює її розділення шляхом перекристалізації.

У дослідженнях Атрощенка В. та Каута В. є дані про поглинання оксидів нітрогену з нижчим ступенем окисненості водою або водними розчинами нітратної кислоти, а робота (*Morris*, 1973) присвячена кінетиці взаємодії N_2O_5 з водою.

Відомості, що стосуються абсорбції N_2O_5, що знаходиться в нітрозному газі, концентрованою нітратною кислотою, в літературі відсутні.

Для з'ясування закономірностей рівноважної системи і розрахунку розмірів колони абсорбції були проведені дослідження фазової рівноваги рі-

дина – газ в системі HNO_3–N_2O_5 (*Созонтов, Азаров, Твердохлеб & др.*, 1999). Результати досліджень представлені в таблиці 3.10 і на рис. 3.35.

Таблиця 3.10

Фазова рівновага рідина – газ в системі HNO_3–N_2O_5

Масовий вміст N_2O_5, %			
Газова фаза	Рідка фаза		
	Температура, °С		
	–10	0	10
1,67	5,66	4,99	4,39
3,30	10,66	9,26	8,64
6,44	19,50	17,48	15,69
9,45	27,09	24,74	22,66
12,33	34,16	31,15	28,35
15,08	–	37,00	32,71

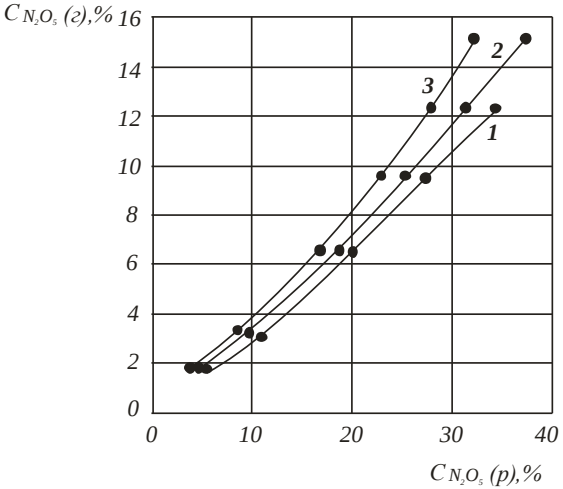


Рис. 3.35. Залежність концентрації N_2O_5 в газовій фазі від його вмісту в рідкій фазі при температурах, °С: *1* – (-10); *2* – 0; *3* – 10

Експериментальні дані показують, що істотний вплив на вміст N_2O_5 в рідкій фазі надає його концентрація в газовій фазі. Незначна вогнутість кривих свідчить про відхилення системи від закону Генрі, яка обумовлена наявністю слабких взаємодій між HNO_3 і N_2O_5.

Помітний вплив на рівноважний вміст N_2O_5 в рідкій фазі надає температура, підвищення якої від −10 до +10°С приводить до зменшення розчинності N_2O_5 приблизно в 1,3 рази, що має важливе значення при отриманні розчинів HNO_3–N_2O_5, близьких до насичення.

На підставі експериментальних даних розраховані константи Генрі і отримано емпіричне рівняння:

$$K = 0{,}227 \cdot T - 41{,}2, \qquad (3.53)$$

де K — константа Генрі, кПа;
0,227 — температурний коефіцієнт, кПа/град;
T — температура, К.

На підставі експериментальних даних розраховані також числа одиниць переносу колони абсорбції. Результати розрахунків представлені в таблиці 3.11 і на рис. 3.36.

Таблиця 3.11

Залежність числа одиниць переносу колони абсорбції від ступеню поглинання N_2O_5 і температури

Ступінь поглинання N_2O_5, %	Масовий вміст N_2O_5 в рідині, %					
	25			30		
	Температура, °С					
	–10	0	10	–10	0	10
	Число одиниць переносу					
80	2,9	3,1	3,9	3,9	5,0	7,1
90	4,3	5,2	6,2	6,0	9,0	17,0
94	5,2	6,5	7,5	6,9	13,0	30,0
98	8,0	10,0	11,3	10,9	21,0	∞

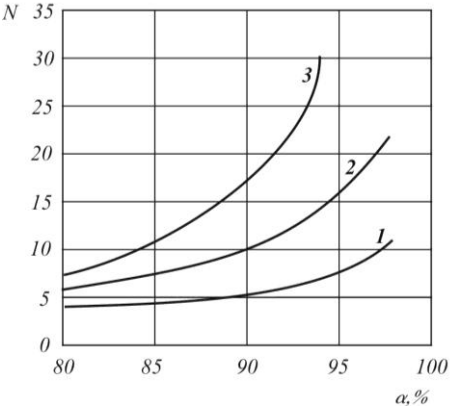


Рис. 3.36. Залежність числа одиниць переносу (N) від ступеня поглинання (α) N_2O_5 100%-вою нітратною кислотою при масовому вмісті N_2O_5 в рідині 30% і температурах, °С: *1* – (–10); *2* – 0; *3* – 10

З приведених даних видно, що при збільшенні температури і ступеня поглинання число одиниць переносу істотно зростає. Із ступенем поглинання, рівному 80% і температурах (−10)÷(+10)°С число одиниць переносу становить 2,9–7,1, а при ступені поглинання рівної 98%, воно змінюється від 8,0 до нескінченності. Виходячи з умов процесу абсорбції N_2O_5 концентрованою HNO_3, число одиниць переносу становитиме близько 10.

Математична залежність числа одиниць переносу від температури і ступеня поглинання має такий вигляд:

$$\ln N = 227{,}42 + 0{,}225 \cdot T \cdot \ln\alpha - 0{,}94 \cdot T - 54{,}38 \cdot \ln\alpha\,, \qquad (3.54)$$

де N — число одиниць переносу;

T — температура, К;

α — ступінь поглинання N_2O_5, %.

Рівняння справедливе для температур −10÷+10°С і ступеня поглинання N_2O_5 80–90%.

Таким чином, дослідження фазової рівноваги рідина – газ в системі HNO_3–N_2O_5 показало, що з підвищенням концентрації N_2O_5 в газовій фазі і при зниженні температури вміст N_2O_5 в рідкій фазі зростає. На підставі отриманих результатів розраховується число одиниць переносу колони абсорбції і визначаються константи Генрі.

Отримання розчинів HNO_3–N_2O_5 можливе шляхом обробки розчинів HNO_3–N_2O_4 озоно-кисневою сумішшю. Даний процес доцільно проводити в колоні, зрошуваній розчином HNO_3–N_2O_4, при подачі знизу озоно-кисневої суміші. Дослідження показали, що внаслідок високої пружності пари оксиду нітрогену (IV) над розчином HNO_3–N_2O_4, тетраоксид динітрогену видалявся з кислоти перш, ніж реагував з озоном, і виходив продукт з невеликим вмістом N_2O_5.

Ефективнішим може бути таке проведення процесу, коли верхня частина колони зрошується концентрованою нітратною кислотою, а рідкий оксид нітрогену (IV) подається в середню або нижню частину колони. Оксиди нітрогену поглинали концентрованою HNO_3, що подавалася на зрошення колони, і повертали знову в зону реакції, де, не дивлячись на гарне охолодження, гази розігрівалися до 40–50°С. За таких умов рівноважна концентрація N_2O_5 в нітратній кислоті не може бути високою і виходить продукт з масовим вмістом N_2O_5 11–17%, і N_2O_4 2–8%. Для створення ефективніших умов необхідно розділити екзотермічний процес окиснення оксиду нітрогену (IV) озоном і процес абсорбції (*СССР Патент* № 162291, 1980), (*Созонтов, Кошовец, Азаров & др*., 1999), (*Казаков, Созонтов, Гринь & др*., 2002).

Спочатку без охолодження реакційної камери була встановлена залежність температури процесу від концентрації озону у вихідному газі. З

рис. 3.37 видно, що при незначному підвищенні концентрації озону в вихідному газі температура в реакторі істотно підвищується.

При об'ємній концентрації озону, рівній 0,5%, температура в реакційній камері становить 46°С, а при об'ємній концентрації O_3 5,0%, вона досягає 183°С. Використання частки тепла реакції на випаровування рідкого оксиду нітрогену (IV), що виділяється, дає можливість знизити температуру процесу приблизно на 30%, ніж при його проведенні в газовій фазі.

Рівняння, що відображає залежність температури процесу газорідинного окиснення оксиду нітрогену (IV) озоно-кисневою сумішшю від концентрації озону, має вид:

$$t = 30{,}5 \cdot (C + 1), \qquad (3.55)$$

де t — температура, °С;

C — об'ємна концентрація озону в початковому газі, %.

Розрахунки теплових балансів процесу газорідинного окиснення оксидів нітрогену озоно-кисневою сумішшю з урахуванням їх випаровування і дисоціації N_2O_4 показали, що разом з реакцією (2.40) спливають реакції за рівняннями (2.41) і (2.42).

При різному температурному режимі в реакційній камері було встановлено, що її підвищення знижує ступінь використання озону. У зв'язку з цим було вивчено вплив температури процесу на ступінь використання озону. Результати досліджень представлені на рис. 3.38.

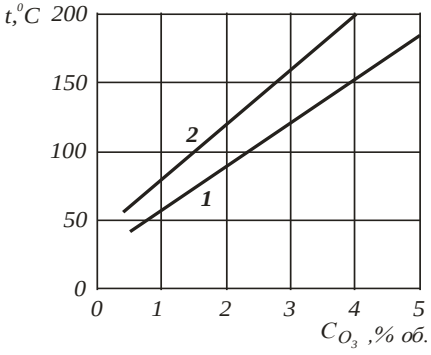


Рис. 3.37. Залежність температури процесу в реакційній камері від початкової концентрації озону в газі:
1 – газорідинне окиснення N_2O_4;
2 – окиснення N_2O_4 в газовій фазі

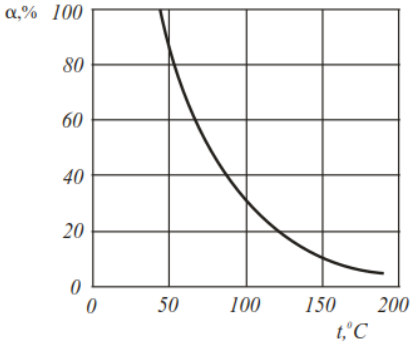


Рис. 3.38. Залежність ступеня використання озону (α) від температури процесу в реакторі

Експериментальні дані показують, що при температурі 44–46°С ступінь використання озону відповідає теоретичній витраті, а при її збільшенні до 180°С ступінь використання озону досягає 7%. Такий характер залежності є цілком закономірним і обумовлений розпадом N_2O_5 і озону.

Авторами роботи (*Wulf, Daniels & Karrer*, 1922) встановлено підвищення ступеня використання атомів кисню озону до 157%, яке вони пояснюють неточністю методики аналізу при високих концентраціях O_3 і вважають, що на 1 моль оксиду нітрогену (IV) потрібно 1 моль озону. Автори стверджують, що це є відмітною особливістю в порівнянні з окисненням SO_2 до SO_3 озоном, де в реакції беруть участь всі три атоми кисню.

На підставі отриманих даних виведено емпіричне рівняння, яке має вигляд:

$$\alpha = 6{,}34 \cdot 10^4 \cdot t^{-1{,}7} \text{ (при } t = 45\text{–}180°\text{C)}, \tag{3.56}$$

де α — ступінь використання озону, %;

t — температура, °С.

Авторами роботи (*Атрощенко, Конвисар, Печенко & Шапка*, 1974) був вивчений вплив концентрацій N_2O_5 в газі і в рідині, лінійної швидкості газу, температури і часу процесу на ступінь його поглинання та розраховані коефіцієнти швидкості абсорбції. У основу теорії кінетики процесу абсорбції N_2O_5 було покладено спільне для всіх фізичних явищ положення, що швидкість перебігання процесу прямо пропорційна рушійній силі і поверхні розділу фаз і обернено пропорційна опору.

Поглинання N_2O_5 залежить від рушійної сили абсорбції, тобто визначається різницею між початковою і кінцевою концентраціями N_2O_5 в газі. Рушійна сила абсорбції може бути виражена також ступенем поглинання N_2O_5, яку розраховували за рівнянням:

$$\alpha = \frac{C_н - C_к}{C_н}, \tag{3.57}$$

де α — ступінь поглинання N_2O_5, мольні долі, м.д.;

$C_н$ — початкова об'ємна концентрація N_2O_5 в газі, %;

$C_к$ — кінцева об'ємна концентрація N_2O_5 в газі, %.

Результати дослідів представлені на рис. 3.39–3.42.

На рис 3.39 показана залежність ступеня поглинання N_2O_5 від часу контакту газу і рідини, яка носить експоненціальний характер і описана кінетичним рівнянням:

$$\frac{(1-\alpha)}{\tau} = K \cdot (1-\alpha)^n, \qquad (3.58)$$

де α — ступінь поглинання N_2O_5, м.д.;

τ — час контакту газової і рідкої фаз, с;

K — коефіцієнт швидкості абсорбції, м.д.$^{-1}$·с$^{-1}$;

n — показник ступеня.

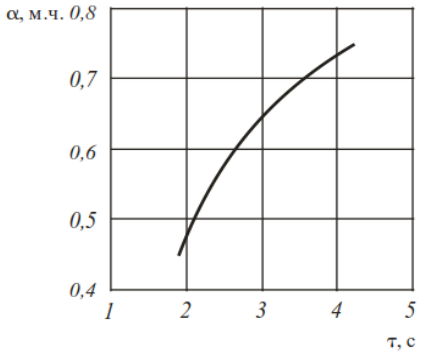


Рис. 3.39. Залежність ступеня поглинання (α) N_2O_5 нітратною кислотою від часу контакту газової і рідкої фаз при 0°С і лінійній швидкості газу 0,2 м/с

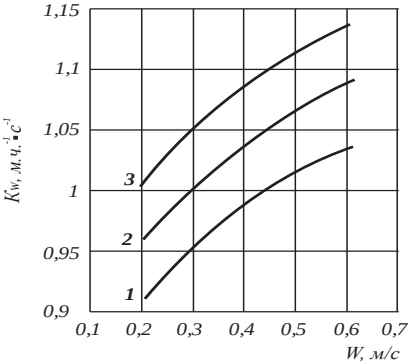


Рис. 3.40. Залежність коефіцієнту швидкості абсорбції від лінійної швидкості газу при температурах, °С: *1* – 10; *2* – 0; *3* – (−10)

Поглинання N_2O_5 нітратною кислотою при лінійній швидкості газу 0,2 м/с і температурі 0°С підпорядковується кінетичному рівнянню:

$$\alpha = 1 - \frac{1}{0{,}96 \cdot \tau}, \qquad (3.59)$$

де α — ступінь поглинання N_2O_5, м.д.;

τ — час контакту газової і рідкої фаз, с.

З рівняння (3.59) видно, що коефіцієнт швидкості абсорбції для даних умов рівний 0,96 м.д.$^{-1}$·с$^{-1}$.

При збільшенні лінійної швидкості газу коефіцієнти швидкості абсорбції зростають, що наглядно зображено на рис. 3.39.

Характер цієї залежності є цілком закономірним і обумовлений інтенсифікацією процесу масообміну, про що свідчить збільшення критерію Рей-

нольдса від 512 при лінійній швидкості газу 0,2 м/с до 836 при 0,6 м/с, і, отже, підвищенням поверхні контакту фаз.

Залежність коефіцієнтів швидкості абсорбції N_2O_5 від лінійної швидкості газу в межах 0,2–0,6 м/с при 0°С виражається рівнянням:

$$K_w = 1{,}157 \cdot w^{0{,}116}, \qquad (3.60)$$

де K_w — коефіцієнт швидкості абсорбції, м.д.$^{-1}$·с$^{-1}$;

w — лінійна швидкість газу, м/с.

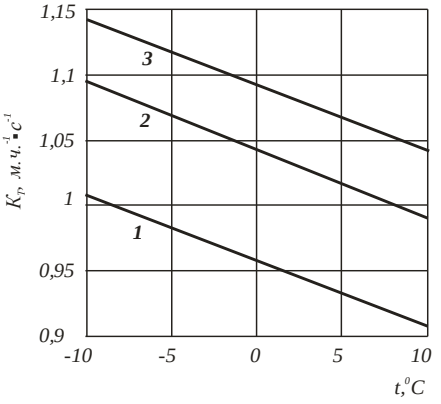


Рис. 3.41. Залежність коефіцієнту швидкості абсорбції від температури при лінійних швидкостях газу, м/с: *1* – 0,2; *2* – 0,4; *3* – 0,6

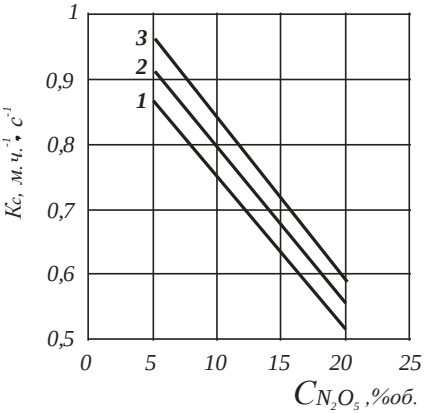


Рис. 3.42. Залежність коефіцієнту швидкості абсорбції від концентрації N_2O_5 в нітратній кислоті при лінійній швидкості газу 0,4 м/с і температурах °С: *1* – 10; *2* – 0; *3* – (−10)

З урахуванням рівнянь (3.59) і (3.60) ступінь поглинання N_2O_5 може бути знайдена за формулою:

$$\alpha = 1 - \frac{1}{1{,}157 \cdot w^{0{,}116} \cdot \tau}. \qquad (3.61)$$

З рис. 3.41 видно зниження коефіцієнтів швидкості абсорбції при підвищенні температури, оскільки при цьому розчинність N_2O_5 в нітратній кислоті зменшується. Залежність коефіцієнту швидкості абсорбції від температури при постійній лінійній швидкості газу 0,4 м/с визначається за формулою:

$$K_T = 2{,}325 - 0{,}005 \cdot T\,, \qquad (3.62)$$

де K_T — коефіцієнт швидкості абсорбції, м.д.$^{-1}$·с$^{-1}$;

T — температура, К.

Залежність ступеня поглинання N_2O_5 від лінійної швидкості газу, температури і часу контакту рідкої та газової фаз в цьому випадку набуває вигляду:

$$\alpha = 1 - \frac{1}{(2{,}517 \cdot w^{0{,}049} - 0{,}005 \cdot T) \cdot \tau} \qquad (3.63)$$

З рис. 3.42 видно, що процес поглинання N_2O_5 нітратною кислотою сповільнюється і це вимагало вивчення впливу концентрації N_2O_5, розчиненого в нітратній кислоті, на ступінь його поглинання. Представлені на рис. 3.42 результати проведених досліджень показують, що із зростанням вмісту N_2O_5 в нітратній кислоті коефіцієнти швидкості його поглинання зменшуються. Це свідчить про зниження рушійної сили процесу абсорбції. Математична залежність коефіцієнту швидкості абсорбції від вмісту N_2O_5 в HNO_3 при 0°С і лінійній швидкості газу 0,4 м/с має вигляд:

$$K_C = 1{,}04 - 0{,}0245 \cdot C_{N_2O_5}\,, \qquad (3.64)$$

де K_C — коефіцієнт швидкості абсорбції, м.д.$^{-1}$·с$^{-1}$;

$C_{N_2O_5}$ — об'ємний вміст N_2O_5 в нітратній кислоті, %.

На підставі експериментальних даних отримано кінетичне рівняння, що дозволяє з достатньою точністю розраховувати склади газової та рідкої фаз в заданий момент часу:

$$\alpha = 1 - \frac{1}{\left(2{,}517 \cdot w^{0{,}049} - 5 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2{,}45 \cdot 10^{-2} \cdot C_{N_2O_5}\right) \cdot \tau}\,. \qquad (3.65)$$

Розрахунок експериментальної колони абсорбції може бути проведений за відомою методикою (*Павлов, Романков & Носков*, 1961). Необхідний для визначення форми, розміру та об'єму насадки коефіцієнт масопередачі встановлений згідно з літературними даними (*Рамм*, 1976) й емпіричним рівнянням (3.63).

На підставі проведеного розрахунку встановлено, що при лінійній швидкості газу 0,2 м/с і щільності зрошення $5 \cdot 10^{-5}$ м^3/(м^2·с) коефіцієнт масопередачі, віднесений до концентрації N_2O_5 в газі, становить $2{,}94 \cdot 10^{-7}$ кмоль/(м^2·с).

Еквівалентна висота кільцевої насадки розміром 551 мм дорівнює 0,082 м. Виходячи із значень коефіцієнту масопередачі, вільного об'єму і питомої поверхні насадки, її висота в колоні абсорбції діаметром 0,024 м при ступені поглинання 98% і температурі −10°С становить 0,902 м.

Визначення оптимального технологічного режиму процесу отримання розчинів HNO_3–N_2O_5 проводили на установці, принципова схема якої представлена на рис. 3.24. Замість трубок із зрошуваними стінками було запропоновано встановити абсорбер діаметром 0,024 м, заповнений кільцевою скляною насадкою 5×5×1 мм. На зрошення абсорберу подавали 98–99%-ву нітратну кислоту, кількість якої регулювалася залежно від концентрації N_2O_5 в нітрозному газі.

Результати роботи установки представлені в таблиці 3.12, з якої видно, що, дотримуючись певних норми технологічного режиму, може бути отримана максимальна концентрація N_2O_5 в HNO_3. У деяких дослідах спостерігалося утворення твердої фази, аналіз якої показав, що це не чистий N_2O_5, а суміш, що складається з N_2O_5 і HNO_3. Масовий вміст N_2O_5 в ній становив порядку 30–35%, тобто за складом він близький до рідкої фази.

В той же час при 15–18°С не помітно плавлення цієї твердої фази, тому важко зробити висновок, чи є тверда фаза рівноважною з рідкою.

Температурний режим в реакторі знаходився в таких межах: у випарнику 10–27°С, в першій зоні реакційної камери 13–56°С, в другій зоні – 10–40°С і в третій зоні 7–23°С.

Істотний вплив на температуру в реакторі надає концентрація озону в вихідному газі, з підвищенням якої відбувається зростання температури. Ефективним температурним режимом є такий, коли при об'ємній концентрації озону в суміші 5% температура у випарнику досягає 12–14°С, а в реакційній камері 20–40°С. При об'ємних концентраціях озону в газі 1,2–2,0%, доцільно підтримувати температуру у випарнику 12–17°С, а реакційній камері 10–20°С.

У колоні абсорбції температура також змінювалася залежно від концентрації озону в газовій фазі. При об'ємній концентрації озону близько 5% температура була вища, ніж при 1,2–2,0%. Проте дуже низька температура приводила до випадання кристалів. Для забезпечення високої концентрації N_2O_5 в розчині, запобігання його кристалізації і зниженню винесення зв'язаного нітрогену необхідно витримувати температуру в межах (−5)÷(−10)°С.

Експериментально показано, що концентрація N_2O_5 в нітрозному газі визначається вмістом озону в початковій суміші і співвідношенням реагентів, що подаються. Тому для досягнення максимальної концентрації N_2O_5 і максимального використання озону необхідно підтримувати стехіометричне співвідношення або подавати надлишок оксиду нітрогену (IV), щоб уникнути отримання нестійких сумішей HNO_3–N_2O_5. Розчин HNO_3–N_2O_5, що містить близько 0,5–2,0% N_2O_4, стає відносно стабільним.

Таблиця 3.12

Характеристика технологічних параметрів процесу отримання нітруючих сумішей

Об'ємна концентрація озону в газі, %	Температура, °С						Масовий вміст оксидів нітрогену в розчині, %		Ступінь використання, %		Витратні коефіцієнти, кг/кг N_2O_5		
	У реакторі				В абсорбері								
	Випарник	Зона			Рідина	Газ							
		1	2	3			N_2O_5	N_2O_4	O_3	N_2	HNO_3	N_2O_4	O_3
5,01	10	50	30	20	–12	12	35,1	3,10	91	97	3,67	2,14	0,49
5,04	10	50	32	21	–9	12	27,3	2,29	84	96	3,54	2,08	0,53
5,02	12	56	40	23	–5	11	26,9	2,60	89	98	4,01	2,11	0,50
5,04	12	45	27	19	–6	12	31,5	1,12	91	97	3,49	2,09	0,49
5,04	11	45	28	19	–3	11	22,5	0,11	69	98	3,28	2,28	0,64
5,57	12	45	27	19	–6	11	25,2	2,80	89	95	3,40	2,36	0,50
5,90	12	45	27	20	–3	12	30,6	1,89	87	99	3,61	2,34	0,51
5,00	12	45	27	20	–7	11	28,7	2,30	89	96	3,51	1,98	0,50
5,13	12	45	27	21	–8	10	29,5	2,01	91	98	3,54	1,83	0,49
3,08	12	18	13	12	–9	11	26,0	2,09	97	97	3,46	2,07	0,46
2,31	12	18	13	10	–7	14	27,6	1,59	91	98	3,71	1,54	0,49
1,66	13	19	15	10	–7	13	24,4	1,16	85	96	3,60	2,09	0,52
1,87	12	17	18	10	–14	13	23,0	1,88	84	94	3,47	2,06	0,53
1,30	21	18	10	7	–14	13	27,3	2,28	79	95	4,01	1,93	0,56
1,50	25	23	12	10	–15	12	29,6	0,91	74	94	4,70	1,73	0,60
1,50	17	13	13	10	–7	15	27,7	1,73	64	94	4,64	1,10	0,69
1,25	17	14	14	11	–7	14	18,8	0,50	65	90	4,45	1,35	0,68
1,40	17	14	14	11	–8	16	18,6	0,60	71	92	3,35	2,05	0,63
1,20	17	14	14	11	–8	15	15,5	2,0	65	91	3,73	2,09	0,68
2,00	15	19	28	15	–12	21	25,4	1,46	54	92	3,84	2,03	0,83
1,42	16	18	12	10	–16	10	30,6	1,87	93	94	3,27	1,76	0,48
1,25	20	19	15	10	–17	10	33,0	0,25	93	92	3,27	1,27	0,48
4,03	27	25	20	15	–10	10	32,6	0,26	74	92	3,30	1,21	0,60

За відсутності втрат, застосуванні безводної нітратної кислоти і чистого оксиду нітрогену (IV), відсутності N_2O_4 в розчині HNO_3–N_2O_5 і повному використанні озону, теоретичні витратні коефіцієнти на 1 кг N_2O_5 мають становити: N_2O_4 — 0,85 кг, O_3 — 0,445 кг і HNO_3 — 3,00 кг.

Фактична витрата 98–99%-вої нітратної кислоти становила 3,27–4,01 кг/кг N_2O_5. Завищення витратного коефіцієнту по кислоті пов'язане головним чином з великою витратою газів, що узгоджується з теоретичними втратами за пружністю пари нітратної кислоти і підтверджується значеннями ступеня використання зв'язаного нітрогену. Отже, реальний витратний коефіцієнт за кислотою має бути вище в порівнянні з теоретичним на 0,5–1,0 кг/кг N_2O_5.

Фактична витрата оксиду нітрогену (IV) у всіх випадках також була значно вища теоретичної. Це пов'язано з тим, що частка N_2O_5 йде на реакцію з водою, яка міститься в концентрованій нітратній кислоті, і частка N_2O_4 виводиться з продуктом. Спільне перевищення витрати N_2O_4 має становити 50% від теоретичного, проте отримані значення були дещо вищі через природні втрати. У промислових умовах витратний коефіцієнт N_2O_4 має становити 1,2–1,4 кг/кг N_2O_5.

Фактичні значення витратних коефіцієнтів за озоном були нижчі теоретичних, але з урахуванням витрати N_2O_5, що утворюється та витрачається на закріплення нітратної кислоти, підвищення теоретичного витратного коефіцієнту O_3 слід було б чекати приблизно на 50%. Відомо, що в реакціях оксиду нітрогену (IV) з озоном тільки один атом кисню з трьох переходить в N_2O_5, тобто реакція йде з виділенням елементарного кисню. Проте не виключено перебігання реакції (2.61), в якій можуть реагувати всі атоми озону. На основі отриманих даних слід прийняти середнє значення витратного коефіцієнту за озоном, рівним 0,5–0,6 кг/кг N_2O_5.

Таким чином, визначені основні технологічні параметри процесу отримання складних нітруючих сумішей і витратні коефіцієнти, які знайдуть застосування при створенні промислової схеми виробництва і поясненні механізму процесу.

Розпад нітратної кислоти та її водних розчинів у відкритих системах досліджувався в роботах (*Robertson, Mason & Corcoran*, 1955), (*Tait, Happe, Sprague & Cordes*, 1956), у яких отримані Арреніусовські параметри реакції і запропонована низка кінетичних схем для опису механізму розпаду без їх кількісного підтвердження. Вивченню процесу розкладання нітратної кислоти в широкому діапазоні концентрацій і температур присвячені роботи (*Казаков, Андриенко & Рубцов*, 1978), у яких отриманий подальший розвиток з'ясування механізму цієї реакції та його кількісного обґрунтування. Проте, методика експерименту, спосіб приготування вихідних розчинів вимагали практичної оцінки отриманих результатів та їх уточнення. Крім того,

недостатній для створення технології отримання складних нітруючих сумішей і температурний інтервал проведених досліджень.

При вивченні кінетики і механізму розпаду N_2O_5 в газовій фазі авторами (*Daniels & Jonston*, 1921), (*Ray & Ogg*, 1957) було встановлено, що це мономолекулярна реакція першого порядку з енергією активації, рівною 103,4 кДж/моль, і швидкість розпаду, яка дорівнює $1{,}32 \cdot 10^{-4}$ $с^{-1}$ при 35°С (*Неницеску*, 1968), не змінюється від поверхневих ефектів, не каталізується, і на неї не впливає присутність сторонніх речовин.

Реакція розпаду N_2O_5 в нітратній кислоті досліджувалася в роботі (*Eyring & Daniels*, 1930) методом виміру кисню, що виділяється, при температурі 45°С, константа швидкості якої склала $1{,}97 \cdot 10^{-5}$ $с^{-1}$. Експериментальні дані для температур 15 і 35°С не наводяться, хоча автори указують, що енергія активації дорівнює 118,5 кДж/моль. Представлені в роботі дані викликають сумнів в їх надійності, а також у висновку авторів про порядок реакції. Крім того, кінетика розкладання розчинів HNO_3–N_2O_5 вивчена у вузькому інтервалі концентрацій N_2O_5 і температур, що явно недостатньо для розробки технологічного процесу.

У роботах (*Созонтов, Твердохлеб, Кошовец & др.*, 1999), (*Созонтов, Азаров, Твердохлеб & др.*, 1999) представлені результати досліджень процесу термічного розкладання водних розчинів нітратної кислоти масової концентрації 95–100% при температурах 50–80°С і кінетики розпаду N_2O_5, розчиненого в HNO_3, при масовому вмісті 0,5–20,0% N_2O_5 в інтервалі температур 20–70°С. Результати представлені в таблиці 3.13 і 3.14, та на рис. 3.43–3.46.

Таблиця 3.13

Вплив концентрації нітратної кислоти і температури на константу швидкості розпаду HNO_3 ($k \cdot 10^8$, л/(моль·с))

Температура, °С	Масовий вміст HNO_3, %						
	95	96	97	98	99	99,5	100
50	0,05	0,10	0,25	0,50	1,02	1,59	2,24
60	0,21	0,40	0,98	1,93	3,90	6,12	8,59
70	0,79	1,49	3,59	6,96	14,02	21,99	30,90
80	2,70	5,01	11,95	23,13	46,09	72,41	102,0
Енергія активації, кДж/моль	124,0	123,3	122,6	122,0	121,3	121,0	120,6
$\ln k_o$	24,8	25,2	25,7	26,1	26,6	26,9	27,2

Таблиця 3.14

Вплив концентрації N_2O_5, розчиненого в нітратній кислоті, і температури на швидкість розкладання ($\upsilon \cdot 10^6$, моль/(л·с))

t, °C	Масовий вміст N_2O_5, %					$k \cdot 10^5$, $(л/моль)^{0,3} \cdot с^{-1}$	n
	0,5	5	10	15	20		
20	0,02	0,50	1,28	1,78	2,94	0,075	1,29
30	0,10	2,50	6,33	11,2	13,4	0,33	1,31
40	0,56	9,35	32,6	46,3	83,6	2,00	1,34
50	1,78	25,6	77,8	152,2	215,6	5,63	1,28
60	9,50	200,0	370,0	623,3	1195,0	30,97	1,29
70	31,0	486,7	1490,0	2480,0	4086,7	103,85	1,32

На рис. 3.43 показана залежність швидкості розпаду нітратної кислоти від її концентрації при різних температурах, яка носить експоненціальний характер. Обробка експериментальних даних за допомогою кінетичного рівняння (*Бурмистрова, Карапетьянц & Каретников*, 1974) дозволила встановити порядок реакції, який склав 1,96–2,02, тобто процес термічного розпаду нітратної кислоти масовою концентрацією 95–100% відповідає рівнянню другого порядку і узгоджується з літературними даними (*Казаков, Андриенко & Рубцов*, 1978).

З отриманих даних видно, що константа швидкості підвищується із зростанням концентрації нітратної кислоти і температури. Вплив температури на константу швидкості процесу виражається рівнянням (2.92).

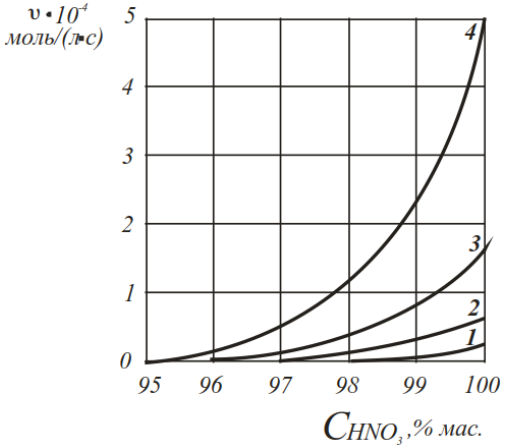


Рис. 3.43. Залежність швидкості розпаду нітратної кислоти від її масової концентрації при t, °С:
1 – 50; *2* – 60; *3* – 70; *4* – 80

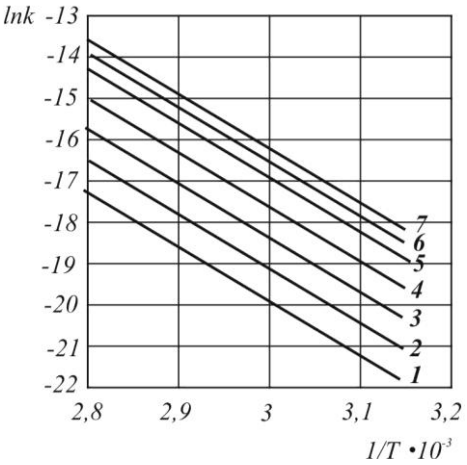


Рис. 3.44. Залежність константи швидкості розпаду від температури при масових концентраціях нітратної кислоти, %:
1 – 95; *2* – 96; *3* – 97; *4* – 98; *5* – 99; *6* – 99,5; *7* – 100

Графічна залежність $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$, представлена на рис. 3.44, дає можливість визначити при різних концентраціях нітратної кислоти числові значення $\ln k_0$ та енергію активації за формулою:

$$tg\varphi = \frac{E}{R} \tag{3.66}$$

де $tg\varphi$ — тангенс кута нахилу прямих;
E — енергія активації, кДж/моль;
R — універсальна газова стала, рівна 8,314 Дж/(моль·град).

З підвищенням масової концентрації нітратної кислоти від 95 до 100% енергія активації знижується від 1

24,0 до 120,6 кДж/моль, а числове значення $\ln k_0$, навпаки, збільшується від 24,8 до 27,2, причому обидві залежності носять лінійний характер і виражаються рівняннями:

$$\frac{E}{R} = 22,5 - 0,08 \cdot C_{HNO_3}, \tag{3.67}$$

$$\ln k_0 = 0,5 \cdot C_{HNO_3} - 22,8, \tag{3.68}$$

де C_{HNO3} — масова концентрація нітратної кислоти, %.

Підставивши рівняння (3.67) і (3.68) в рівняння (2.92) отримуємо залежність константи швидкості розкладання водних розчинів нітратної кислоти від концентрації HNO_3 і температури:

$$ln\,k = 0{,}5 \cdot C_{HNO_3} - 22{,}8 + \frac{0{,}08 \cdot C_{HNO_3} - 22{,}5}{T}. \qquad (3.69)$$

Рівняння швидкості розпаду набуває вигляду:

$$\frac{dC}{d\tau} = exp\left(0{,}5 \cdot C_{HNO_3} - 22{,}8 + \frac{0{,}08 \cdot C_{HNO_3} - 22{,}5}{T}\right) \cdot C^2, \qquad (3.70)$$

або в інтегральній формі:

$$\frac{1}{C_к} - \frac{1}{C_0} = exp\left(0{,}5 \cdot C_{HNO_3} - 22{,}8 + \frac{0{,}08 \cdot C_{HNO_3} - 22{,}5}{T}\right) \cdot \tau, \qquad (3.71)$$

де $C_к$ — кінцева концентрація HNO_3, моль/л;
C_0 — початкова концентрація HNO_3, моль/л;
T — температура, К;
τ — час, с.

Аналіз отриманих даних показує, що швидкість розкладання водних розчинів нітратної кислоти знижується як зі зменшенням температури, так і концентрації HNO_3. Достатньо термостабільною є 95%-ва HNO_3, швидкість розпаду якої при 50–80°С становить $(0{,}02–1{,}17)\cdot10^{-5}$ моль/(л·с). Швидкість розпаду 98%-вої нітратної кислоти зростає на порядок і дорівнює відповідно $(0{,}26–10{,}84)\cdot10^{-5}$ моль/(л·с), а швидкість розпаду 100%-вої HNO_3 в 5 разів вища, ніж швидкість розпаду 98%-ої HNO_3, і досягає $(1{,}2–50{,}4)\cdot10^{-5}$ моль/(л·с).

Згідно з літературними даними (*Казаков, Андриенко & Рубцов*, 1978) у водних розчинах нітратної кислоти має місце сукупність рівноваг, які безпосередньо впливають на кінетику розпаду HNO_3.

Авторами роботи показано, що енергія активації розпаду водних розчинів нітратної кислоти складається з енергії активації розпаду N_2O_5, теплот реакцій іонізації HNO_3 і N_2O_5, та теплот випаровувань нітратної кислоти і води з розчину й індивідуальних рідин.

Оскільки сума теплот випаровування HNO_3 і води збільшується при розбавленні кислоти, то енергія активації розпаду водних розчинів HNO_3 також зростає. Розрахункова енергія активації в області масових концентрацій нітратної кислоти 90–100% змінюється в межах 113–121 кДж/моль.

Отримані значення енергії активації, рівні 120,6–124,0 кДж/моль, при масових концентраціях нітратної кислоти 95–100% досить добре узгоджуються з літературними даними (*Антипенко*, 1952), що свідчить про надійність і точність результатів дослідження.

Залежність швидкості розпаду N_2O_5, розчиненого в нітратній кислоті, від концентрації N_2O_5 при різних температурах представлена на рис. 3.45. За тангенсом кута нахилу прямих до вісі ln*C* був визначений порядок реакції, який склав 1,3. Дробовий порядок реакції вказує на перебігання паралельних реакцій, що мало відрізняються одна від одної за швидкостями, за участі в них не лише молекул, а також атомів, радикалів і іонів.

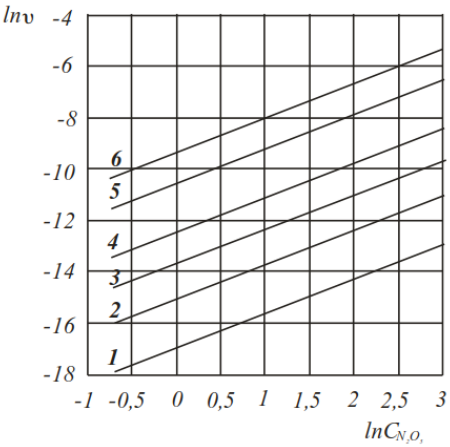


Рис. 3.45. Залежність швидкості розпаду розчинів HNO_3–N_2O_5 від концентрації N_2O_5 при температурах, °С:
1 – 20; *2* – 30; *3* – 40; *4* – 50; *5* – 60; *6* – 70

Вплив температури на константу швидкості процесу розкладання розчинів HNO_3–N_2O_5 виражається рівнянням (2.92). На рис. 3.46 показана залежність константи швидкості розкладання від температури, за допомогою якої знайдені числові значення $\ln k_0$ та енергії активації. Розрахункове значення енергії активації становить 121 кДж/моль, а $\ln k_0 = 35{,}5$.

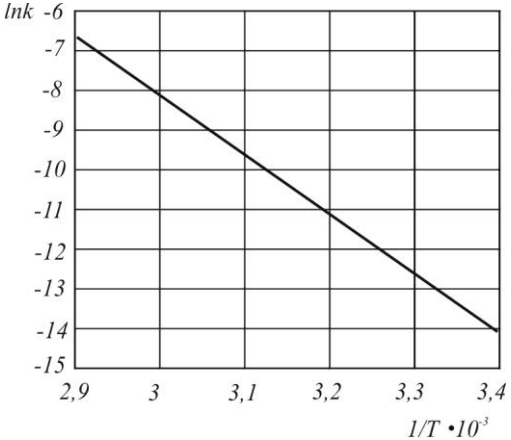


Рис. 3.46. Залежність константи швидкості розкладу розчинів HNO_3–N_2O_5 від температури

Залежність константи швидкості розкладання розчинів HNO_3–N_2O_5 від температури набуває вигляду:

$$\ln k = 35{,}5 - \frac{121000}{8{,}314 \cdot T} \qquad (3.72)$$

а залежність швидкості розпаду N_2O_5, розчиненого в нітратній кислоті, від його концентрації і температури

описується рівнянням:

$$\frac{dC}{d\tau} = 2{,}64 \cdot 10^{15} \cdot exp\left(-\frac{14500}{T}\right) \cdot C^{1{,}3} \qquad (3.73)$$

або в інтегральному вигляді:

$$C_к^{-0{,}3} - C_0^{-0{,}3} = 7{,}92 \cdot 10^{14} \cdot e^{-\frac{14500}{T}} \cdot \tau\,, \qquad (3.74)$$

де $C_к$ — кінцева концентрація N_2O_5 в нітратній кислоті, моль/л;
C_0 — початкова концентрація N_2O_5 в нітратній кислоті, моль/л;
T — температура, К;
τ — час, с.

Аналіз експериментальних даних показує, що швидкість розпаду N_2O_5, розчиненого в нітратній кислоті, значно менша в порівнянні з швидкістю цієї реакції в газовій фазі. Константа швидкості зменшується приблизно в 16 разів, що істотно нижче в порівнянні з літературними даними (*Eyring & Daniels*, 1930), згідно з якими константа швидкості знижується в 23 рази. Така розбіжність пояснюється тим, що автори роботи (*Нестеренко, Сирота & Ильюхин*, 1973) розраховували константу швидкості за рівнянням першого порядку.

Розрахована за експериментальними даними енергія активації майже не відрізняється від визначеної в роботі (*Eyring & Daniels*, 1930). Різниця становить 2,5 кДж/моль або 2,1% відносних, що вказує на достатню надійність і точність отриманих результатів.

Зниження швидкості розпаду N_2O_5, розчиненого в HNO_3, і збільшення енергії активації автори пояснюють утворенням стійкого комплексу $N_2O_5 \cdot nHNO_3$, який руйнується з поглинанням тепла за рівнянням:

$$N_2O_5 \cdot nHNO_3 = N_2O_5 + nHNO_3. \qquad (3.75)$$

Проте вони не враховують реакцій іонізації нітратної кислоти і N_2O_5, які також впливають на кінетику процесу. З урахуванням перебігаючих реакцій енергію активації розпаду N_2O_5 в HNO_3 можна представити у вигляді суми енергії активації розпаду N_2O_5 в газовій фазі і теплот реакцій (3.75) та іонізації HNO_3 і N_2O_5. Сума теплот реакцій іонізації, розрахована за даними, приведеними в роботі (*Карапетьянц & Карапетьянц*, 1968), становить 20,9 кДж/моль, а теплота реакції (3.75) з урахуванням отриманих експериментальних даних — 3,4 кДж/моль.

Таким чином, визначені умови розпаду HNO_3 і розчинів HNO_3–N_2O_5, виведені кінетичні рівняння і показано, що розпад HNO_3 перебігає за рівнянням другого порядку, а порядок реакції розкладання N_2O_5 розчиненого в HNO_3, становить 1,3. Встановлено, що швидкість розпаду N_2O_5, розчиненого в нітратній кислоті, в 16 разів менша, ніж в газовій фазі.

Розраховані енергії активації реакцій розпаду HNO_3 і розчинів HNO_3–N_2O_5 та теплота утворення сольватної сполуки $N_2O_5 \cdot nHNO_3$, рівна 3,4 кДж/моль.

Наявні в літературі дані з температур кипіння розчинів оксидів нітрогену в нітратній кислоті відносяться до двокомпонентних систем HNO_3–N_2O_4 (*Миниович*, 1961) та HNO_3–N_2O_5 (*Berl & Saenger*, 1929) і трикомпонентної системи HNO_3–N_2O_4–H_2O (*Миниович*, 1961), (*Каут, Сукачев, Кулагина & др.*, 1969), а відомості з температур кипіння розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 відсутні. При виробництві розчинів складних нітруючих сумішей як технологічні потоки матимуть місце потрійні суміші HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 різного складу. Для процесів ректифікації і конденсації розчинів з метою отримання продукту необхідної якості представляють інтерес дані з температур кипіння цих сумішей.

Вивчення залежності температури кипіння розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 від складу при атмосферному тиску в інтервалі масового вмісту N_2O_4 від 0 до 40% і N_2O_5 від 0 до 30% проведені в роботі (*Созонтов, Азаров, Твердохлеб & др.*, 1999).

Результати досліджень представлені в таблиці 3.15 і на рис. 3.47–3.48.

Таблиця 3.15

Температура кипіння (°С) розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 при атмосферному тиску

Масовий вміст N_2O_4, %	Масовий вміст N_2O_5, %						
	0	5	10	15	20	25	30
0	85,1	74,1	64,9	56,9	49,8	43,2	38,2
5	74,9	65,2	56,9	50,1	44,0	38,6	33,8
10	65,7	56,5	49,6	43,7	38,3	33,6	28,8
15	56,6	50,0	43,6	37,8	33,3	28,6	–
20	50,7	43,4	37,6	32,8	28,7	–	–
25	44,6	37,4	33,0	28,7	–	–	–
30	39,3	32,9	28,8	–	–	–	–
35	34,0	28,8	–	–	–	–	–
40	28,9	–	–	–	–	–	–

На рис. 3.47 показана залежність температури кипіння розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 від складу.

При підвищенні концентрації оксидів нітрогену температура кипіння трикомпонентної системи знижується. Залежність температури кипіння від сумарного вмісту N_2O_5 і N_2O_4, представлена в таблиці 3.15, показує, що ці параметри практично рівні як для двокомпонентних розчинів HNO_3–N_2O_5 і HNO_3–N_2O_4, так і для трикомпонентної системи HNO_3–N_2O_5–N_2O_4. Відмінність в температурах, яка підвищується зі збільшенням концентрації оксидів нітрогену, для бінарних розчинів становить 0,8–1,4°С, а для трикомпонентної системи — 0,1–0,7°С.

За експериментальними даними побудовані діаграми ізотерм кипіння розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4, які представлені на рис. 3.48.

У вивчених межах зміни складу розчинів хід ліній визначається складами бінарних розчинів HNO_3–N_2O_5 і HNO_3–N_2O_4, що мають однакову температуру кипіння за атмосферного тиску.

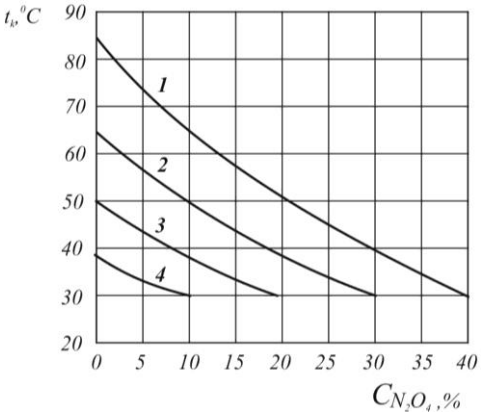


Рис. 3.47. Залежність температури кипіння розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 від концентрації N_2O_4 при вмісті N_2O_5, %: *1* – 0; *2* – 10; *3* – 20; *4* – 30

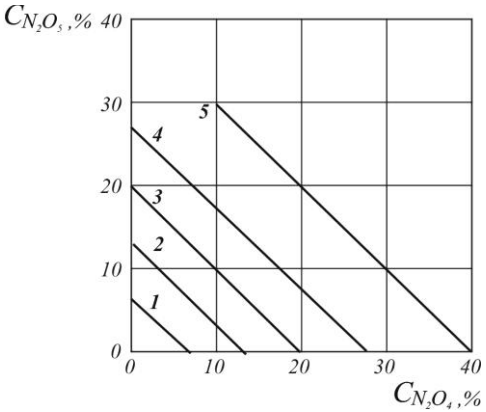


Рис. 3.48. Лінії постійного значення температури кипіння (ізотерми) розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 при атмосферному тиску, °С: *1* – 70; *2* – 60; *3* – 50; *4* – 40; *5* – 30

Математична залежність температури кипіння розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 від загальної масової концентрації оксидів нітрогену відповідно до експериментальних даних описується рівняннями:

$$t_к = 85{,}1 - 1{,}92 \cdot C \quad (\text{при } C = 0\text{–}15\%), \tag{3.76}$$

$$t_к = 73{,}8 - 1{,}17 \cdot C \quad (\text{при } C = 15–40\%), \tag{3.77}$$

де $t_к$ — температура кипіння розчину при атмосферному тиску, °С;

C — масовий сумарний вміст оксидів нітрогену в розчині, %.

Таким чином, із зростанням вмісту оксидів нітрогену температура кипіння зменшується, хід ліній визначається складами бінарних розчинів HNO_3–N_2O_5 і HNO_3–N_2O_4.

Для розрахунку основного устаткування і визначення ефективних технологічних параметрів процесу велике значення мають дані з пружності пари в бінарних і трикомпонентних системах, які мають місце в схемі виробництва складних нітруючих сумішей.

У літературі відсутні відомості про тиск насиченої пари над системами N_2O_5–N_2O_4 і HNO_3–N_2O_5–N_2O_4. Відомі лише дані з тиску пари індивідуальних компонентів (Миниович, 1961) і в бінарних системах HNO_3–N_2O_4 та HNO_3–N_2O_5 (*Berl & Saenger*, 1929), (*Lloyd & Wyatt*, 1955).

Тиск насиченої пари бінарних розчинів N_2O_5–N_2O_4 був досліджений в інтервалі масових концентрацій N_2O_5 10–40% при температурах (−10)÷(+20)°С, HNO_3–N_2O_5 — в інтервалі масових концентрацій N_2O_5 0÷20% при температурах (−20)÷(+80)°С і трикомпонентної системи HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 — в інтервалі масового вмісту N_2O_5 0–30% та N_2O_4 5–35% при температурах (−10)÷(+60)°С (*Созонтов, Азаров, Твердохлеб & др*., 1999), (*Созонтов, Гринь & Азаров,* 2000), (*Созонтов, Тведохліб, Кошовець & ін*., 2000). Результати дослідження представлені в таблицях 3.16–3.18 і на рис. 3.49–3.53.

Таблиця 3.16

Тиск насиченої пари над розчинами N_2O_5–N_2O_4 (кПа)

t, °С	Масовий вміст N_2O_5, %					
	0	10	20	30	40	100
–10	15,8	13,1	11,2	9,34	7,73	3,37
–5	21,6	18,5	15,9	13,4	11,3	5,29
0	30,4	26,2	22,5	19,4	16,7	8,21
5	40,6	35,3	30,4	26,4	23,0	12,1
10	55,4	49,1	43,6	38,3	34,0	19,0
15	73,3	67,0	58,9	52,2	46,7	27,8
20	98,0	88,7	80,2	71,9	65,8	41,1

Таблиця 3.17

Тиск насиченої пари над розчинами HNO_3–N_2O_5 (кПа)

t, °C	Масовий вміст N_2O_5, %				
	0	5	10	15	20
1	2	3	4	5	6
–20	0,55	0,61	0,68	0,75	0,80
0	2,00	2,43	2,91	3,47	4,11
20	6,00	8,00	10,3	13,2	16,8
40	16,7	22,5	30,7	41,9	57,6
60	39,9	56,1	80,5	116	–
80	84,3	126	–	–	–

Таблиця 3.18

Тиск насиченої пари над розчинами HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 (кПа)

t, °C	Масовий вміст N_2O_5, %						
	0	5	10	15	20	25	30
1	2	3	4	5	6	7	8
Масовий вміст N_2O_4 5%							
–10	1,63	1,89	2,19	2,57	2,91	3,44	3,92
0	2,99	3,65	4,28	5,13	6,00	7,48	8,80
10	5,35	6,51	8,13	10,1	12,6	15,7	19,3
20	9,09	11,6	14,8	19,1	24,0	31,1	39,9
30	15,2	19,7	25,9	34,3	44,9	60,0	78,7
40	24,1	32,7	43,6	58,8	80,3	108	–
50	37,9	52,8	71,9	101	–	–	–
60	58,3	81,1	114	–	–	–	–
Масовий вміст N_2O_4 10%							
–10	1,91	2,21	2,57	3,03	3,40	4,04	4,60
0	3,61	4,37	5,24	6,28	7,32	8,96	10,9
10	6,67	8,24	10,3	12,9	15,6	19,5	24,7
20	11,6	15,1	19,2	24,7	31,1	39,5	52,7
30	19,7	26,7	34,9	45,9	60,0	78,7	105
40	32,7	44,9	60,0	81,9	112	–	–
50	51,7	74,1	102	–	–	–	–
60	81,1	117	–	–	–	–	–
Масовий вміст N_2O_4 15%							
–10	2,27	2,65	3,05	3,57	4,04	4,79	–
0	4,47	5,29	6,45	7,60	9,08	10,9	–
10	8,41	10,4	13,1	16,3	19,7	24,4	–
20	15,5	19,5	25,2	32,0	40,7	52,3	–
30	26,9	34,9	46,7	61,2	81,9	107	–
40	44,9	60,0	83,5	112	–	–	–
50	74,1	101	–	–	–	–	–

Продовження табл. 3.18

1	2	3	4	5	6	7	8
Масовий вміст N_2O_4 20%							
–10	2,71	3,08	3,61	4,24	4,79	–	–
0	5,40	6,59	7,86	9,64	11,2	–	–
10	10,4	13,3	16,7	20,5	25,5	–	–
20	19,2	25,5	33,3	42,3	53,7	–	–
30	34,7	47,7	63,7	83,5	111	–	–
40	57,7	83,5	116	–	–	–	–
50	98,0	–	–	–	–	–	–
Масовий вміст N_2O_4 25%							
–10	3,44	4,00	4,64	5,51	–	–	–
0	7,00	8,56	10,4	12,3	–	–	–
10	13,5	17,6	21,6	26,9	–	–	–
20	25,3	34,3	43,6	55,5	–	–	–
30	45,9	64,4	83,5	108	–	–	–
40	79,5	115	–	–	–	–	–
Масовий вміст N_2O_4 30%							
–10	4,60	5,29	6,13	–	–	–	–
0	9,20	11,4	13,5	–	–	–	–
10	18,1	23,2	28,4	–	–	–	–
20	34,0	45,3	56,5	–	–	–	–
30	60,7	85,2	107	–	–	–	–
40	104	–	–	–	–	–	–
Масовий вміст N_2O_4 35%							
–10	6,28	7,33	–	–	–	–	–
0	12,5	15,2	–	–	–	–	–
10	24,4	30,4	–	–	–	–	–
20	44,9	58,3	–	–	–	–	–
30	80,3	107	–	–	–	–	–

Як видно з отриманих даних із збільшенням температури і вмісту тетраоксиду динітрогену в бінарній системі N_2O_5–N_2O_4 тиск пари зростає. Підвищення тиску із збільшенням концентрації N_2O_4 цілком закономірно, оскільки в даній системі він є більш летким компонентом.

Залежність тиску насиченої пари від температури виражається рівнянням Клапейрона – Клаузіуса. На рис. 3.49 видно, що криві носять експоненціальний характер, отже, залежність між $\ln P$ і $1/T$ для вивченого інтервалу температур може розглядатися як лінійна.

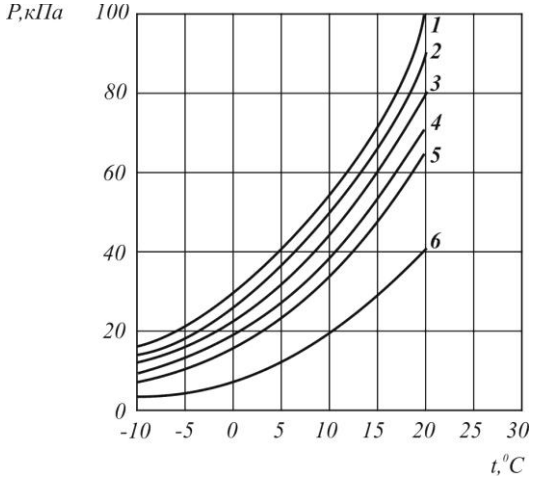


Рис. 3.49. Залежність тиску насиченої пари системи N_2O_5–N_2O_4 від температури при концентраціях N_2O_5, %:
1 – 0; *2* – 10; *3* – 20; *4* – 30; *5* – 40; *6* – 100

Математична обробка експериментальних даних, представлених в таблиці 3.16, за допомогою рівняння (1.37) дала можливість визначити залежність тиску насиченої пари оксидів нітрогену від складу і температури, яка має вигляд:

$$\ln P = 20{,}465 + 0{,}06 \cdot C_{N_2O_5} - \frac{20 \cdot C_{N_2O_5} + 4660}{T}, \qquad (3.78)$$

де P — тиск насиченої пари, кПа;

$C_{N_2O_5}$ — масовий вміст N_2O_5 в бінарному розчині N_2O_5–N_2O_4, %;

T — температура, К.

На основі отриманих даних визначені температури кипіння і теплоти випаровування розчинів N_2O_5–N_2O_4 при атмосферному тиску і різних концентраціях N_2O_5, залежності яких виражаються рівняннями:

$$t_к = 21{,}2 + 0{,}145 \cdot C_{N_2O_5}, \qquad (3.79)$$

$$\Delta H_{вип} = 418{,}7 + 1{,}13 \cdot C_{N_2O_5}, \qquad (3.80)$$

де $t_к$ — температура кипіння розчину N_2O_5–N_2O_4 при атмосферному тиску, °С;

$C_{N_2O_5}$ — масовий вміст N_2O_5 в розчині N_2O_5–N_2O_4, %;

$\Delta H_{вип}$ — теплота випаровування розчину N_2O_5–N_2O_4, кДж/кг.

На рис. 3.50 представлена залежність тиску насиченої пари від температури і складу рідкої фази в бінарній системі HNO_3–N_2O_5.

При збільшенні температури і вмісту N2O5 в розчині тиск в системі зростає, що цілком закономірно. Криві носять експоненціальний характер і залежність виражається рівнянням Клапейрона – Клаузіуса.

Для визначення залежності тиску насиченої пари від складу і температури розчину проведена математична обробка експериментальних даних, представлених в таблиці 3.17, за допомогою рівняння (3.81).

Отримана залежність, що зв'язує склад рідкої фази і температури із загальним тиском в системі HNO_3–N_2O_5, яка має вид:

$$\ln P = 17{,}04 + 0{,}25 \cdot C_{N_2O_5} - \frac{4456{,}7 + 58{,}67 \cdot C_{N_2O_5}}{T}, \qquad (3.81)$$

де P — тиск насиченої пари, кПа;

$C_{N_2O_5}$ — масовий вміст N_2O_5 в розчині, %;

T — температура розчину, К.

Аналіз даних, представлених в таблиці 3.18 і на рис. 3.51, показує, що із збільшенням температури і концентрації оксидів нітрогену в трикомпонентній системі HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 тиск насиченої пари зростає.

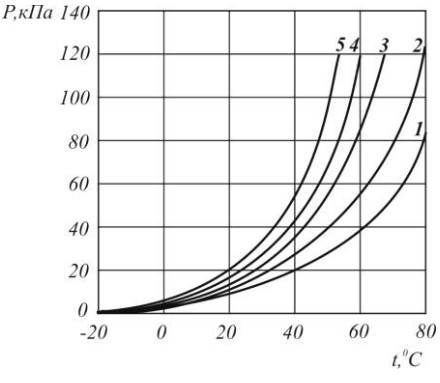


Рис. 3.50. Залежність тиску насиченої пари системи HNO_3–N_2O_5 від температури при концентраціях N_2O_5, %: *1* – 0; *2* – 5; *3* – 10; *4* – 15; *5* – 20

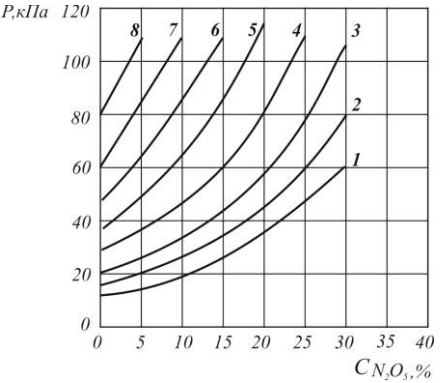


Рис. 3.51. Залежність тиску насиченої пари системи HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 від концентрації N_2O_5 при 30°С і вмісті N_2O_4, %: *1* – 0; *2* – 5; *3* – 10; *4* – 15; *5* – 20; *6* – 25; *7* – 30; *8* – 35

Підвищення тиску із зростанням вмісту оксидів нітрогену закономірно, оскільки в даній системі вони є більш леткими компонентами. Слід зазначити, що при зміні концентрації N_2O_4 збільшення тиску пари дещо швидше, ніж при зміні концентрації N_2O_5.

Наприклад, при постійній концентрації N_2O_5, рівній 5%, із збільшенням вмісту N_2O_4 від 5 до 30% тиск пари підвищується від 19,7 до 85,2 кПа, а при постійній концентрації N_2O_4, рівній також 5%, із збільшенням вмісту N_2O_5 в тих же межах тиск пари зростає від 19,7 до 78,7 кПа. Характери залежностей узгоджуються з властивостями індивідуальних компонентів і бінарних систем HNO_3–N_2O_5 і HNO_3–N_2O_4 і пояснюються тим, що за одних і тих же умов пружність пари N_2O_4 вища, ніж N_2O_5. На рис. 3.52 представлені діаграми ізобар розчинів оксидів нітрогену в нітратній кислоті для температури 30°С, з яких видно, що хід ліній ізобар трикомпонентної системи HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 визначається складами бінарних розчинів HNO_3–N_2O_5 і HNO_3–N_2O_4, що мають однакову пружність.

Температура робить істотний вплив на тиск пари в системі. З рис. 3.53 видно, що найбільш інтенсивне збільшення пружності пари спостерігається при температурі вище 10°С. Криві мають експоненціальний характер і підпорядковуються рівнянню Клапейрона – Клаузіуса.

На підставі експериментальних даних отримано емпіричне рівняння, що зв'язує склад розчину HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 і температури із загальним тиском насиченої пари:

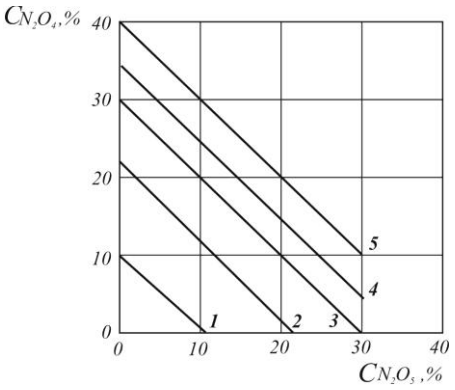


Рис. 3.52. Лінії постійного значення тиску насиченої пари (ізобари) розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 при 30°С, кПа: *1* – 20; *2* – 40; *3* – 60; *4* – 80; *5* – 100

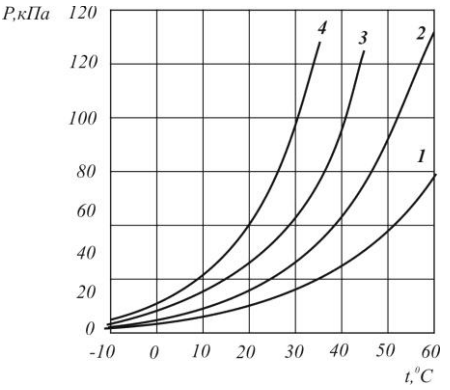


Рис. 3.53. Залежність тиску насиченої пари в системі HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 від температури при вмісті N_2O_4 5% і концентраціях N_2O_5, %: *1* – 0; *2* – 10; *3* – 20; *4* – 30

$$ln\,P = 16{,}20 + 0{,}228 \cdot C - \frac{4172{,}4 + 52{,}09 \cdot C}{T}, \qquad (3.82)$$

де P — тиск насиченої пари, кПа;

C — сумарний масовий вміст оксидів нітрогену, %;

T — температура розчину, К.

Приведені дані можуть бути використані при розрахунку устаткування технологічної схеми отримання складних нітруючих сумішей, визначення умов процесу і пояснення механізму розподілу компонентів в рідкій і паровій фазах.

Літературні дані, що стосуються фазової рівноваги рідина – пара для концентрованої нітратної кислоти (*Berl & Saenger*, 1929), (*Vandoni & Viala*, 1945), є недостатньо точними і неоднозначними. Значний інтерес представляє робота (*Lloyd & Wyatt*, 1955), в якій авторами вивчена залежність складу парової фази від складу рідини, що містить 62–90% N_2O_5, в системі N_2O_5–H_2O при (−10)÷(+20)°С. Отриманих авторами даних недостатньо для розрахунку основного технологічного устаткування і визначення параметрів процесу отримання складних нітруючих сумішей. Склад пари над розчинами HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 до теперішнього часу не вивчався і відомості в літературі відсутні. З метою визначення можливості і умов розділення продуктів, що утворюються при термічному розпаді концентрованої нітратної кислоти, було вивчено фазову рівновагу рідина – пара в цих системах (*Созонтов, Азаров, Твердохлеб & др*., 1999), (*Созонтов, Твердохліб, Кошовець & ін*., 2000).

Склад парової фази над бінарними розчинами HNO_3–N_2O_5 був досліджений в інтервалі масових концентрацій N_2O_5 0–20% при температурі (−20÷(+80)°С, а над трикомпонентною системою HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 — в такому ж інтервалі масового вмісту N_2O_5 при масових концентраціях N_2O_4 2–5% і температурі 0–40°С (табл. 3.19–3.20 та рис. 3.54–3.56).

З діаграми фазової рівноваги рідина – пара бінарної системи HNO_3–N_2O_5, представленої на рис. 3.54, видно, що з підвищенням температури і концентрації N_2O_5 в рідкій фазі збільшується його вміст в парі.

Отримані дані підтверджують існування двох азеотропів: з максимумом тиску, близького до складу безводної нітратної кислоти і з мінімумом тиску, що містить залежно від температури 4–20% N_2O_5.

При температурі −20°С над рідиною, що містить близько 5% N_2O_5, в парі N_2O_5 відсутній. Це свідчить про те, що азеотроп з максимумом тиску з пониженням температури зміщений у бік концентрації нітратної кислоти нижче 100%. Відсутність N_2O_5 в парі за цих умов підтверджує іонізацію N_2O_5 і утворенням важколетких асоціатів типу $NO_2^+[NO_3^-(n \cdot HNO_3)]$. Азеотроп з мінімумом тиску при температурі −20°С відповідає масовому вмісту N_2O_5, рівному 20%.

Таблиця 3.19

Склад парової фази над розчинами HNO_3–N_2O_5

Масовий вміст N_2O_5, %											
Рідка фаза	Парова фаза										
	Температура, °С										
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	–20	–10	0	10	20	30	40	50	60	70	80
0	–	–	–	–	0,1	0,4	0,8	1,4	2,2	3,2	4,2
2	–	–	–	0,2	0,7	1,1	1,7	2,6	3,7	4,9	6,4
4	–	0,1	0,4	0,9	1,5	2,2	3,2	4,5	5,8	7,3	9,2
6	0,5	1,0	1,5	2,2	3,0	3,9	5,1	6,9	8,6	10,3	12,2
8	1,5	2,1	2,8	3,8	4,9	6,2	7,9	9,8	11,9	14,2	16,6
10	2,7	3,4	4,4	5,6	7,2	8,9	11,2	13,5	16,0	18,9	22,1
12	4,6	5,7	6,9	8,6	10,5	12,8	15,5	18,3	21,3	24,7	28,3
14	6,8	8,2	10,0	12,1	14,5	17,2	20,2	23,4	26,7	30,5	–
16	10,4	12,1	13,9	16,0	18,9	21,9	25,6	29,2	–	–	–
18	14,3	16,0	18,3	21,1	23,9	27,1	30,9	–	–	–	–
20	20,0	22,2	25,0	28,0	31,3	–	–	–	–	–	–

Таблиця 3.20

Експериментальні дані з складу парової фази над розчинами HNO_3–N_2O_5–N_2O_4

Масовий вміст оксидів нітрогену, %											
Рідка фаза		Парова фаза									
		Температура, °С									
N_2O_4	N_2O_5	0		10		20		30		40	
		N_2O_4	N_2O_5	N_2O_4	N_2O_5	N_2O_4	N_2O_5	N_2O_4	N_2O_5	N_2O_4	N_2O_5
2	0	14,3	–	14,8	–	15,4	–	16,1	0,3	17,0	0,6
	4	14,2	0,3	14,6	0,7	15,5	1,2	16,0	1,8	16,8	2,8
	8	14,4	1,9	14,7	2,9	15,6	4,0	16,3	5,1	17,1	7,0
	12	14,0	6,0	14,6	7,6	15,2	9,6	15,9	11,9	16,6	14,5
	16	14,3	13,0	14,9	15,1	15,4	18,0	16,4	21,1	17,2	25,5
	20	14,1	24,1	14,8	26,9	15,3	30,4	16,1	–	17,1	–
5	0	30,1	–	31,0	–	32,2	–	33,4	0,1	35,3	0,3
	4	29,8	0,1	30,8	0,4	32,4	1,0	33,6	1,4	35,0	2,3
	8	30,0	0,9	31,1	1,8	32,0	2,9	33,2	4,1	35,5	5,8
	12	29,9	4,9	30,9	6,5	32,1	8,4	33,0	10,7	35,2	13,3
	16	30,2	11,8	31,0	14,0	31,8	16,7	33,5	20,0	35,3	24,1
	20	30,1	23,0	31,2	25,7	32,3	29,1	33,3	–	35,1	–

Зі зростанням температури відбувається зниження концентрації N_2O_5 в рідині, над якою він відсутній в парі, і азеотроп з максимумом тиску, відповідний 100% нітратній кислоті, спостерігається при температурі близько 18°С, а азеотроп з мінімумом тиску зміщується у бік азеотропу з максимумом тиску і при даній температурі вміст N_2O_5 в азеотропній суміші становить 14%. При температурах вище 18°С над безводною нітратною кислотою в парі з'являється N_2O_5, вміст якого збільшується зі зростанням температури. Це ще раз доводить перебіг реакції самоіонізації нітратної кислоти з подальшим утворенням молекулярного N_2O_5.

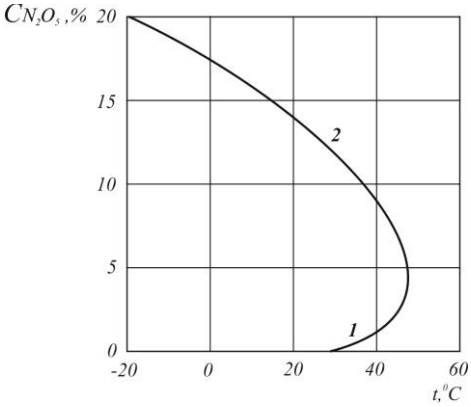


Рис. 3.54. Залежність складу азеотропів від температури:
1 – з максимумом тиску; *2* – з мінімумом тиску

З рис. 3.55 видно, що з підвищенням температури відбувається взаємний зсув азеотропів один до одного.

При температурі 47°С і концентрації N_2O_5 близько 4% азеотропи поєднуються і подальше підвищення температури веде до їх зникнення. Звідси слідує, що процес ректифікації продуктів розпаду концентрованої нітратної кислоти необхідно проводити при температурах не нижче 47°С.

На рис. 3.56 представлена залежність вмісту N_2O_5 в парі від концентрації оксидів нітрогену в рідкій фазі при 0°С. Зі збільшенням концентрації N_2O_5 і зменшенням концентрації N_2O_4 в рідині вміст N_2O_5 в парі зростає.

Присутність N_2O_4, що є самим легколетким компонентом, призводить не лише до зниження концентрації N_2O_5 в паровій фазі, а й зміщує присутні в системі азеотропи. Азеотроп з максимумом тиску зміщується у бік менших концентрацій N_2O_5, а азеотроп з мінімумом тиску, навпаки, — у бік великих концентрацій N_2O_5.

З експериментальних даних видно, що при збільшенні вмісту N_2O_4 в рідині відбувається незначне зниження концентрації N_2O_5 в парі. Більшою мірою на вміст N_2O_5 в паровій фазі, як і в бінарній системі HNO_3–N_2O_5, надає температура.

Істотний вплив на вміст N_2O_4 в паровій фазі надає його концентрація в рідині, температура і практично не впливає зміна концентрації N_2O_5 в системі. Зміна вмісту N_2O_4 в рідині більшою мірою впливає на його концентрацію в паровій фазі в порівнянні з N_2O_5. Це має дуже важливе значення для

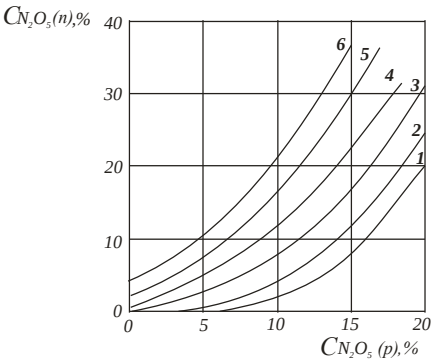


Рис. 3.55. Діаграма фазової рівноваги рідина – пара бінарної системи HNO_3–N_2O_5 при температурах, °С: *1* – (−20); *2* – 0; *3* – 20; *4* – 40; *5* – 60; *6* – 80

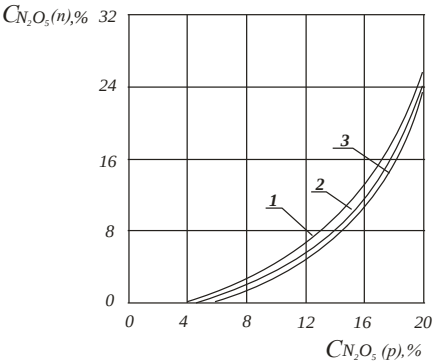


Рис. 3.56. Залежність вмісту N_2O_5 в паровій фазі від його концентрації в рідині при 0°С і вмісті N_2O_4, %: *1* – 0; *2* – 2; *3* – 5

процесів ректифікації продуктів розпаду концентрованої нітратної кислоти і конденсації парової фази, оскільки змінюючи температурний режим, можна отримувати продукт необхідної якості.

У трикомпонентній системі HNO_3–N_2O_5–N_2O_4 при підвищенні температури також відбувається взаємний зсув азеотропів один до одного. Поєднання азеотропів в трикомпонентній системі, що містить 2–5% N_2O_4, відбувається при концентрації N_2O_5 4,0–4,5% і температурі 49–51°С.

На підставі отриманих експериментальних даних були розраховані числа теоретичних тарілок колони ректифікації при різних значеннях дійсних флегмових чисел, значення яких представлені в таблиці 3.21.

Таблиця 3.21

Залежність числа теоретичних тарілок колони ректифікації від величини флегмового числа

Флегмове число, *R*	5	5,5	6	7	8	10	15	∞
Число теоретичних тарілок, *N*	∞	12	11	9	8	7	6	5
N·(R+1)	∞	78	77	72	72	77	96	∞

При математичній обробці даних, наведених в таблиці 3.21, була отримана залежність числа теоретичних тарілок від величини флегмового числа, яка виражається рівнянням:

$$N = 2{,}5 + \frac{52{,}1}{R} \qquad (\text{при } R = 5{,}5\text{–}15{,}0), \qquad (3.83)$$

де N — число теоретичних тарілок;

R — флегмове число.

Оптимальні значення флегмових чисел знаходяться в інтервалі 6–10, яким відповідає число теоретичних тарілок 11–7. При мінімальному об'ємі апарату і мінімальних енергетичних витратах оптимальне флегмове число дорівнює 7,4, якому відповідають 8,4 теоретичні тарілки.

Зазвичай для тарілчастої колони встановлюють число теоретичних тарілок, а для насадкової колони — висоту, еквівалентну теоретичній тарілці (*Созонтов, Кошовець, Азаров & ін*., 2000), яка дорівнює відношенню висоти шару насадки до числа теоретичних тарілок. У насадковій колоні висота ступеня розділення відповідає висоті, еквівалентній теоретичній тарілці. Число теоретичних тарілок, встановлене при випробуванні ефективності колони, ґрунтується на кривій рівноваги еталонної суміші і на дотримуванні умов ректифікації, крім того воно залежить від розмірів колони.

Розпад нітратної кислоти і ректифікацію сумішей оксиди нітрогену – нітратна кислота – вода – повітря здійснювали при атмосферному тиску в насадкових колонах діаметром 40 мм. Висота шару насадки вичерпної частини в кожній колоні становила 600 мм, а зміцнюючої частини 900, 1050, 1200 і 1350 мм. Насадкою служили скляні кільця Рашига розміром 5×5×1 мм. Згідно з літературними даними (*Крель*, 1960) при оптимальному навантаженні і нескінченно великому флегмовому числі середнє значення висоти еквівалентної теоретичної тарілки становить приблизно 148 мм. Отже, число одиниць переносу у вичерпній частині колони дорівнює близько 4, а в зміцнюючій частині — 6, 7, 8 та 9.

Результати представлені в таблиці 3.22. На підставі експериментальних даних визначений вплив на досягнення максимальної концентрації N_2O_5 в готовому продукті таких гідродинамічних і технологічних параметрів як навантаження за газом та рідиною, флегмове число і число теоретичних тарілок, вихідна концентрація нітратної кислоти і температура по висоті колони, на склад дистиляту і кубу.

Під ефективністю роботи колони ректифікації в даному процесі мається на увазі визначення умов, при яких досягається максимальна концентрація N_2O_5 в дистиляті при мінімальній концентрації нітратної кислоти в кубовому розчині. Відомо (*Крель*, 1960), (*Касаткин, Плановский & Чехов*, 1961), (*Розен, Мартюшин & Олевский*, 1980), що розділяюча здатність колони значною мірою залежить від лінійної швидкості пари. З експериментальних даних, представлених в таблиці 3.22 і на рис. 3.57 видно, що при постійній щільності зрошення збільшення швидкості пари веде до зниження вмісту N_2O_5 в дистиляті.

Таблиця 3.22

Дані з розпаду нітратної кислоти і ректифікації продуктів, що утворюються

Флегмове число, R	Щільність зрошення, кг/(год·м^2)	Швидкість пари, м/с	Масовий склад дистиляту, %			Масовий склад кубу, %		
			HNO_3	N_2O_5	N_2O_4	HNO_3	N_2O_5	N_2O_4
1	2	3	4	5	6	7	8	9
C_{HNO_3} = 98% мас.; N (число одиниць переносу) = 6								
5,56	4054	0,536	8686	13,0	0,14	71,35	28,60	0,05
6,00	4054	0,530	85,02	14,6	0,38	72,85	27,07	0,08
6,33	4054	0,526	83,54	15,6	0,86	71,99	27,88	0,13
6,72	4054	0,523	82,63	15,8	1,57	72,06	27,87	0,07
6,91	4054	0,520	82,89	13,6	3,51	72,21	27,65	0,14
6,42	4138	0,536	85,69	14,1	0,21	71,54	28,37	0,09
7,01	4138	0,530	83,44	16,1	0,46	72,03	27,80	0,17
7,45	4138	0,526	82,17	16,9	0,93	72,11	27,78	0,11
7,83	4138	0,523	81,02	17,3	1,68	70,61	29,25	0,14
8,24	4138	0,520	81,00	15,3	3,70	70,96	28,98	0,06
7,26	4204	0,536	84,23	15,5	0,27	71,09	28,79	0,12
8,00	4204	0,530	82,25	17,2	0,55	72,25	27,57	0,18
8,58	4204	0,526	80,92	18,0	1,08	70,11	29,76	0,13
9,08	4204	0,523	79,79	18,4	1,81	69,85	30,10	0,05
9,64	4204	0,520	79,75	16,4	3,85	70,28	29,63	0,09
8,08	4256	0,536	82,65	17,0	0,35	71,15	28,70	0,15
9,00	4256	0,530	80,84	18,5	0,66	71,56	28,26	0,18
9,73	4256	0,526	79,58	19,2	1,22	70,33	29,58	0,09
10,37	4256	0,523	78,59	19,4	2,01	72,05	27,84	0,11
11,09	4256	0,520	78,54	17,5	3,96	70,96	28,96	0,08
8,89	4299	0,536	81,44	18,1	0,46	70,59	29,31	0,10
10,00	4299	0,530	79,72	19,5	0,78	71,54	28,33	0,13
10,91	4299	0,526	78,27	20,2	1,53	70,33	29,50	0,17
11,70	4299	0,523	77,16	20,5	2,34	69,55	30,34	0,11
12,62	4299	0,520	77,33	18,4	4,27	69,80	30,11	0,09
12,70	4434	0,536	80,12	19,3	0,58	72,12	27,77	0,11
15,00	4434	0,530	78,69	20,4	0,91	71,99	27,88	0,13
17,06	4434	0,526	77,25	21,0	1,75	72,06	27,86	0,08
19,02	4434	0,523	76,09	21,2	2,71	70,54	29,39	0,07
21,49	4434	0,520	76,35	19,1	4,55	71,07	28,83	0,10
12,70	4434	0,536	80,12	19,3	0,58	72,12	27,77	0,11
15,00	4434	0,530	78,69	20,4	0,91	71,99	27,88	0,13
17,06	4434	0,526	77,25	21,0	1,75	72,06	27,86	0,08
19,02	4434	0,523	76,09	21,2	2,71	70,54	29,39	0,07
21,49	4434	0,520	76,35	19,1	4,55	71,07	28,83	0,10

Продовження табл. 3.22

1	2	3	4	5	6	7	8	9
N=7								
5,56	4054	0,536	83,33	16,3	0,37	69,98	29,93	0,09
6,01	4054	0,530	81,41	17,9	0,69	70,18	29,69	0,3
6,33	4054	0,526	80,25	18,5	1,25	71,04	28,80	0,16
6,61	4054	0,523	78,87	19,1	2,03	70,77	29,08	0,15
6,42	4138	0,536	82,12	17,4	0,48	71,13	28,70	0,17
7,02	4138	0,530	80,28	18,9	0,82	70,82	29,12	0,06
7,45	4138	0,526	78,80	19,6	1,60	70,54	29,37	0,09
7,83	4138	0,523	77,48	19,9	2,62	71,06	28,84	0,10
7,26	4204	0,536	81,21	18,2	0,59	71,85	28,00	0,15
8,00	4204	0,530	79,31	19,7	0,99	70,11	29,84	0,05
8,58	4204	0,526	77,77	20,4	1,83	70,03	29,88	0,09
9,08	4204	0,523	76,50	20,7	2,80	71,06	28,76	0,18
8,08	4256	0,536	80,49	18,8	0,71	70,74	29,14	0,12
9,00	4256	0,530	78,58	20,2	1,22	69,87	30,01	0,12
9,73	4256	0,526	77,34	20,7	1,96	71,01	28,91	0,08
10,37	4256	0,523	76,06	21,0	2,94	70,53	29,30	0,17
8,89	4299	0,536	79,87	19,3	0,83	70,41	29,44	0,15
10,02	4299	0,530	78,15	20,5	1,35	69,85	30,09	0,06
10,91	4299	0,526	77,09	20,9	2,01	69,90	30,01	0,09
11,70	4299	0,523		21,1	3,02	71,12	28,73	0,15
N=8								
5,56	4054	0,536	81,51	17,5	0,99	72,03	27,86	0,11
6,00	4054	0,530	79,59	19,0	1,41	70,51	29,37	0,12
6,33	4054	0,526	78,42	19,6	1,98	70,33	29,58	0,09
6,61	4054	0,523	76,95	20,0	3,05	71,14	28,69	0,17
6,42	4138	0,536	80,28	18,5	1,22	70,67	29,18	0,15
7,00	4138	0,530	78,54	19,9	1,56	70,54	29,28	0,18
7,45	4138	0,526	76,85	20,6	2,55	71,02	28,85	0,13
7,83	4138	0,523	75,76	20,8	3,44	70,81	29,07	0,12
7,26	4204	0,536	79,19	19,3	1,51	71,25	28,65	0,10
8,00	4204	0,530	77,54	20,5	1,96	70,79	29,08	0,13
8,58	4204	0,526	76,16	21,0	2,84	70,64	29,29	0,07
9,08	4204	0,523	74,7	21,3	4,00	70,81	29,09	0,10
N=9								
5,56	4054	0,536	80,70	18,3	1,00	69,90	29,95	0,15
6,00	4054	0,530	78,95	19,7	1,45	70,29	29,60	0,11
6,33	4054	0,526	77,73	20,5	1,99	71,42	28,44	0,14
6,61	4054	0,523	76,56	20,8	3,09	71,15	28,68	0,17
6,42	4138	0,536	79,55	19,2	1,25	69,58	30,31	0,11
7,00	4138	0,530	78,00	20,5	1,58	69,73	30,18	0,09
7,45	4138	0,526	76,64	21,0	2,56	70,34	29,59	0,07
7,83	4138	0,523	75,68	21,2	3,48	71,22	28,63	0,15

Продовження табл. 3.22

1	2	3	4	5	6	7	8	9
C_{HNO_3} = 90% мас.; N=8								
5,56	4054	0,536	81,46	17,6	0,94	71,06	28,81	0,13
6,00	4054	0,530	79,45	19,2	1,35	70,45	29,43	0,12
6,33	4054	0,526	78,58	19,5	1,92	70,91	28,95	0,14
6,61	4054	0,523	76,70	20,3	3,00	70,50	29,33	0,17
6,91	4054	0,520	76,62	18,0	5,38	71,27	28,63	0,10
6,42	4138	0,536	80,30	18,6	1,10	71,05	28,84	0,11
7,00	4138	0,530	78,56	20,0	1,44	70,30	29,61	0,09
7,45	4138	0,526	77,27	20,7	2,03	70,84	29,11	0,05
7,83	4138	0,523	75,79	20,9	3,31	71,94	27,98	0,08
8,24	4138	0,520	75,45	18,8	5,75	72,03	27,82	0,15
7,26	4204	0,536	79,67	19,2	1,13	70,65	29,18	0,17
8,00	4204	0,530	77,94	20,5	1,56	70,29	29,58	0,13
8,58	4204	0,526	77,04	20,9	2,06	70,44	29,44	0,12
9,08	4204	0,523	75,35	21,3	3,35	70,68	29,18	0,14
9,64	4204	0,520	75,18	19,0	5,82	71,12	28,80	0,08
N=9								
5,56	4054	0,536	80,56	18,4	1,04	71,49	28,44	0,07
6,00	4054	0,530	78,80	19,8	1,40	71,21	28,70	0,09
6,33	4054	0,526	77,59	20,6	1,81	71,75	28,10	0,15
6,61	4054	0,523	76,57	20,8	2,63	70,58	29,30	0,12
6,42	4138	0,536	79,58	19,2	1,22	70,93	28,96	0,11
7,00	4138	0,530	78,03	20,05	1,47	71,13	28,70	0,17
7,45	4138	0,526	76,59	21,1	2,31	71,64	28,18	0,18
7,83	4138	0,523	75,60	21,3	3,10	70,33	29,54	0,13

Наприклад, при 6 теоретичних тарілках, щільності зрошення 4054 кг/(год·м^2) і швидкості пари 0,523 м/с масовий вміст N_2O_5 становить 15,8%, а при швидкості пари 0,536 м/с — 13,0%, тобто в досліджуваному інтервалі із зростанням навантаження за газом ефективність роботи колони знижується. Такий характер залежності ефективності роботи колони від навантаження за газом властивий для ламінарного режиму руху газу (*Розен, Мартюшин & Олевский*, 1980). Зміна лінійної швидкості пари, як чисто гідродинамічного чинника при дотриманні балансу матеріальних потоків пари і рідини надає двояку дію на процес ректифікації. З одного боку, із зміною швидкості змінюється гідродинаміка на насадці.

Так, наприклад, із зростанням швидкості підвищується поверхня масообміну. З іншого боку, із зміною швидкості пари змінюється час контакту фаз. Оскільки рух пари по колоні перебуває в ламінарному режимі (критерій Рейнольдса дорівнює приблизно 165), тоді збільшення поверхні масообміну із зростанням швидкості незначне в порівнянні із зниженням часу контакту рідкої та парової фаз.

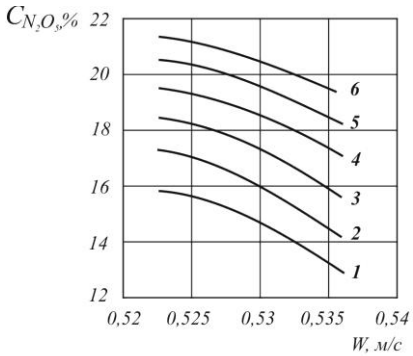


Рис. 3.57. Залежність концентрації N_2O_5 в дистиляті від лінійної швидкості пари при C_{HNO_3} = 98% мас.; N = 6 і щільності зрошення, кг/(год·м^2): *1* – 4054; *2* – 4138; *3* – 4204; *4* – 4256; *5* – 4299; *6* – 4434

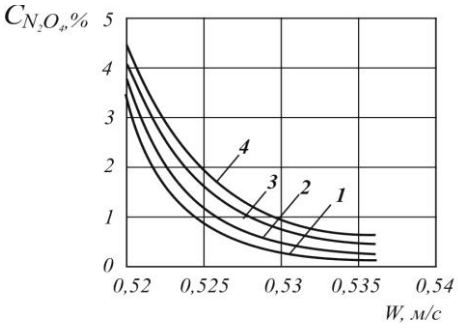


Рис. 3.58. Залежність концентрації N_2O_4 в дистиляті від лінійної швидкості пари при C_{HNO_3} = 98% мас.; N=6 і щільності зрошення, кг/(год·м^2): *1* – 4054; *2* – 4204; *3* – 4299; *4* – 4434

Можна вважати, що на зміну ефективності роботи колони істотний вплив в даному випадку надає час контакту фаз. При зменшенні лінійної швидкості пари збільшується час перебування N_2O_5 в паровій фазі і, отже, підвищується ступінь його розпаду, що підтверджується, як показано на рис. 3.58, різким зростанням концентрації N_2O_4 в дистиляті.

Так само, як і зміна лінійної швидкості пари, зміна щільності зрошення виявляє двояку дію на ефективність роботи колони в процесі ректифікації. Дослідні дані, представлені на рис. 3.59, показують, що з підвищенням щільності зрошення ефективність роботи колони зростає.

Так, наприклад, при шести теоретичних тарілках із збільшенням щільності зрошення від 4138 до 4434 кг/(год·м^2) концентрація N_2O_5 в дистиляті підвищується від 16,1% до 20,4%. При збільшенні щільності зрошення переважає процес підвищення поверхні контакту фаз в порівнянні із зменшенням часу їх контакту. Тому в даному випадку в процесі ректифікації ефективність роботи колони визначається поверхнею масообміну на насадці. Враховуючи різний вплив лінійної швидкості пари і щільності зрошення на ефективність роботи колони і, отже, на якість дистиляту, є доцільним визначення оптимальних їх значень. Експериментальні дані показують, що чим нижче швидкість пари, тим вище концентрація N_2O_5 в дистиляті. Проте, одночасно при цьому зростає і вміст N_2O_4. Для отримання дистиляту, що містить N_2O_4 не більше 2%, необхідно підтримувати лінійну швидкість пари в межах 0,528–0,532 м/с. Підвищуючи щільність зрошення при даній швид-

кості пари, можна збільшити вміст N_2O_5 в дистиляті до 20,6%. Концентрація N_2O_4, як видно з рис. 3.60, підвищується незначно. Підвищення часу контакту фаз і зниження часу перебування N_2O_5 в паровій фазі може бути досягнуте за допомогою збільшення числа теоретичних тарілок, яке знаходиться в зворотній залежності від величини флегмового числа.

З експериментальних даних видно, що для досягнення в дистиляті 20%-вої концентрації N_2O_5 в колоні з шістьма теоретичними тарілками необхідна щільність зрошення 4390 кг/(год·м^2), а дев'ятьма теоретичними тарілками — 4090 кг/(год·м^2). Характер залежності числа теоретичних тарілок від щільності зрошення показує, що отримання в дистиляті максимального вмісту N_2O_5 відбувається при зміні числа теоретичних тарілок від 6 до 9 і відповідно щільності зрошення від 4434 до 4138 кг/(год·м^2). Вміст N_2O_4 в дистиляті при зміні вказаних параметрів становить 1,6%.

Оптимальними параметрами процесу, що дозволяють отримувати розчин, що містить близько 20% N_2O_5 і не більше 2% N_2O_4, є: лінійна швидкість пари —

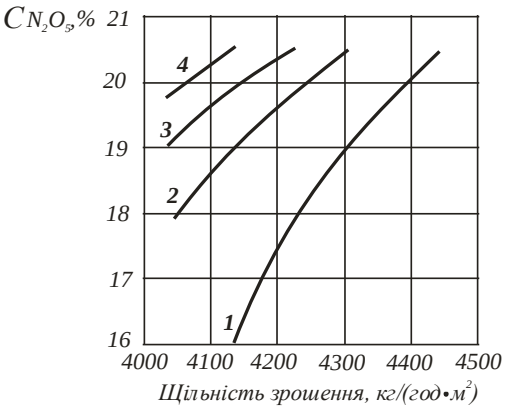


Рис. 3.59. Залежність концентрації N_2O_5 в дистиляті від щільності зрошення при C_{HNO_3} = 98% мас.; лінійній швидкості пари 0,53 м/с і числах одиниць переносу: *1* – 6; *2* – 7; *3* – 8; *4* – 9

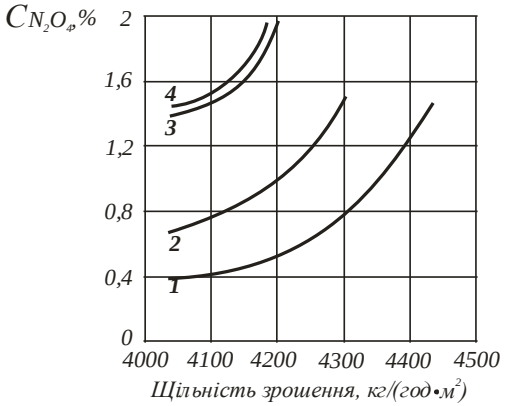


Рис. 3.60. Залежність вмісту N_2O_4 в дистиляті від щільності зрошення при C_{HNO_3} = 98% мас.; лінійній швидкості пари 0,53 м/с і числах одиниць переносу: *1* – 6; *2* – 7; *3* – 8; *4* – 9

0,53 м/с; число теоретичних тарілок — 8,5; щільність зрошення — 4238 кг/(год·м^2), що відповідає флегмовому числу, рівному 7.

В процесі термічного розпаду нітратна кислота витрачається на утворення N_2O_5 і частково виводиться з дистилятом. У системі HNO_3–H_2O існує азеотропна точка, яка не дозволяє повністю використовувати HNO_3 і частка її виводиться з кубовим розчином. Для підвищення ступеня використання нітратної кислоти доцільно застосовувати в технології отримання складних нітруючих сумішей концентровану нітратну кислоту. З експериментальних даних, представлених в таблиці 3.22, видно, що при використанні 90–98%-вої нітратної кислоти в дистиляті, утворюється розчин HNO_3–N_2O_5, що містить близько 20% N_2O_5, тобто концентрація кислоти практично не впливає на склад готового продукту. Слід зазначити, що застосування нітратної кислоти концентрацією менше 98% дозволяє отримувати продукт із дещо меншим вмістом N_2O_4.

Склад кубового розчину також не залежить від початкової концентрації нітратної кислоти. Вміст нітратної кислоти близький до азеотропної точки і становить приблизно 69–72%, а концентрація оксидів нітрогену знаходиться в межах 0,05–0,18%. Початкова концентрація HNO_3 практично не впливає на склад кубового розчину і вміст N_2O_5 дистиляті, а використання 90%-вої HNO_3 трохи знижує концентрацію N_2O_4 в готовому продукті. Аналізуючи дані, представлені на рис. 3.61, можна зробити висновок, що вміст N_2O_5 в дистиляті визначається значною мірою температурою флегми. Із зростанням температури від 50°С до 63°С масовий вміст N_2O_5 підвищується від 9% до 20,6%. При подальшому збільшенні температури до 75°С концентрація N_2O_5 в дистиляті знижується до 12%. Зміна складу дистиляту залежно від температури флегми визначається характером залежності складу пари від температури над розчинами HNO_3–N_2O_5, які мають два азеотропи, що зміщуються назустріч один до одного і потім зникають при підвищенні температури. Тому при отриманні розчинів HNO_3–N_2O_5 з максимальним вмістом N_2O_5 необхідно чітко підтримувати задану температуру флегми, рівну 58–65°С.

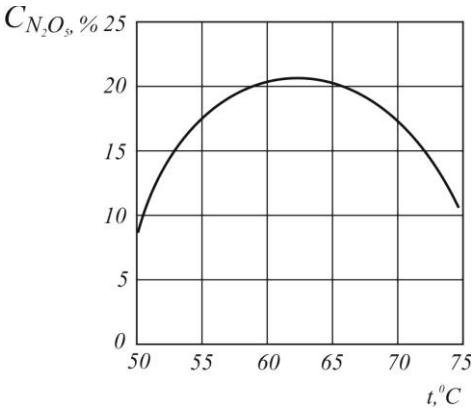


Рис. 3.61. Залежність вмісту N_2O_5 в дистиляті від температури флегми

Зміна температури в кубі колони помітно впливає на концентрацію нітратної кислоти. Результати, представлені в таблиці 3.22, показують, що з підвищенням температури концентрація HNO_3 в кубовому розчині знижується. Збільшення температури від 112°С до 121°С знижує масову концентрацію нітратної кислоти від 83% до 71%. Отримані дані задовільно узгоджуються з літературними (*Атрощенко & Каргин*, 1970). З одного боку, для підвищення ступеня використання HNO_3 слід проводити процес при температурі 120–122°С. З погляду корозійної стійкості конструкційних матеріалів, найбільш доцільним є проведення процесу ректифікації за нижчих температур в кубі колони.

Таким чином, встановлено, що температура флегми істотно впливає на склад дистиляту, а температура в кубі — на концентрацію HNO_3 в кубовому розчині. Показано, що для отримання дистиляту, що містить близько 20% N_2O_5, слід підтримувати температуру флегми 58–65°С, а температура в кубі визначається ступенем переробки HNO_3 і корозійною стійкістю конструкційних матеріалів.

Розділ 4.

ВІДНОВЛЕННЯ ОКСИДУ ДИНІТРОГЕНУ В ПРОМИСЛОВИХ АГРЕГАТАХ ВИРОБНИЦТВА НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ

4.1. Джерела утворення оксиду динітрогену у виробництві нітратної кислоти

В даний час єдиним промисловим способом отримання нітратної кислоти є каталітичне окиснення аміаку киснем повітря з подальшим поглинанням отриманих оксидів нітрогену водою. Процес виробництва нітратної кислоти включає в себе кілька стадій:

1) контактне окиснення аміаку киснем повітря;

2) абсорбцію оксидів нітрогену водою з утворенням нітратної кислоти;

3) каталітичне очищення хвостових газів.

Стадія конверсії NH_3 багато в чому визначає показники всього виробництва нітратної кислоти, від умов та якості її проведення залежать витратні коефіцієнти по NH_3, вкладення і втрати металів платинової групи (МПГ) та енергетичні можливості технологічних схем.

Оксид динітрогену (N_2O) утворюється у виробництві нітратної кислоти як небажаний продукт при отриманні NO окисненням аміаку киснем повітря, як на платиноїдних, так і на оксидних каталізаторах, а також в реакторі каталітичного очищення.

Великі нітратнокислотні установки в світі викидають близько 400 тис. т оксиду динітрогену в рік. Оксид нітрогену (I), що утворюється при окисненні аміаку, проходить через всі інші стадії виробництва HNO_3 без змін і викидається в атмосферу. Це зумовлює необхідність дослідження та розробки шляхів скорочення утворення оксиду динітрогену по всій технологічній лінії виробництва HNO_3. Методи зменшення N_2O можуть бути категоровані на первинні заходи, спрямовані на зменшення кількості оксиду динітрогену, що утворюється безпосередньо в реакторі окиснення аміаку, вторинні заходи щодо зменшення кількості N_2O в газовому потоці між реактором та абсорбційною колоною або третинні заходи щодо зменшення кількості N_2O після абсорбційної колони в реакторі селективного очищення, наведені на (рис. 4.1) (*Близнюк, Савенков & Ратушная*, 2007), (*Bliznjuk, Savenkov & Jakovishin*, 2008), (*Близнюк, Савенков & Ратушная*, 2008), (*Близнюк*, 2009).

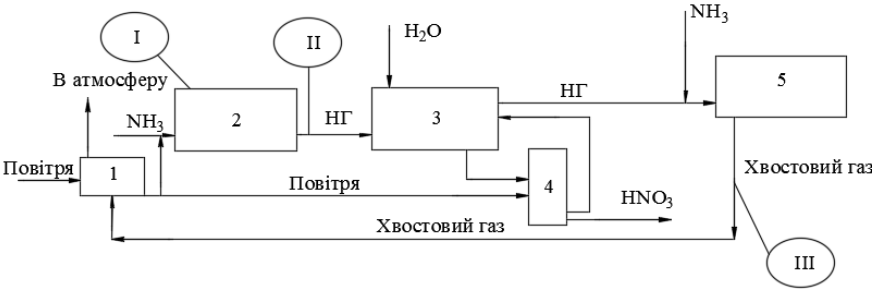


Рис. 4.1. Розподіл оксиду динітрогену в технології нітратної кислоти:
1 – газотурбінна установка; *2* – реактор окиснення аміаку; *3* – абсорбційна колона; *4* – продувальна колона; *5* – реактор селективного очищення

Головним джерелом утворення оксиду динітрогену є реактор окиснення аміаку, включаючи підготовку аміачно-повітряної суміші, платиноїдний каталізатор та технологічні параметри проведення процесу.

4.2. Вплив складу каталізаторів та технологічних параметрів на окиснення аміаку до N_2O

Каталітичне окиснення аміаку є складним процесом і протікає як до цільового продукту оксиду нітрогену (II), так і до молекулярного азоту та оксиду нітрогену (I). Спливають такі реакції:

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 5H_2O, \quad (4.1)$$

$$4NH_3 + 4O_2 \rightarrow 2N_2O + 6H_2O, \quad (4.2)$$

$$NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O. \quad (4.3)$$

Крім основної реакції (4.1) в залежності від умов окиснення аміаку можуть протікати побічні реакції (4.2)–(4.3), а також взаємодія оксиду нітрогену (II) з аміаком, розкладання оксиду нітрогену та термічний розпад аміаку, що призводять до утворення молекулярного азоту. В ряду нітрогенвмісних продуктів окиснення аміаку N_2–N_2O–NO частка оксигену зростає від 0 до 1 і в такій же послідовності збільшується ступінь окиснення нітрогену. Тому природно вважати молекулярний азот продуктом м'якого окиснення аміаку, а оксиди нітрогену — продуктами глибокого окиснення (NO — більш глибокого, ніж N_2O).

При окисненні аміаку до вищих оксидів нітрогену використовують платиноїдні каталізатори — зазвичай сітки зі сплавів платини з паладієм та родієм у співвідношенні Pt/Pd/Rh — 92,5/4,0/3,5; Pt/Rh — 95/5;

Pt/Rh/Ru — 81/15/3,5/0,5 діаметром 60, 76 і 90 мкм. Окиснення аміаку до NO проводиться при підвищених тисках (5–9 ат), високих температурах (880–910°С), концентраціях аміаку в аміачно-повітряній суміші 9,5–11%, навантаженні по аміаку 2500–3500 кг/(м^2·год.) (*Караваев, Засорин & Клещев*, 1985).

Методом нестаціонарної кінетики з використанням ізотопів ^{14}N та ^{15}N встановлено, що N_2O утворюється при високотемпературному окисненні аміаку на Pt-Rh каталізаторі, в основному, в результаті побічної реакції між непрореагованим аміаком і утвореним NO на перших по ходу газу сітках каталізаторного пакета (*Караваев, Засорин & Клещев*, 1985).

Окиснення аміаку протікає по декількох напрямках, тому важлива не тільки активність, а й селективність каталізатора, і визначається широким діапазоном взаємопов'язаних факторів від складу каталізатора до технологічних параметрів (*Караваев, Засорин & Клещев*, 1985), (*Bliznjuk, Savenkov & Jakovishin*, 2008).

(*Savenkov, Bliznyuk & Kuznetsov*, 2015) встановили, що ефективність каталізаторної сітки зі сплаву Pt/Rh (95,0/5,0) пов'язана з максимальним виходом оксиду нітрогену (II) в початковий момент часу. У міру збагачення поверхні каталізатора родієм, в результаті втрат платини у вигляді PtO_2, вибірковість по NO зменшується і зростає вихід N_2O. Оскільки платина і родій працюють в висококиснювальному середовищі то, за селективність перетворення у NO, зниження активності за NO, а також скорочення терміну служби каталізатора відповідає підвищення вмісту родію в сплаві.

В роботі (*Pérez-Ramirez, Kapteijn, Schöffel & Moulij*, 2003) наведено порівняння каталітичної поведінки чистих Pt та Rh в реакції окиснення аміаку. Встановлено, що на Pt піки температур утворення N_2, N_2O, NO відрізняються на декілька сотень градусів, в той час як для Rh піки температур утворення N_2 та NO частково перекриваються піком утворення N_2O (рис. 4.2).

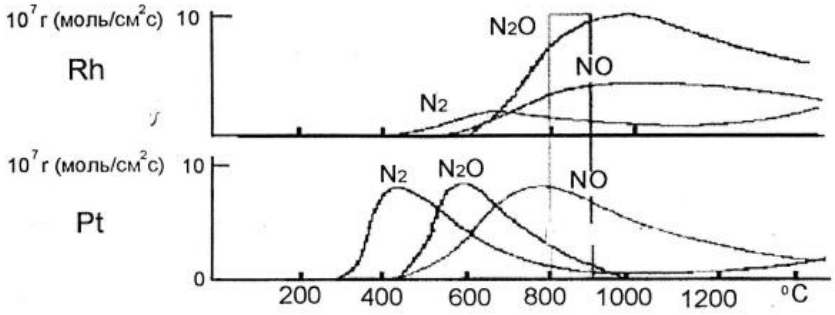


Рис. 4.2. Залежність утворення N_2O від температури на платині та родії

Наведені дані свідчать про вплив родію на утворення оксиду динітрогену. Тому для зменшення продукування оксиду нітрогену (I) в процесі окиснення аміаку необхідна розробка каталізаторів нової структури і складу, а також формування пакета сіток із заданою їх послідовністю. Іншим не менш важливими чинником, що впливає на вихід оксиду нітрогену (I) є технологічні параметри (*Караваев, Засорин & Клещев*, 1985), (*Близнюк*, 2009).

Окиснення аміаку на платині починається при температурах порядку 150–200°С. При низьких температурах єдиним нітрогенвмісним продуктом реакції є молекулярний азот. При підвищенні температури в продуктах з'являється оксид нітрогену (I), вихід якого з ростом температури проходить через максимум. На кількість утвореного оксиду нітрогену (I) впливає попередній підігрів АПС, що характеризує температурний градієнт між газом і каталізатором. При температурах вище 300°С починається утворення оксиду нітрогену (II); вихід цього продукту збільшується з температурою і при 700–1000°С перевищує 90%. В умовах, сприятливих для синтезу NO, реакція здійснюється у зовнішньодифузійному режимі (*Караваев, Засорин & Клещев*, 1985), (*Близнюк*, 2009).

Іншим технологічним фактором є лінійна швидкість газу. Так при збільшені швидкості газу поліпшується тепло- і масообмін між газом і каталізатором, підвищується температурний градієнт від каталізатора до газової фазі за рахунок зменшення діаметра високотемпературного шару в напрямку оточення нитки каталізатора. Це сприяє формуванню «холодного» потоку більшого діаметру, що призводить до утворення і виведення з зони реакції великих кількостей N_2O.

Важливим фактором є тиск процесу, оскільки при збільшенні тиску збільшуються і густина, і в'язкість газу. Збільшення концентрації NH_3 та O_2 призводить до більш високої конверсії і виділенню тепла, рухливість молекул зменшується при збільшенні числа міжмолекулярних зіткнень. Це збільшує радіальні концентраційні і температурні градієнти в газовій фазі та сприяє утворенню оксиду динітрогену.

Оксид нітрогену (I) метастабільний при температурах конверсії і розпадається на азот і кисень. Ця обставина була використана Norsk Hydro, що отримала патент (*Караваев, Засорин & Клещев*, 1985), (*Близнюк*, 2009), (*Savenkov, Bliznyuk & Kuznetsov*, 2015), який включає час перебування низхідного потоку за каталізатором, необхідного для розкладання основної кількості оксиду нітрогену (I).

На рис. 4.3 приведена залежність термічного розкладання оксиду нітрогену (I) (відносного вмісту N_2O, % в нітрозному газі) від відстані від каталізаторних сіток.

Реакція розкладання оксиду динітрогену — першого порядку. Залежність константи швидкості від температури $k = 4{,}23 \cdot 10^9 \cdot \exp(-210700/RT)$. З рис. 4.3 видно, що для реактора окиснення аміаку, який працює при серед-

ньому тиску, на відстані 3,5 м нижче каталізаторних сіток близько 90% утвореного оксиду нітрогену (I) розпадається.

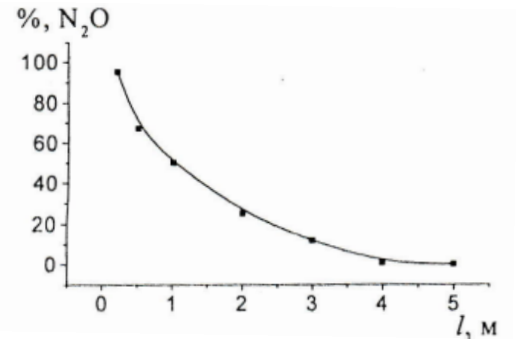


Рис. 4.3. Залежність відносного вмісту N_2O в нітрозному газі від відстані від каталізаторних сіток (лінійна швидкість – 2,2 м/с; T = 890°C)

Таким чином видно, що утворення оксиду динітрогену в процесі окиснення аміаку на платиноїдному каталізаторі досліджено недостатньо, суперечливі дані про вплив складу каталізатора, оптимізації технологічних параметрів процесу, впливу домішок аміачно-повітряної суміші, складу конструкційних та фільтруючих матеріалів.

4.3. Визначення виходу оксиду динітрогену при окисненні аміаку

4.3.1. Методика експерименту і аналізу

Дослідження проводилися проточним методом на укрупненій лабораторній установці, що дозволяє моделювати промислові умови під тиском 0,45 та 0,716 МПа. Схема лабораторної установки приведена на рис. 4.4 (*Близнюк*, 2009).

Повітря, проходячи фільтр **1**, через забірну трубу потрапляло в компресор **2**, де стискалося до 10 МПа і подавалося в ємність у вигляді балонів **3** для створення запасу повітря. Потім повітря проходило фільтр пилоочистки **4** для видалення механічних домішок. Після комбінованих фільтрів **5**, **6**, заповнених фетром, силікагелем, активованим вугіллям та ватою, де повітря очищувалось від пари мастила та різних хімічних домішок, проходило реометр **8** і подавалося в змішувач **9**. Аміак з балона **7**, пройшовши реометр **8**, потрапляв в змішувач **9** для змішування з повітрям.

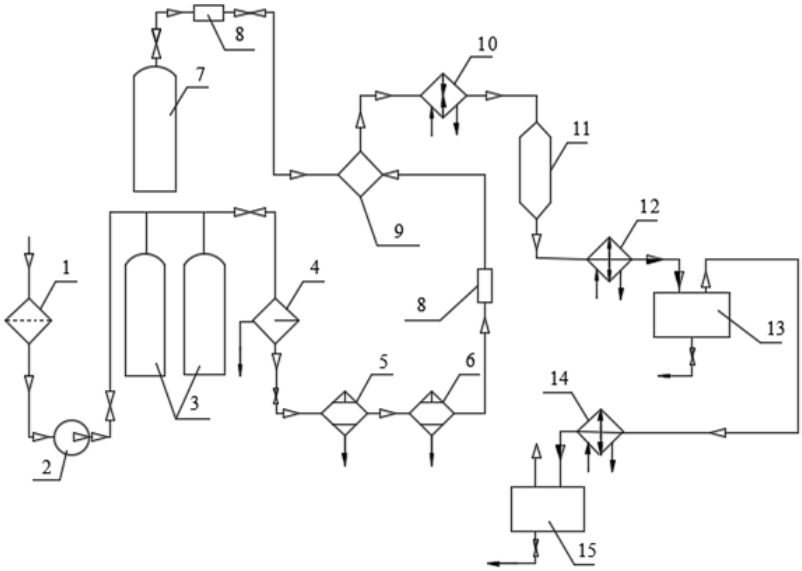


Рис. 4.4. Схема експериментальної установки:
1 – фільтр; *2* – компресор; *3, 7* – балон; *4* – фільтр пилоочистки;
5, 6 – комбінований фільтр; *8* – реометр; *9* – змішувач газовий; *10* – підігрівач;
11 – контактний апарат; *12, 14* – холодильник-конденсатор; *13, 15* – збірник кислоти

Аміачно-повітряна суміш підігрівалась в підігрівачі **10** до температури 200–250°С і подавалася в контактний апарат **11**, виконаний зі спеціального жароміцного та жаростійкого нікелевого сплаву ХН75МВЮ, футерований всередині кварцовим склом для усунення реакції попереднього окиснення аміаку на стінках реактора до азоту. Робочий діаметр сіток 10,5 мм. Для покращення надійності роботи реактора, його конструкція передбачала проведення досліджень в режимі протитиску. Для цього контактна труба з платиноїдними сітками розташовувалась в корпусі, що обігрівався, і мала розрив для виходу нітрозних газів в корпус, створюючи тим самим протитиск. Замір температури каталізатора в діапазоні 800–1000°С здійснювався платино-платинородієвою термопарою з потенціометром, точність вимірювань ±2,5°С. Утворені нітрозні гази охолоджувалися в холодильнику-конденсаторі занурювального типу **12**, проходили збірник кислоти **13**, другий холодильник-конденсатор **14**, збірник кислоти — нейтралізатор **15** і виводилися в атмосферу. Вся установка була виготовлена з нержавіючої сталі і розрахована на максимальний тиск 5,0 МПа та температуру 1100°С.

Методика проведення експерименту дозволяла досліджувати процес в широкому інтервалі зміни технологічних параметрів та вивчати вплив на вихід оксиду нітрогену (I) тільки одного параметра — тиску, температури,

концентрації аміаку, часу каталізу або лінійної швидкості АПС. Пуск установки, розпал каталізатора, дозування аміачно-повітряної суміші і зупинка реактора здійснювалися під тиском для одержання надійних стабільних результатів по виходу оксиду нітрогену (I) (*Близнюк*, 2009).

Визначення оксиду динітрогену в суміші з N_2 проводилось на хроматографі ЦВЕТ-100 з детектором по теплопровідності. Вимірювання мікрокількостей оксиду нітрогену (I) було проведено на аналітичному газовому хроматографі ЦВЕТ-500М з детектором електронного захоплення. Як газ-носій використовували азот.

Оскільки по розділовій здатності компонентів досліджуваної газової суміші найбільш застосовні середньо- та слабополярні полімерні сорбенти, використовували полісорби та хромосорби. На полисорбі-1 при довжині колонки 5 м (температура термостата колонок 25°С, температура випарника 100°С, струм моста 200 мА, газ-носій — водень) можна досягти ступеня газохроматографічного поділу 1,7 при кількості теоретичних тарілок 1248. На хромосорбі 101: температура термостата колонки — 35°С; температура випарника — 120°С; температура детектора — 250°С; витрата газу носія — $(35–45)\cdot10^{-6}$ $м^3$/хв.; швидкість руху діаграмної стрічки — 0,25 м/год.; об'єм введеної проби — $0,12\cdot10^{-6}$ $м^3$; хроматографічна колонка: довжина — 3 м, внутрішній діаметр — $(2–3)\cdot10^{-3}$ м.

Газові потоки нітратнокислотного виробництва поряд з N_2O містять: оксид та діоксид нітрогену, воду, кисень, а деякі — аміак. За винятком оксиду нітрогену (I), при хроматографічному аналізі все оксиди нітрогену енергійно взаємодіють з багатьма нерухомими фазами, твердими носіями та адсорбентами, а також іншими компонентами, що входять до складу аналізованого газу. Застосовувалася така схема підготовки та відбору проб з поглинанням вищеназваних компонентів (рис. 4.5).

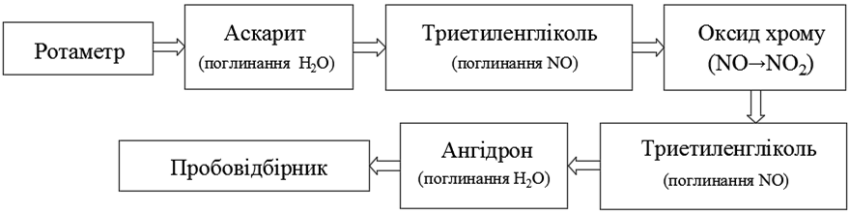


Рис. 4.5. Схема підготовки та відбору проб

Контроль залишкового вмісту оксиду та діоксиду нітрогену здійснювали за атестованою методикою з використанням реактиву Грісса-Ілосвая. Встановлено відсутність оксидів нітрогену (II) та (IV) з точністю до 10^{-4} % (об.) (*Близнюк*, 2009), (*Близнюк, Савенков, Яковишин & ін*., 2010), (*Близнюк, Савенков & Огурцов*, 2011).

4.3.2. Вплив технологічних параметрів на вихід оксиду динітрогену

Важливими чинниками, що впливають на продукування оксиду нітрогену (I) в процесі окиснення аміаку, є підбір каталізатора та технологічних параметрів.

Розроблено методику проведення експерименту і методи аналізу оксиду нітрогену (I) в суміші з N_2 та NO_2. Методика дозволяла досліджувати процес в широкому інтервалі зміни технологічних параметрів і вивчати вплив на вихід оксиду нітрогену (I) тільки одного параметра — тиску, температури, часу каталізу або лінійної швидкості АПС. Розроблені методи аналізів оксидів нітрогену і ступеня окиснення аміаку в оксиди нітрогену (*Близнюк*, 2009), (*Близнюк, Савенков, Яковишин & ін*., 2010), (*Близнюк, Савенков & Огурцов*, 2011).

У проведених дослідженнях визначалася концентрація оксиду нітрогену (I) і ступінь окиснення аміаку в оксид нітрогену (I) в залежності від:

- тиску, МПа: 0,1; 0,45; 0,716;
- температури, К: 1073, 1123, 1173, 1223;
- часу контакту, $\tau \cdot 10^{-4}$, *с*: 0,2–2,5;
- лінійної швидкості (р.у.), м/с: 1–8.

Дослідження проводилися на платиноїдному каталізаторі складу: Pt — 92%; Pd — 4,5%; Rh — 3,5%. Об'ємна частка аміаку становила 9,5–10,5% (*Близнюк*, 2004), (*Близнюк*, 2009), (*Близнюк, Савенков, Яковишин & ін*., 2010), (*Близнюк, Савенков & Огурцов*, 2011), (*Bliznjuk & Prezhdo*, 2003).

Зміна виходу нітроген (I) оксиду в залежності від часу контакту наведено на рис. 4.6 (*Близнюк*, 2004).

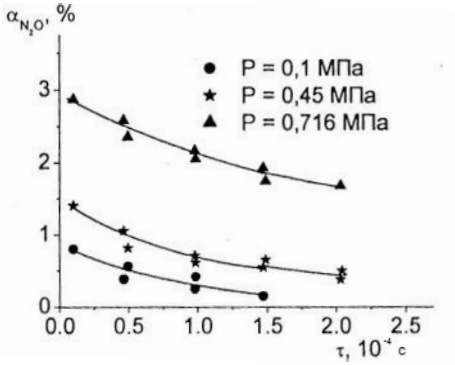


Рис. 4.6. Залежність ступеня окиснення NH_3 в N_2O від часу контактування (T = 1123 К)

З характеру кривих видно, що збільшення часу контакту призводить до зменшення виходу нітроген (I) оксиду. Це пов'язано зі збільшенням виходу основного продукту окиснення аміаку — нітроген (II) оксиду. При малих часах контакту, через високе навантаження по аміаку на каталізатор, створюються умови для адсорбції аміаку та його перетворення в нітроген (I) оксид. Підвищення часу контакту або збільшення числа контактних сіток зменшує напруженість каталізатора і створюються умови для спрямування процесу в бік цільової реакції утворення нітроген (II) оксиду.

Вплив лінійної швидкості газу на вихід нітрогену (I) оксиду наведено на рис. 4.7 (*Близнюк*, 2004).

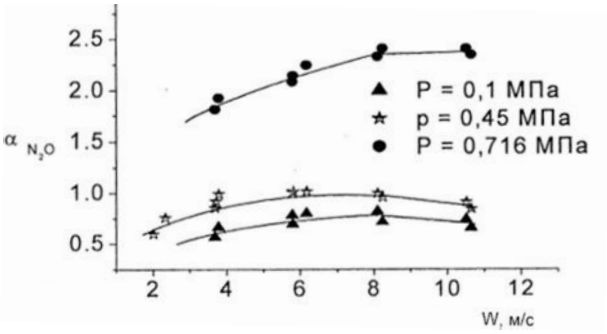


Рис. 4.7. Залежність ступеня окиснення NH_3 в N_2O від лінійної швидкості газу (T = 850°C)

Отримані дані підтверджують, що реакція окиснення аміаку — швидкий процес, який протікає в області зовнішньої дифузії, і тому лінійна швидкість газового потоку при постійному часі контакту впливає на вихід нітроген (I) оксиду. Збільшення лінійної швидкості покращує масообмін між поверхнею каталізатора і компонентами аміачно-повітряної суміші, та при певних величинах коефіцієнтів обміну вихід нітроген (I) оксиду при інших рівних параметрах досягає максимального значення й далі не змінюється.

Підвищення температури від 850 до 950°C призводить до зменшення виходу оксиду нітрогену (I) (рис. 4.8).

При високих температурах платиноїдні сітки в надлишку покриті киснем, і на них відбувається селективне окиснення аміаку в оксид нітрогену (II) за рахунок придушення побічних конкуруючих реакцій.

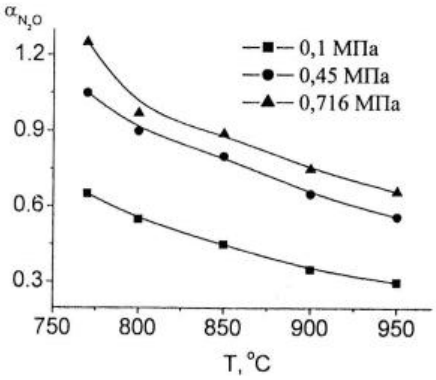


Рис. 4.8. Залежність ступеня окиснення NH_3 в N_2O від температури

На рис. 4.9 наведені результати досліджень щодо впливу тиску на утворення оксиду динітрогену в процесі окиснення аміаку. Дослідження показують, що збільшення тиску через високі навантаження по аміаку сприяє його накопиченню на поверхні каталізатора і прискоренню окиснення в оксид нітрогену (I). При цьому вихід оксиду нітрогену (II) з підвищенням тиску зменшується.

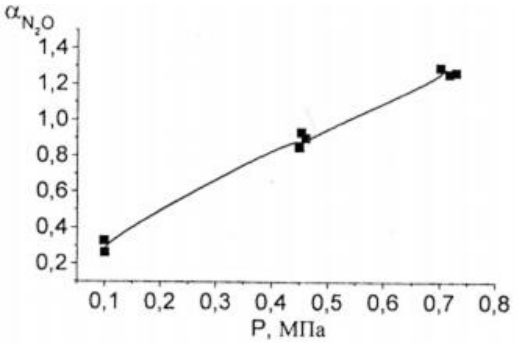


Рис. 4.9. Залежність ступеня окиснення NH_3 в N_2O від тиску

Для підтримки високого виходу оксиду нітрогену (II) при веденні процесу під тиском і забезпечення мінімальних втрат аміаку у вигляді оксиду динітрогену необхідно підтримувати оптимальні лінійні швидкості газового потоку (2–4 м/с), підвищені температури каталізу (880–920°С) і час контакту $1{,}3\cdot10^{-4} \div 1{,}7\cdot10^{-4}$ с.

Результати досліджень різних каталізаторів на основі металів платинової групи наведені в табл. 4.1. Як видно з таблиці, ступінь конверсії аміаку

на трьох платиноїдних сітках (сплав № 5 — Pt/Rh/Pd) високий по оксиду нітрогену NO — 97,5%, по оксиду динітрогену N_2O — 0,18%, решта — молекулярний азот. На трьох платинових сітках (сплав № 1) ступінь конверсії по оксиду нітрогену NO — 97,0%, а по оксиду динітрогену N_2O — 0,25%, решта — молекулярний азот, що вказує на позитивну роль паладію в сплаві № 5 (Pt/Rh/Pd), який сприяє зменшенню продукування оксиду динітрогену.

Таблиця 4.1

Вихід N_2O на різних каталізаторах
(P=0,1 МПа, w=0,5 м/с, T=800°С, C_{NH_3}=10,5% (об.), $\tau=1\cdot10^{-4}$с)

Ступінь конверсії	Три Pt сітки (сплав № 5)	Три Pt сітки (сплав № 1)	Pt сітка + оксидний каталізатор
α_{N_2O}, %	0,18	0,25	0,15
α_{NO}, %	97,5	97,0	97,8

Як видно з табл. 4.1, застосування двошарової каталітичної системи в процесі окиснення аміаку ще більше зменшує утворення оксиду динітрогену. Отже, розробка селективних оксидних каталізаторів для другого ступеня є перспективним напрямком в зменшенні викидів N_2O в газах виробництва нітратної кислоти.

Для забезпечення мінімальних втрат аміаку у вигляді оксиду динітрогену процес необхідно вести при невисоких тисках, невеликих лінійних швидкостях газового потоку, підвищеній температурі каталізу. Отримані дані дозволяють оптимізувати процес контактного окиснення аміаку і забезпечити високу вибірковість процесу по NO.

4.4. Механізм утворення N_2O при каталітичному окисненні аміаку

4.4.1. Вплив складу каталізатора на вихід N_2O

Метали платинової групи працюють в висококиснювальному середовищі з надлишком O_2 понад стехіометрії у початковій суміші. Основні втрати каталізатора мають місце в формі оксидів PtO_2, RhO, Rh_2O_3. При температурі конверсії на каталізаторах PtO_2 та RhO — летючі, Rh_2O_3 — ні. Оскільки парціальний тиск Pt вищий, втрати її вищі, ніж втрати Rh, і це призводить до зниження каталітичної активності. Зниження активності каталізаторної сітки і скорочення терміну служби каталізатора відбувається через підвищення вмісту Rh на поверхні сплаву. Це викликає зниження селективності по NO і зростання по N_2O.

Були проведені дослідження залежності вмісту N_2O в нітрозному газі від температури на Pt–Rh–Pd та Pt–Rh каталізаторах (рис. 4.10).

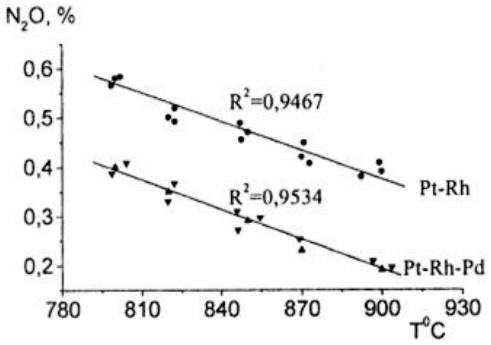


Рис. 4.10. Залежність вмісту N_2O (% об.) в нітрозному газі від температури

На рис. 4.11 наведені дані дослідження залежності виходу NO та N_2O на сплаві № 1 і № 5 від часу контактування. Результати показують, що практично весь приріст NO йде за рахунок зменшення утворення оксиду динітрогену, оскільки встановлено, що селективність каталізатора по продукуванню N_2O зі збільшенням температури зменшується сильніше, ніж по азоту (рис. 4.8).

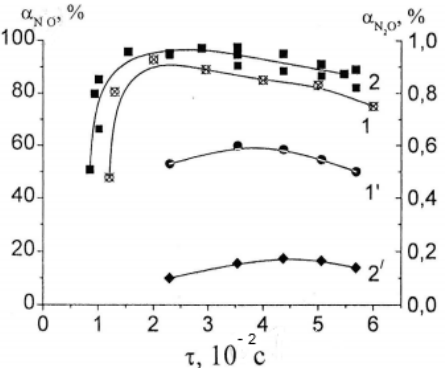


Рис. 4.11. Залежність ступеня конверсії аміаку до NO (*1*, *1′*) та N_2O (*2*, *2′*) від часу контактування на Pt–Rh–Pd (*1′*, *2′*) та Pt–Rh (*1*, *2*)

Для зниження втрат Pt використовуються різні системи, в тому числі і сітки-уловлювачі зі сплавів на основі Pd, які на даний момент є найбільш ефективним засобом. Вони розташовуються слідом за каталізаторними сіт-

ками, а оксид платини, що випарується, переноситься газовим потоком на поверхню сітки з Pd сплаву, де відбувається відновлення Pt та її подальша дифузія в матеріал Pd сіток, які набувають каталітичних властивостей і сприяють додатковому зниженню вмісту N_2O.

На підставі проведених досліджень нами був обраний такий стехіометричний базис кінетично незалежних маршрутів для високотемпературного окиснення аміаку з урахуванням утворення оксиду динітрогену на каталізаторах з металів платинової групи (*Близнюк, Противень, Савенков & др.*, 2001), (*Близнюк*, 2009), (*Savenkov, Bliznyuk & Kuznetsov*, 2015):

$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{k_1} 4NO + 6H_2O, \quad (4.4)$$

$$4NH_3 + 4O_2 \xrightarrow{k_2} 2N_2O + 6H_2O, \quad (4.5)$$

$$4NH_3 + 3O_2 \xrightarrow{k_3} 2N_2 + 6H_2O, \quad (4.6)$$

$$2NH_3 + 8NO \xrightarrow{k_4} 5N_2O + 3H_2O, \quad (4.7)$$

$$2NO \xrightarrow{k_5} N_2 + O_2. \quad (4.8)$$

Аналіз стехіометричних маршрутів реакцій дозволив запропонувати схему утворення оксиду динітрогену (рис. 4.12).

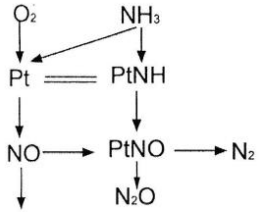


Рис. 4.12. Схема реакції окиснення аміаку на платиноїдному каталізаторі

Результати досліджень корелюють з літературними даними (*Pignet & Schmidt*, 1975), де вказується, що серед трьох благородних металів Pd — єдиний метал, який придатний для розкладання N_2O до N_2 і адсорбованого оксигену, який запобігає подальшій адсорбції N_2O. В присутності NH_3 атоми адсорбованого оксигену не перешкоджають подальшій дисоціації N_2O. Тому для зменшення виходу N_2O необхідно сітки, що містять Pd, використовувати в верхніх шарах каталізаторного пакета, де вміст NH_3 в реакційному газі ще високий.

Кількість N_2O залежить частково від експлуатаційних умов, а також від стану сіток. В даний час застосовуються в основному тканння та в'язані сітки

з трьох базових сплавів. Кожен додатковий моль NH_3, перетворений в NO, зменшує можливість утворення N_2O.

Заходи, які збільшують селективність каталізаторних сіток, сприяють зменшенню можливості утворення N_2O. Пакети плетених сіток, геометрія та щільність пакета, які пристосовані до локальних умов реакції, збільшують термін служби.

Отримані дані корелюють з літературними даними (*Neimann, Goliter & Heiwood*, 2000), де вважається, що причина більшого утворення N_2O на родії може бути пояснена більш сильним зв'язком NO з родієм, ніж з платиною. Зменшення швидкості десорбції з каталітичної поверхні після утворення збільшує ймовірність взаємодії NO з NH_3 до N_2O.

Були проведені дослідження з визначення вмісту компонентів сплаву сіток і шламу, відібраного з різних місць його осідання в промислових умовах (агрегату УКЛ), які показали, що в шламі переважає Pt, щодо Rh її в 4–5 разів більше, ніж у вихідному сплаві сіток (табл. 4.2).

Таблиця 4.2

Порівняльна характеристика складу нового каталізатора Pt–Rh–Pd–Ru (81–3,5–15–0,5) і шламу

Співвідношення компонентів у вихідному сплаві			
Pt/Pd		Pt/Rh	Pt/(Pd+Rh+Ru)
5,4		23,14	4,29
Співвідношення компонентів в шламі			
1	11,9	134,2	11,4
2	12,3	164,2	13,2
3	8,48	68,13	8,03
4	7,89	66,9	8,7
серед.	10,1	108,4	10,3

Дослідження проводилися на лазерному мас-спектрометрі з високою роздільною здатністю з подвійним фокусуванням за Маттаухом – Герцогом ЭМАЛ-2, мікрофотометр реєструючий ИФО-451. Випадкова похибка результатів аналізу характеризується величиною відносного стандартного відхилення 0,1–0,3.

Отримані дані свідчать про накопичення родію на поверхні каталізатору і, відповідно, збільшення селективності по оксиду динітрогену.

Таким чином, склади каталізаторів на основі МПГ вимагають подальшого удосконалення з метою зменшення вмісту родію в сплаві.

4.4.2. Оптимізація технологічних параметрів та вихід N_2O. Вплив швидкості газового потоку на утворення N_2O в процесі контактного окиснення аміаку

Швидкість газового потоку обумовлює дифузійні процеси каталітичного окиснення аміаку. Важливим фактором рівномірності температурного поля є співвідношення вільного перетину (комірки каталізатора) і градієнта температур. Під градієнтом температур мається на увазі вектор максимальної зміни температури потоку від розпеченої нитки каталізатора в комірку. Чим більше градієнт, тим імовірніше утворення холодних потоків всередині комірки, оскільки високотемпературні зони, створювані сусідніми нитками каталізатора, не перекриваються. Нагріта нитка віддає тепло потоку газу тим інтенсивніше, чим вище швидкість газу. Температурний градієнт від каталізатора до газової фазі збільшується при зменшенні діаметра високотемпературного шару в напрямку оточення нитки каталізатора (рис. 4.13). Це сприяє формуванню «холодного» потоку більшого діаметру, що призводить до утворення і виведення з зони реакції великих кількостей N_2O, відповідно до моделі мікропроцесу, наведеного в роботі (*Pignet & Schmidt*, 1975). Але в реальній системі потік проходить не одну, а 6–12 сіток каталізатора і, отже, змінює напрямок, тому що сітки накладаються при формуванні пакета, комірки зміщуються одна щодо одної хаотично, утворюючи неорганізовану структуру і змінюючи температурний градієнт навколо ниток каталізатора.

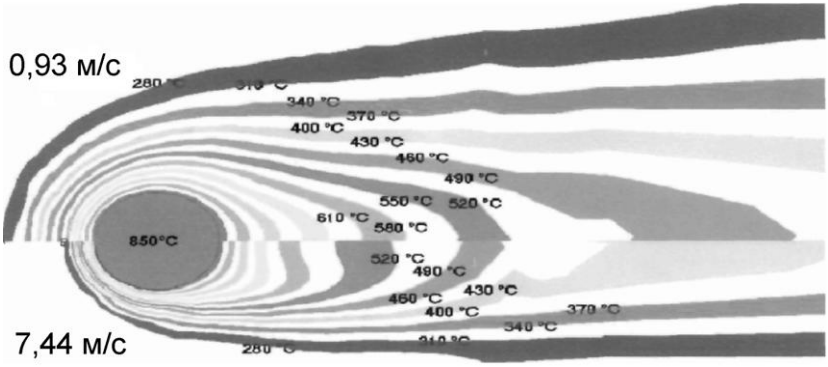


Рис. 4.13. Температурне поле навколо нитки каталізатора для двох швидкостей газу (0,93 м/с та 7,44 м/с) (мікропроцес)

Згідно з даними (рис. 4.7), збільшення лінійної швидкості покращує масообмін між поверхнею каталізатора і компонентами АПС, і при певних

величинах коефіцієнтів обміну вихід N_2O, за інших рівних параметрах, зростає до визначеної межі, а потім змінюється мало.

На рис. 4.13 приведена схема температурного поля навколо нитки каталізатора для двох швидкостей газового потоку.

При переході від лабораторного реактора окиснення аміаку до промислового апарату при збереженні незмінними всіх технологічних параметрів, а також складу і пристрою каталізаторного пакета ступінь конверсії знижується.

Причини зниження:

- збільшення відхилення усереднених в часі швидкостей потоку АПС в різних локальних ділянках перетину реактора перед каталізатором ΔW від значення швидкості $W_{сер}$ по перетину реактора;

- наявність турбулентних пульсацій швидкості навколо її усередненої в часі величини, що має місце в кожній локальній ділянці перетину реактора. В середньому відхилення від $W_{сер}$ становить до ±30% (*Neimann, Goliter & Heiwood*, 2000).

Це означає, що окремі локальні потоки аміачно-повітряної суміші, що конвертується, рухаються крізь реактор з різними швидкостями і, отже, з різним часом контактування, які відрізняються також не менше ніж на ±30% від середнього, в результаті чого ступінь конверсії до NO знижується. При цьому збільшується швидкість побічних реакцій — до N_2 та N_2O. Одночасно турбулентні пульсації приводять до збільшення втрат платини.

Для вирівнювання газового потоку по перетину реактора необхідно здійснити такі заходи:

- реконструкція змішувача аміаку з повітрям. Дозволить вирівняти в потоці АПС поля концентрації аміаку, як в вихідній ділянці змішувача, так і перед пакетом каталізаторних сіток: підвищиться ступінь конверсії до NO і зменшиться передкаталіз до N_2 та N_2O;

- установка в реакторі розподільника та детурбулізатора АПС. Дозволить вирівняти в потоці АПС перед пакетом сіток середню швидкість та інтенсивність її турбулентних пульсацій: підвищиться ступінь конверсії до NO і зменшиться ступінь конверсії до N_2O, крім того, знизяться безповоротні втрати платиноїдів.

- розробка пакету платиноїдних сіток, що включає в певному порядку сітки зі сплавів зі зниженим і підвищеним вмістом платини: дозволить знизити ймовірність утворення оксиду динітрогену в результаті побічних реакцій, зменшить безповоротні втрати платиноїдів з верхніх сіток (по ходу газової суміші), дозволить знизити початкову масу каталізатора на основі металів платинової групи.

4.4.3. Домішки аміачно-повітряної суміші та утворення N_2O

Проведений аналіз пилу з контактного апарату агрегату УКЛ (табл. 4.3) показав, що основними компонентами механічних домішок є сполуки заліза, нікелю, міді, кремнію, кальцію, магнію, менше оксидів хрому, марганцю, свинцю. Був проведений також аналіз домішок в розчині хлоридної кислоти після регенерації сіток (фактичний вміст компонентів, що відкладалися на сітках), результати якого наведені в табл. 4.3. Присутність цих сполук пов'язана з наявністю каталізаторного пилу в рідкому аміаку та з запиленістю повітря, а також з проходженням газів по комунікаціям з нержавіючої сталі.

Таблиця 4.3

Хімічний склад пилу з контактного вузла

Вміст	Сітки КА*	Змішувач аміаку і повітря	Поролітовий фільтр
Fe_2O_3	12,6–20,5	27,1	28,04–32,3
Cr_2O_3	Сліди–0,12	5,06	Сліди–0,13
MnO	Сліди–0,14	0,15	0–0,1
NiO	0–0,52	1,19	Сліди–0,23
SO_4	0–2,26	31,76	5,4–5,54
SiO_2	61,2	4,14	16,8–20,48
CaO	3,92	–	–
MgO	12,44	–	–
C	0,22	3,13	10,1

*Аналіз домішок в розчині хлоридної кислоти після регенерації сіток

Склад пилу, наведений в табл. 4.12, порівняли з каталітичними складами для окиснення аміаку в оксид динітрогену. Проведені дослідження при низьких температурах (280–360°С) по конверсії аміаку показали, що селективність по N_2O зменшується в ряду: CaO_2 (50%) > MnO_2 (43%), NiO (43%) > Co_3O_4 (38%) > Fe_2O_3 (17%) > SnO_2 (16%) > CdO (13%) > CuO (11%) > TiO_2 (8%).

Оскільки в аміачно-повітряній суміші в помітній кількості містяться домішки CuO, NiO, Fe_2O_3, то можна зробити висновок про те, що можливий передкаталіз на цих оксидах з утворенням оксиду динітрогену в області досліджених температур до платиноїдних сіток. Решта оксидів, відкладаючись на поверхні платиноїдних сіток, також каталізують окиснення аміаку до оксиду динітрогену (*Близнюк, Савенков & Ратушная*, 2007), (Близнюк, 2009).

При попаданні окалини, каталізаторного та силікатного пилу платиновий каталізатор покривається наростами і кавернами, що сприяє спливанню

побічних реакцій з утворенням N_2O на ділянках, покритих сполуками марганцю, нікелю, хрому, заліза, які каталізують реакції окиснення аміаку до N_2O, особливо за умови локального зниження температури на окремих ділянках.

Найбільшого поширення у виробництві нітратної кислоти в якості конструкційних матеріалів отримали сталі, хімічний склад яких наведено в табл. 4.4.

Таблиця 4.4

Хімічний склад сталей

Компонент	Сталь			Хромонікелевий сплав
	хромиста	хромонікелева	хромонікельтитанова	
	Х17	Х18Н9	Х18Н9Т	Х23Н18
Хімічний склад, %				
C	< 0,12	< 0,12	< 0,12	< 0,2
Si	< 0,8	< 0,8	< 0,8	< 1,0
Mn	< 0,7	1–2	1–2	< 2,0
Cr	16–18	17–19	17–19	22–25
Ni	–	8–10	8–9,5	17–20
Ti	–	–	5–0,7	–
S	0,03	0,02	0,02	0,02
P	0,035	0,035	0,035	< 0,035

Виходячи з цього, необхідно збільшити ступінь очищення аміачно-повітряної суміші, що надходить на каталізатор, від даних домішок. В даний час норма домішок 0,007 мг/м^3, але її необхідно знизити на порядок.

4.4.4. Фільтруючі матеріали та їх вплив на вихід N_2O

Тканини зі скловолокна застосовують у виробництві нітратної кислоти для очищення повітря та гарячих газів, термін їх служби значно вищий, ніж фільтрів зі звичайних текстильних матеріалів. Склад та властивості скловолокна визначаються складом та властивостями скла, з якого його виготовляють. Залежно від складу розрізняють кілька марок такого скла (табл. 4.5).

В агрегатах УКЛ для очищення газової суміші АПС застосовують скловолокно УТВ-20 (лужне). Компоненти скловолокна (Fe_2O_3, MgO, $A1_2O_3$) також можуть виступати в ролі каталізатора окиснення аміаку до N_2O, і в результаті блокування платиноїдних сіток із-за часткового руйнування скловолокна підвищувати селективність до оксиду динітрогену (*Близнюк, Савенков & Ратушная*, 2008).

Таблиця 4.5

Типовий склад основних волокноутворюючих стекол (% мас.)

Компоненти скла	Марка скла				
	А (високо лужне)	С (хімічно стійке)	Е (електро-ізоляційне)	S (високо міцне)	Кварцове
SiO_2	70,5	64,0	53,0	64,2	99,95
$A1_2O_3$	3,1	5,5	15,0	24,8	–
Fe_2O_3	0,2	1,0	0,1	0,21	–
CaO	8,7	12,0	17,0	0,01	–
MgO	3,1	2,0	4,0	10,27	–
Na_2O	12,0	9,5	0,3	0,27	–
Ba_2O_3	–	2,0	10,0	0,01	–
BaO	–	2,0	–	0,2	–
Інші	2,4	2,0	0,6	0,03	0,05

*А – скло називають також вапнянонатрієвим, С – скло натрійборосилікатне, Е – скло алюмоборосилікатне, S – скло магнезіальноалюмосилікатне

Виходячи з цього, необхідно здійснити пошук нових фільтруючих матеріалів (наприклад, фторопласт-4).

4.5. Аналіз впливу технологічних параметрів на утворення оксиду динітрогену в промислових умовах

Програма проведення обстеження агрегату нітратної кислоти УКЛ-7 складалася з таких пунктів:

визначення ступеня окиснення аміаку в залежності від технологічних параметрів:

- продуктивність агрегату, т/год.: 13 − 14 – 15 – 16;
- навантаження по аміаку, $м^3$/год.: 5000 – 5500 – 6000 – 6500;
- концентрація аміаку в суміші, % об.: 9,5 – 10,0 – 10,5 – 11,0;
- температура АПС, °С: 160 – 180 – 200 – 220;
- температура контактування, °С: 880 – 890 – 900 – 910 – 920.

При цьому здійснювалися аналізи по виходу оксиду нітрогену (II) і оксиду нітрогену (I). Оксид нітрогену (II) аналізували титриметрично за відомою методикою, оксид нітрогену (I) аналізували хроматографічно;

аналіз платиноїдного каталізатора: тканння в'язане

- склад каталізатора;
- діаметр дроту, 10^{-3}, м;
- вільний перетин, д.е.;
- число плетінь на 1 $см^2$;

– маса сітки, кг/м^2 ;
– геометрична поверхня дроту:
м^2/м^2 сітки;
м^2/кг сітки;

аналіз хімічного складу пилу та ступеня очистки у фільтруючих пристроях:

– повітря;
– аміаку;
– аміачно-повітряної суміші;

утворення оксиду нітрогену (I) в процесі окиснення аміаку:

– вплив домішок АПС на ступінь окиснення аміаку в оксид динітрогену;
– аналіз концентрації оксиду динітрогену в технологічному ланцюгу УКЛ;

аналіз процесу кислотоутворення в агрегаті:

– визначення ступеня окиснення NO перед окиснювачем;
– концентрація нітратної кислоти після холодильника-конденсатора в залежності від навантаження в реакторі окиснення аміаку;
– концентрація продукційної кислоти;
– вміст надлишкового кисню у вихлопних газах;

балансові випробування агрегату УКЛ:

– навантаження по аміаку, кг/год.;
– концентрація нітратної кислоти, % мас.;
– кількість виробленої кислоти;

дослідження аеродинаміки реактора окиснення аміаку:

– аналіз стійкості роботи реактора окиснення аміаку;
– тепловий режим на каталітичних сітках;
– епюра температур нітрозних газів перед пароперегрівачем.

4.5.1. Аналіз роботи технологічної схеми

Згідно з програмою обстеження агрегатів УКЛ була вивчена динаміка ступеня окиснення аміаку в залежності від цілої низки технологічних параметрів, яка приведена в табл. 4.6 (*Близнюк, Савенков & Ратушная*, 2007), (*Близнюк*, 2009), (*Близнюк, Савенков, Яковишин & ін*., 2010).

Як видно з даних, наведених у табл. 4.6, ступінь конверсії знаходиться в межах 93,5–94,5%, що узгоджується з даними, отриманими на лабораторних і пілотних установках. Були розраховані лінійна швидкість і час реакцій утворення оксидів нітрогену, які показали, що для зменшення утворення оксиду нітрогену (I) необхідно мати час, рівний $(1{,}3–1{,}5)\cdot10^{-4}$ с та лінійну швидкість 3,5–4,5 м/с.

Таблиця 4.6

Ступінь перетворення аміаку в оксид нітрогену (II) на агрегатах № 1 та № 2

№	Навантаження, $м^3$/год.		Температура,		C_{NH3} в АВС, % об.		Ступінь перетворення, %	Лінійна швидкість, м/с р. у.	Час реакції, 10^{-4} с н.у.
	аміак	повітря	АПС	на сітках	на пульті	виміряна			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Агрегат № 1									
1	5000	46000	182	888	9,8	10,4	94,3	4,40	1,311
2	5000	46000	184	889	9,8	10,38	94,0	4,40	1,310
3	5000	46000	184	893	9,8	10,26	94,0	4,42	1,305
4	6883	63781	185	894	9,7	10,43	94,0	6,15	0,938
5	6520	58674	178	894	10,0	10,58	93,5	5,65	1,020
6	6998	62934	175	891	10,01	10,37	93,65	6,04	0,958
7	7051	63907	183	894	9,94	10,48	93,8	6,15	0,938
8	7012	63930	180	893	9,8	10,59	93,9	6,19	0,931
9	5890	53025	168	895	9,9	10,6	94,0	5,16	1,117
10	6050	55060	169	896	9,9	10,47	94,1	5,31	1,087
11	5894	53430	177	894	9,9	10,47	94,2	5,16	1,117
Агрегат № 2									
12	5400	53000	197	890	9,3	10,0	94,55	5,01	1,151
13	5400	53500	195	890	9,2	10,0	94,3	5,06	1,139
14	5300	52500	196	889	9,2	10,0	94,4	4,96	1,162
15	5300	53000	198	890	9,1	10,04	94,1	5,02	1,148
16	5300	53000	197	890	9,1	10,03	94,3	5,02	1,148
17	5400	53000	196	892	9,3	10,05	94,4	5,02	1,149

Продовження табл. 4.6

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
18	5300	53000	196	890	9,1	10,06	94,4	5,02	1,148
19	5400	53500	194	892	9,2	10,01	94,4	5,07	1,137
20	5300	52500	195	889	9,2	10,07	94,1	4,96	1,162
21	5300	52000	196	893	9,3	10,16	94,0	4,93	1,170
22	5300	52500	195	891	9,2	10,04	94,0	4,97	1,160
23	5200	52000	196	890	9,1	10,09	94,1	4,93	1,170
24	5300	52000	196	891	9,3	10,08	94,1	4,92	1,172
25	5400	53500	198	890	9,2	9,92	94,1	5,06	1,139
26	5300	52500	195	891	9,2	10,01	94,0	4,97	1,160
27	5300	53000	199	890	9,1	10,0	94,1	5,02	1,148
28	5450	54000	196	891	9,2	9,95	94,0	5,11	1,128
29	5300	54000	197	888	8,9	9,96	93,8	5,12	1,126
30	5350	54000	198	888	9,0	10,0	93,7	5,11	1,127
31	5300	54000	197	888	8,9	9,95	93,7	5,12	1,126
32	5300	53000	198	887	9,1	10,0	93,65	5,01	1,151
33	5300	53000	197	886	9,1	9,92	93,6	5,00	1,152
34	5300	53000	198	892	9,1	9,96	93,8	5,03	1,146

Виходячи з цього, необхідно рекомендувати навантаження по аміаку в межах 4800–5400 $м^3$/год., концентрацію аміаку в суміші 10,2–10,7% об. і температуру конверсії 895–910°С.

Був проведений аналіз каталізаторних сіток та їх склад, геометрія і морфологія наведені в табл. 4.7.

Таблиця 4.7

Характеристика сіток, використовуваних в реакторах окиснення аміаку

Показник	Фірма-виробник			
	«Unicore»		«Джонсон Матті»	ЕЗОЦМ
	MDS	MKS		
Каталізаторні сітки				
Склад	95% Pt, 5% Rh	95% Pt, 5% Rh	95% Pt, 5% Rh	92,5%Pt, 4,0% Pd, 3,5% Rh
Вид плетіння	в'язані	в'язані	в'язані	в'язані
Діаметр сітки, мм	1700	1700	1700	1700
Діаметр дроту, мм	0,076	–	0,082	0,092
Питома маса, г/$м^2$	1829,3	612	722,5	872,8
Діаметр дроту, мм	–	–	0,076	0,076
Питома маса, г/$м^2$	–	1839,4	976,8	582,7
Діаметр дроту, мм	–	–	0,076	–
Питома маса, г/$м^2$	–	1717,1	620,2	–

Продовження табл. 4.7

Сітки, що вловлюють			
Фірма-виробник	«Unicore»	«Джонсон Матті»	ЕЗОЦМ
Склад	95% Pd, 5% Ni	95% Pd, 5% Ni	95% Pd, 5% W
Вид плетіння	полотняне переплетення	тканння	тканння
Діаметр сітки, мм	1650	1700	1700
Діаметр дроту, мм	–	0,14	0,02
Маса сітки, кг	1,635	1,892	1,3
Питома маса, г/$см^2$	0,08	0,08	0,06
Діаметр дроту, мм	–	0,1	0,09
Маса сітки, кг	0,928	1,381	1,31
Питома маса, г/$см^2$	0,04	0,06	0,06
Діаметр дроту, мм	–	0,08	–
Маса сітки, кг	0,5	0,991	–
Питома маса, г/$см^2$	0,02	0,04	–

Аналіз каталізаторних сіток різних виробників, що застосовуються в промисловому реакторі окиснення аміаку, показав, що вони мають практично одинакові хімічні та геометричні характеристики, і при цьому зробити висновок про утворення оксиду динітрогену досить складно.

За розробленою програмою і з урахуванням рекомендацій ЄС (методика AM0034) був проведений розрахунок утворення оксиду динітрогену в реакторі окиснення аміаку з урахуванням даних, отриманих на дослідно-промислових установках (табл. 4.6, 4.7), приведений в табл. 4.8.

Таблиця 4.8

Утворення оксиду динітрогену в агрегатах УКЛ

Навантаження, $м^3$/год.		Температура на сітках, °С	C_{NH3} в АПС, % об	Ступінь перетворення в NO, %	Концентрація N_2O в нітрозному газі, % об	Ступінь перетворення в N_2O, %
аміак	повітря					
5000	46000	888	9,8	94,3	0,066	1,38
6883	63781	894	9,7	94,0	0,089	1,88
7051	63907	894	9,94	93,8	0,093	1,92
5894	53430	894	9,9	94,2	0,086	1,79
5400	53500	890	9,2	94,3	0,077	1,72
5300	53000	890	9,1	94,1	0,077	1,75
5300	52000	893	9,3	94,0	0,076	1,67
5300	54000	888	8,9	93,8	0,077	1,76
5350	54000	888	9,0	93,7	0,077	1,75
6998	62934	891	10,01	93,65	0,0903	1,85

З даних табл. 4.8 видно, що зі збільшенням навантаження по аміаку, а відповідно, й повітрю, ступінь перетворення аміаку в оксид динітрогену збільшується і досягає 1,8–1,9% (в перерахунку 850–930 ppm). Отже, навантаження по аміаку не має бути вище 5500 $м^3$/год., а його концентрація в АПС нижче 10,1% об. для підтримки температури каталізаторних сіток в межах 900–910°С.

Розрахункові та експериментальні дані по утворенню оксиду динітрогену порівняли з даними промислових випробувань, отриманими раніше (табл. 4.9).

Порівняльний аналіз даних, наведених в табл. 4.8 та 4.9 показує, що результати, отримані в лабораторних і промислових умовах, корелюють і для усунення причин утворення оксиду динітрогену в процесі окиснення аміаку необхідно:

- підтримувати оптимальні технологічні режими;
- застосовувати каталізатори з підвищеним вмістом паладію та зі зниженим — родію.

Одночасно були проведені балансові випробування агрегату УКЛ з метою кількісного визначення нітратної кислоти, що утворюється в агрегаті та кількості нітратної кислоти за розробленою методикою. Результати досліджень та розрахунків наведені в табл. 4.10.

Таблиця 4.9

Аналіз утворення оксиду динітрогену в технологічному ланцюгу УКЛ

№	Навантаження, $м^3$/год.		Температура підігріву АПС, °С	Температура на сітках, °С	Ступінь конверсії аміаку, %	Концентрація N_2O, % об		Пакет каталізаторних сіток
	аміак	повітря				після контактного апарату	у вихлопі	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Агрегат № 1								
1	4600	46000	290	881	93,8	0,074	0,027	12 Pt ЕЗОЦМ + 12 Pd ЕЗОЦМ
2	5000	46000	283	880	93,8	0,07	0,039	12 Pt ЕЗОЦМ + 12 Pd ЕЗОЦМ
3	5000	45500	292	882	93,9	0,07	0,023	12 Pt ЕЗОЦМ + 12 Pd ЕЗОЦМ
4	4900	44000	292	881	94,1	0,062	0,023	12 Pt ЕЗОЦМ + 12 Pd ЕЗОЦМ
5	5000	45000	290	884	93,8	0,054	0,035	12 Pt ЕЗОЦМ + 12 Pd ЕЗОЦМ
6	4900	45000	284	884	93,8	0,062	0,03	12 Pt ЕЗОЦМ + 12 Pd ЕЗОЦМ
7	4700	43000	289	880	94,0	0,062	0,031	12 Pt ЕЗОЦМ + 12 Pd ЕЗОЦМ
8	4600	42000	284	881	94,1	0,054	0,019	12 Pt ЕЗОЦМ + 12 Pd ЕЗОЦМ
9	4500	42000	286	880	94,4	0,062	0,027	12 Pt ЕЗОЦМ + 12 Pd ЕЗОЦМ
10	4700	45500	290	880	94,0	0,043	0,031	12 Pt ЕЗОЦМ + 12 Pd ЕЗОЦМ
11	4700	43000	294	883	93,8	0,054	0,031	12 Pt ЕЗОЦМ + 12 Pd ЕЗОЦМ
12	6000	55000	235	903	93,5	0,066	0,039	12 Pt ЕЗОЦМ + 5 Pd ЕЗОЦМ
13	5800	53000	244	899	93,5	0,1	0,023	12 Pt ЕЗОЦМ + 5 Pd ЕЗОЦМ
14	5600	56000	250	888	93,8	0,061	0,025	12 Pt ЕЗОЦМ + 5 Pd ЕЗОЦМ
середнє	**5000**	**46500**	**279**	**885**	**93,9**	**0,064**	**0,029**	
15	4800	44000	290	880	93,5	0,078	0,035	12 Pt Дж. Матті + 5 Pd ЕЗОЦМ
16	4900	45000	291	880	93,5	0,066	0,027	12 Pt Дж. Матті + 5 Pd ЕЗОЦМ
17	4900	42000	293	880	93,1	0,069	0,069	12 Pt Дж. Матті + 5 Pd ЕЗОЦМ

Продовження таблиці 4.9

1	2	3	4	5	6	7	8	9
18	4600	43000	282	880	93,6	0,062	0,023	12 Pt Дж. Матті + 5 Pd ЕЗОЦМ
19	5600	52000	228	890	90,0	0,093	0,062	12 Pt Дж. Матті + 5 Pd ЕЗОЦМ
20	5000	46000	230	904	89,5	0,066	0,065	12 Pt Дж. Матті + 5 Pd ЕЗОЦМ
середнє	**4967**	**45333**	**269**	**886**	**92,2**	**0,072**	**0,047**	
21	4600	42000	232	900	94,5	0,034	0,012	5 Pt Unicore + 5 Pd Unicore
22	5600	52000	230	900	94,0	0,087	0,037	5 Pt Unicore + 5 Pd Unicore
23	6000	57000	246	899	94,0	0,093	0,049	5 Pt Unicore + 5 Pd Unicore
24	6200	58000	244	892	94,1	0,036	0,022	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
25	6000	56000	245	890	94,0	0,068	0,035	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
26	5200	51000	244	890	94,2	0,044	0,022	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
середнє	**5600**	**52667**	**240**	**895**	**94,1**	**0,06**	**0,03**	
27	4900	45500	286	883	92,0	0,02	0,011	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
28	4800	44000	281	884	92,1	0,054	0,023	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
29	4700	44000	283	882	92,0	0,043	0,02	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
30	4600	43000	284	886	92,7	0,043	0,015	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
31	4600	43000	284	885	92,4	0,047	0,016	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
32	4600	43500	285	886	92,8	0,058	0,019	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
33	4500	41500	283	880	92,5	0,047	0,008	5 Pt Unicore + 6 Pd Unocore
34	4400	41000	282	885	92,4	0,07	0,023	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
35	4600	43000	284	882	92,3	0,05	0,039	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
36	4800	46000	289	883	92,1	0,075	0,035	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
37	5100	48000	286	882	93,5	0,062	0,031	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
38	4300	41000	290	880	94,0	0,047	0,016	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
середнє	**4658**	**43625**	**285**	**883**	**92,6**	**0,051**	**0,021**	

Продовження таблиці 4.9

1	2	3	4	5	6	7	8	9
39	4700	44000	284	880	93,7	0,069	0,031	14 Pt Дж. Матті + 6 Pd Unicore
40	5000	46000	291	881	94,0	0,047	0,023	14 Pt Дж. Матті + 6 Pd Unicore
41	4700	44500	294	880	94,2	0,035	0,008	14 Pt Дж. Матті + 2 Pd Дж. Матті
42	4800	44000	285	880	93,9	0,089	0,039	14 Pt Дж. Матті + 2 Pd Дж. Матті
43	4800	45000	294	881	92,4	0,07	0,031	14 Pt Дж. Матті + 2 Pd Дж. Матті
44	4800	46000	294	880	92,8	0,097	0,031	14 Pt Дж. Матті + 2 Pd Дж. Матті
середнє	**4800**	**44917**	**290**	**880**	**93,5**	**0,068**	**0,027**	
45	5600	54000	242	900	93,0	0,075	0,04	12 Pt ЕЗОЦМ + 5 Pd ЕЗОЦМ
46	5700	54000	235	900	92,8	0,099	0,037	12 Pt ЕЗОЦМ + 5 Pd ЕЗОЦМ
47	5800	54000	239	901	93,5	0,075	0,039	12 Pt ЕЗОЦМ + 5 Pd ЕЗОЦМ
48	5600	53000	230	899	93,5	0,075	0,031	12 Pt ЕЗОЦМ + 5 Pd ЕЗОЦМ
49	5850	56000	237	901	93,5	0,075	0,035	12 Pt ЕЗОЦМ + 5 Pd ЕЗОЦМ
50	5200	49000	236	900	93,5	0,053	0,02	12 Pt ЕЗОЦМ + 5 Pd ЕЗОЦМ
середнє	**5625**	**53333**	**237**	**900**	**93,3**	**0,075**	**0,034**	
51	6300	53800	249	897	94,1	0,037	0,015	12 Pt ЕЗОЦМ + 5 Pd ЕЗОЦМ
середнє	**6300**	**53800**	**249**	**897**	**94,1**	**0,037**	**0,015**	
52	6300	54500	245	894	93,8	0,068	0,037	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
53	6800	59400	244	898	93,7	0,05	0,031	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
54	6339	56270	239	898	93,8	0,065	0,022	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
55	6500	59800	241	898	93,6	0,035	0,022	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
56	6200	57000	239	904	90,0	0,035	0,02	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
середнє	**6428**	**57394**	**242**	**898**	**93,0**	**0,051**	**0,026**	
57	6200	52500	257	898	93,7	0,027	0,008	14 Pt Дж. Матті + 4 Pd Дж. Матті
58	5700	48000	255	897	93,5	0,027	0,008	14 Pt Дж. Матті + 4 Pd Дж. Матті

Продовження таблиці 4.9

1	2	3	4	5	6	7	8	9
59	5750	49000	255	899	93,7	0,042	0,008	14 Pt Дж. Матті + 4 Pd Дж. Матті
60	5700	49000	256	896	93,6	0,039	0,008	14 Pt Дж. Матті + 4 Pd Дж. Матті
61	5900	50000	255	900	93,5	0,039	0,008	14 Pt Дж. Матті + 4 Pd Дж. Матті
62	5900	50000	256	900	93,6	0,039	0,008	14 Pt Дж. Матті + 4 Pd Дж. Матті
63	6200	52000	255	900	93,5	0,047	0,008	14 Pt Дж. Матті + 4 Pd Дж. Матті
64	5865	50500	254	900	93,5	0,047	0,008	14 Pt Дж. Матті + 4 Pd Дж. Матті
65	4700	45500	254	902	93,2	0,047	0,008	14 Pt Дж. Матті + 4 Pd Дж. Матті
середнє	**5768**	**49611**	**255**	**899**	**93,5**	**0,039**	**0,008**	
66	6900	60830	236	891	92,7	0,075	0,035	12 Pt ЕЗОЦМ + 5 Pd ЕЗОЦМ
67	6950	61200	237	892	92,8	0,075	0,042	12 Pt ЕЗОЦМ + 5 Pd ЕЗОЦМ
68	7000	61700	238	891	92,8	0,079	0,04	12 Pt ЕЗОЦМ + 5 Pd ЕЗОЦМ
69	7000	61950	238	892	92,7	0,079	0,053	12 Pt ЕЗОЦМ + 5 Pd ЕЗОЦМ
70	7030	61800	240	893	92,6	0,079	0,043	12 Pt ЕЗОЦМ + 5 Pd ЕЗОЦМ
71	6900	61000	235	892	92,8	0,092	0,051	12 Pt ЕЗОЦМ + 5 Pd ЕЗОЦМ
72	6950	61000	241	891	92,6	0,079	0,051	12 Pt ЕЗОЦМ + 5 Pd ЕЗОЦМ
73	6900	60600	238	892	92,8	0,077	0,046	12 Pt ЕЗОЦМ + 5 Pd ЕЗОЦМ
середнє	**6954**	**61260**	**238**	**892**	**92,7**	**0,079**	**0,045**	
74	6850	59260	245	891	93,5	0,031	0,033	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
75	6540	56170	246	896	93,6	0,035	0,019	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
76	6200	53000	250	892	93,7	0,056	0,025	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
77	6450	54500	247	899	94,0	0,031	0,022	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
середнє	**6510**	**55733**	**247**	**895**	**93,7**	**0,038**	**0,025**	

Таблиця 4.10

Балансові випробування агрегату № 3

№	Навантаження, $м^3$/год.		Співвідношення аміак/повітря	Температура в окиснювачі, °С	H_2O на вході в колону, $м^3$/год.	HNO_3, кг/год., ρ=1362 кг/$м^3$, агрегат	HNO_3, кг/год., ρ=1362 кг/$м^3$, розрахунок	Ступінь конверсії аміаку, %	кг N_2O/ т HNO_3, стадія окиснення аміаку
	аміак	повітря							
1	5019,8	45227,9	9,96	349,7	4,4	21939	21939,0	93,5	5,33
2	5101,0	46197,7	9,91	350,2	4,4	22533	22532,4	94,5	5,27
3	5146,0	46492,2	9,93	350,4	4,4	22185	22182,4	92,2	5,33
4	5983,0	54330,6	9,90	358,6	5,6	26112	26113,0	93,6	6,25
5	5582,0	50245,1	9,97	353,8	5,0	24669	24670,6	94,6	5,46
6	5929,1	53666,0	9,93	358,0	5,0	25492	25492,4	92,3	6,73
7	5860,8	53013,7	9,94	357,7	5,0	24932	24932,0	91,5	7,55

Кількість оксиду динітрогену, що утворився, визначали з урахуванням методології АМ0034 в реакторі окиснення аміаку. Підвищений питомий вміст оксиду динітрогену пов'язаний з недостатнім ступенем перетворення аміаку в оксид нітрогену (92–93%), замість 93,5–94,2%.

Проведений аналіз теплового режиму роботи реактора окиснення аміаку наведений в табл. 4.11.

Таблиця 4.11

Тепловий режим на каталізаторних сітках (C_{NH_3}=9,9–10,2% об.)

Номер термопари	Температура, °С						
1	891,2	889,9	890,4	891,1	892,0	891,7	891,5
2	892,8	892,0	892,0	892,9	893,1	892,9	892,9
3	880,0	879,0	879,4	880,6	880,4	879,0	880,1

Аналіз даних розподілу температур газового потоку по перетину реактора, показує на просторову неоднорідність концентрації аміаку, як наслідок — флуктуація температур по перетину сіток і підвищення швидкості утворення оксиду динітрогену.

Рентгенофазним і рентгенофлуоресцентним методом було досліджено склад пилу, відібраного на фільтрах грубого і тонкого очищення повітря та на фільтрі АПС (табл. 4.12).

Таблиця 4.12

Усереднений склад пилу в АПС

№	Компонент	Вміст, % мас.		
		Повітря		Фільтр АПС
		Фільтр грубої очистки	Фільтр тонкої очистки	
1	SiO_2	84,1	87,9	36,7
2	Fe_3O_4	10,8	7,4	32,8
3	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	2,9	3,1	–
4	$MgCO_3$	1,0	–	–
5	TiO_2	1,0	–	–
6	CuO	–	< 0,5	27,6
7	AlNiZr	< 0,1	< 0,1	–
8	PbO	–	–	2,4
9	SrO	< 0,1	–	–
10	ZnO	–	< 1	–
11	NiO	–	-	< 0,5

Проведені промислові випробування і розроблена методика діагностики утворення оксиду динітрогену в технології нітратної кислоти дозволили видати рекомендації щодо зменшення ступеня окиснення аміаку в N_2O.

Таким чином, лабораторні дослідження і промислові випробування реактора окиснення аміаку показали, що для підтримки високого виходу NO при веденні процесу під тиском і забезпечення мінімальних втрат NH_3 у вигляді N_2O необхідно підтримувати лінійні швидкості газового потоку 2–4 м/с, підвищені температури каталізу 890–920°С та час контакту $1{,}3\cdot10^{-4}\div1{,}7\cdot10^{-4}$ с.

При цьому навантаження по аміаку має становити не більше 5500 $м^3$/год., концентрація NH_3 в аміачно-повітряній суміші 10,2–10,7% об., температура підігріву аміачно-повітряної суміші 190–220°С, кількість каталізаторних сіток — не менше 13 штук. Встановлена доцільність застосування платиноїдних сіток з підвищеним вмістом паладію і зниженим родію. Для вирівнювання концентрації NH_3 і швидкості газового потоку по перетину реактора необхідно в ньому встановити розподільник і детурбулізатор аміачно-повітряної суміші, яку необхідно очистити від різних домішок на нових фільтруючих матеріалах. Показано, що застосування двоступеневої каталітичної системи, яка складається з платиноїдних сіток та оксидного каталізатора, дозволить скоротити вихід оксиду динітрогену на 20–30% (*Близнюк, Савенков & Ратушная*, 2008), (*Близнюк*, 2009), (*Близнюк, Савенков, Яковишин & ін*., 2010).

Розділ 5.

ТЕХНОЛОГІЧНІ СХЕМИ ОТРИМАННЯ ОКСИДІВ НІТРОГЕНУ ТА ПРОДУКТІВ НА ЇХ ОСНОВІ

5.1. Розробка технологічної схеми отримання оксиду динітрогену методом селективного окиснення аміаку в реакторі з турбулентним псевдозрідженим шаром каталізатора

Розробка нових каталітичних процесів органічного синтезу, таких як газофазна технологія прямого окиснення бензолу у фенол і метану в метанол оксидом динітрогену, потребує вирішення важливих завдань з вибору оптимального технологічного варіанту схеми виробництва N_2O, що відповідала б вимогам технічних умов. Створення виробництва оксиду динітрогену можливе на діючих агрегатах отримання нітратної кислоти. Розвиток теоретичних основ каталітичних процесів, комплексні дослідження процесу окиснення аміаку до N_2O, створення нових селективних каталізаторів та їх технологій приготування дозволяє використовувати запропоновану технологію на всіх підприємствах, що виробляють неконцентровану нітратну кислоту (*Близнюк*, 2009).

Вихідними даними для розробки технологічного процесу отримання оксиду динітрогену в рідкому або газоподібному стані стали результати досліджень по створенню ефективного оксидного каталізатора і вивченню технологічних параметрів, що впливають на його активність та селективність з метою вибору оптимальних умов проведення процесу окиснення аміаку технічним киснем або повітрям. При розробці технологічної схеми запропоновані нові технічні рішення, що передбачають використання високоселективних оксидних каталізаторів окиснення аміаку киснем в оксид динітрогену. Запропоновані каталізатори складу $MnO_2|BiO_3|\alpha\text{-}Al_2O_3$ активні в області температур 315–370°С та забезпечують селективність за цільовим продуктом — N_2O — до 90%, а Mn–Ni–Bi–Li–O каталізатор характеризується високою селективністю по N_2O, рівною 92,5–93,5%, та низькою селективністю по NO, рівною не більше 0,2% при температурі 330–340°С. Наявність промотуючих добавок сприяє диспергуванню частинок, зниженню їх агрегації при термічній обробці каталізатора, збільшенню концентрації активних центрів і кількості активного оксигену та його рухливості. Модифікування

каталізаторів шляхом введення промотуючих добавок (що утворюють з основним компонентом нові хімічні сполуки або тверді розчини), які підвищують активність і селективність за рахунок наближення енергії зв'язку оксигену з поверхнею до оптимального значення.

Для процесів органічного синтезу необхідне використання концентрованого оксиду динітрогену, що передбачає високі початкові концентрації аміаку і кисню на вході в реактор синтезу N_2O. При окисненні аміаку утворюються оксиди нітрогену (I) та (II), вода та азот. З ростом концентрації NH_3 збільшується швидкість його окиснення. При цьому швидкість утворення оксидів нітрогену збільшується повільніше, ніж швидкість утворення N_2, тобто селективність по N_2O та NO знижується. Однак, з огляду на ту обставину, що енергії активації утворення оксидів нітрогену перевищують енергію активації утворення азоту, при збільшенні температури буде спостерігатися підвищення селективності по N_2O.

Збільшення концентрації кисню також підвищує швидкість окиснення аміаку і при цьому ростуть швидкості утворення азоту і оксиду динітрогену, а швидкість утворення монооксиду нітрогену знижується, тобто селективність по N_2O збільшується. Оскільки швидкість утворення N_2O зростає повільніше, ніж швидкість утворення N_2, то відбувається зниження селективності по N_2O.

При підвищенні концентрації води загальна швидкість окиснення аміаку знижується. При цьому швидкість утворення оксиду динітрогену зменшується повільніше, ніж швидкість утворення азоту, тобто з ростом концентрації води селективність по N_2O збільшується. Таким чином, з ростом конверсії аміаку його концентрація знижується, а концентрація води підвищується, що призводить до збільшення селективності по оксиду динітрогену.

Реакції окиснення аміаку на оксидних каталізаторах високоекзотермічні. Адіабатичний розігрів реакційної суміші становить близько 80°С на кожен відсоток перетвореного аміаку. З огляду на цю обставину, для реалізації великотоннажного процесу окиснення аміаку в оксид динітрогену найкраще використовувати реактор з киплячим шаром каталізатора. Перспективним способом здійснення каталітичного процесу в киплячому шарі є реалізація турбулентного режиму псевдозрідження в реакторі, який характеризується відсутністю бульбашок в шарі. Газові порожнини в турбулентному киплячому шарі нестабільні і перебувають в стані хаотичних злиттів та руйнувань. Високі значення коефіцієнтів міжфазного обміну і тепловіддачі до охолоджуючих поверхонь в поєднанні зі значною теплопровідністю турбулентного киплячого шару забезпечують високу продуктивність одиниці об'єму реактора та ізотермічність при проведенні каталітичної реакції, яка супроводжується значним тепловим ефектом.

Для процесу селективного окиснення аміаку на оксидних каталізаторах була запропонована кінетична модель, яка враховує утворення N_2O і N_2.

При задовільному описі експериментальних даних за швидкостями утворення N_2O і N_2 дана модель забезпечувала досить велике відхилення між розрахунковою і дослідною селективностями по оксиду динітрогену, яка збільшується з ростом температури. Для поліпшення опису селективності процесу по N_2O було використано рівняння швидкості утворення азоту для опису сумарної швидкості утворення побічних продуктів N_2 та NO.

Отримані експериментальні дані та їх зіставлення з розрахунковими дозволили виявити такі основні кінетичні закономірності процесу окиснення аміаку в оксид динітрогену (*Близнюк*, 2009):

- збільшення концентрації H_2O в газовій фазі знижує загальну швидкість окиснення NH_3 і збільшує селективність процесу по N_2O;
- в діапазоні температур 315–370°С максимальна селективність по N_2O досягається в умовах надлишку кисню в реакційній суміші по відношенню до стехіометричної;
- селективність по N_2O слабо залежить від загального тиску в діапазоні 0,2–0,6 МПа;
- кращий інтервал температур, в якому досягається максимальна селективність по N_2O, знаходиться в діапазоні температур 340–370°С.

На підставі аналізу кінетичних закономірностей процесу окиснення аміаку в оксид динітрогену, експериментальні умови проведення синтезу N_2O, що забезпечують його максимальну селективність, були сформульовані таким чином:

- мольне співвідношення $NH_3{:}O_2$ в реакційній суміші має бути менше одиниці;
- вміст залишкового кисню в N_2O має задовольняти співвідношенню $N_2O{:}O_2 > 100$ моль;
- для забезпечення умови $NH_3{:}O_2 < 1$ в киплячому шарі слід застосувати постадійне введення NH_3 в шар;
- об'ємна концентрація води в газовій фазі має становити більше 30%;
- температурний діапазон реакції 340–370°С.

Отримані дані з кінетики окиснення аміаку та гідродинаміки турбулентного киплячого шару дозволили виконати математичне моделювання та оптимізацію робочих режимів промислового реактора синтезу оксиду динітрогену. Для опису турбулентного киплячого шару була застосована двофазна одномірна математична модель, що враховує:

- наявність щільної та розрідженої фаз та обміну газом між ними;
- наявність аксіальної дисперсії газу в обох фазах шару;
- протікання реакції як в щільній, так і розрідженій фазі внаслідок запиленості розрідженій фази.

При збільшенні тиску від 0,2 до 0,6 МПа і постійній температурі киплячого шару каталізатора підвищення виходу оксиду динітрогену обумов-

лено тільки збільшенням конверсії аміаку. Підвищення температури киплячого шару каталізатора при постійному тиску збільшує вихід N_2O внаслідок зростання конверсії NH_3 і селективності по оксиду динітрогену. За результатами розрахунку оптимальними робочими умовами, що забезпечують максимальний вихід N_2O на рівні 84–85%, можна вважати температуру 355–360°С та тиск 0,4–0,6 МПа, при цьому ступінь конверсії аміаку становить 99,7%.

Присутність кисневої зони киплячого шару каталізатора вільної від аміаку (автозони), і розподілене введення аміаку в шар забезпечує сприятливе співвідношення $NH_3:O_2 < 1$ в нижній частині шару. Створення кисневої автозони в реакторі підвищує вихід оксиду динітрогену до 87,5% внаслідок збільшення селективності процесу. За результатами моделювання застосування розподіленого в двох точках по висоті введення аміаку в киплячий шар каталізатора призводить до збільшення виходу оксиду динітрогену до 88,5% внаслідок зростання селективності по N_2O. Зниження виходу оксиду динітрогену, обумовлене зменшенням конверсії аміаку, спостерігається тільки при максимальній висоті другої точки введення NH_3 на рівні 7 м, і максимальній його частці, яка дорівнює 35% у другій точці. Помірний вплив розподіленого введення аміаку на селективність і вихід оксиду динітрогену обумовлені тим, що при обраних робочих умовах міжфазовий обмін лімітує загальну швидкість конверсії аміаку. У цих умовах концентрація води, яка є продуктом реакції окиснення аміаку, в щільній фазі киплячого шару каталізатора велика. Отже, забезпечується по всій висоті киплячого шару каталізатора співвідношення $NH_3:O_2 < 1$ внаслідок наявності кисневої автозони незалежно від положення другої точки введення аміаку та його частки.

При постійній величині коефіцієнта аксіальної дисперсії газу (D_z) зміна коефіцієнта міжфазового обміну (β) в межах 0,3–0,8 $с^{-1}$ практично не впливає на вихід оксиду динітрогену внаслідок високої конверсії аміаку при заданих робочих умовах. Значне падіння конверсії аміаку і виходу оксиду динітрогену спостерігається тільки при коефіцієнті міжфазового обміну, рівного менш 0,2 $с^{-1}$, що відповідає значенням β у вільнокиплячому шарі каталізатора. Зміна коефіцієнта зворотного перемішування (D_z) в діапазоні 0,1–2,5 $м^2/с$ при будь-яких значеннях коефіцієнта міжфазового обміну впливає на вихід оксиду динітрогену зовсім незначно. На підставі проведеного математичного моделювання сформульовані оптимальні робочі умови проведення процесу, що забезпечують максимальний вихід оксиду динітрогену на рівні 87,5–88,5%.

До оксиду динітрогену, який використовуються для процесів селективного окиснення вуглеводнів, застосовуються такі вимоги:

– висока концентрація цільового компонента 90–92% N_2O;

– мольне співвідношення $N_2O:O_2 > 100$;
– вміст $NO_x < 25$ ppm;
– вміст $NH_3 < 5$ ppm.

Для проведення випробувань процесу одержання оксиду динітрогену, що задовольняє сформульованим вимогам, була створена пілотна установка продуктивністю 8 тон N_2O в рік, принципова схема якої представлена на рис. 5.1.

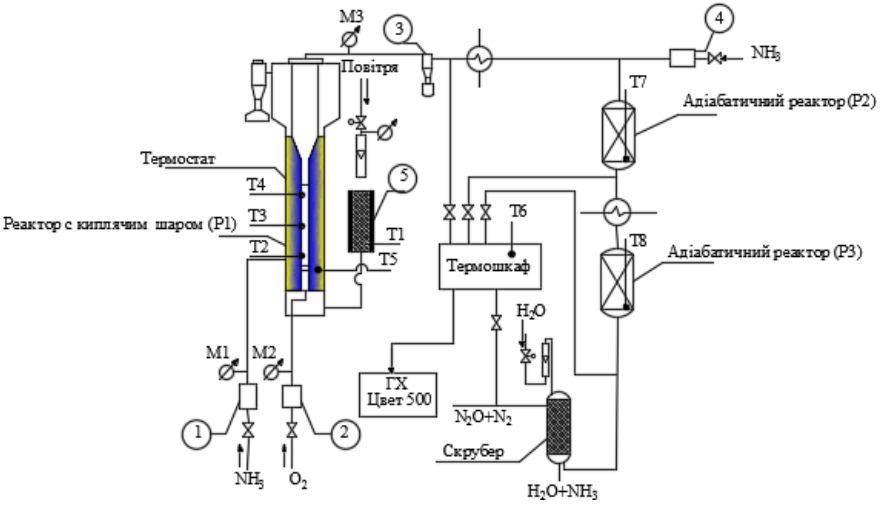


Рис. 5.1. Принципова схема пілотної установки синтезу оксиду динітрогену:
1, 2, 4 – контролери масової витрати реагентів та продуктів реакції;
3 – пастка каталізаторного пилу; M1-M3 – манометри; T1-T8 – термопари;
P1 – реактор окиснення аміаку в N_2O в киплячому шарі; P2 – реактор перетворення залишкових NH_3 та O_2 в N_2O в нерухомому адіабатичному шарі $MnO_2|Bi_2O_3|Al_2O_3$-каталізатора; P3 – реактор селективного каталітичного відновлення NO в нерухомому адіабатичному шарі $V_2O_5|Al_2O_3$-каталізатора

В ході пілотних випробувань встановлено, що при збільшенні мольного співвідношення $NH_3:O_2$ у вхідній реакційній суміші від 0,85 до 1,0 селективність по N_2O в реакторі з киплячим шаром знижується від 85,5 до 83,5% при конверсії аміаку, яка дорівнює більше 99%, а об'ємна концентрація непрореагованого кисню на виході з реактора киплячого шару (***P*1**) зменшується від 6,5 до 1,0%. Подальше збільшення співвідношення $NH_3:O_2$ в реакційній суміші призводить до значного падіння селективності по N_2O, причому інтенсивність зниження наростає з підвищенням температури. Так, наприклад, при мольному співвідношенні $NH_3:O_2 = 1{,}05$ та температурі

350°С селективність по N_2O досягає 81,0%, а при температурі 370°С — 79%. Представляється оптимальним здійснення процесу окиснення аміаку при мольному співвідношенні $NH_3:O_2$ = 1,00–1,02 у вхідній реакційній суміші, що забезпечить протікання реакції в киплячому шарі каталізатора з селективністю по N_2O не нижче 83% аж до температури 370°С. При цьому надлишковий по відношенню до стехіометричного мольний вміст кисню на виході буде перебувати в межах 1,2–1,5%, що дозволить в подальшому провести його одностадійну конверсію з аміаком в оксид динітрогену в адіабатичному реакторі ***P*2** з нерухомим шаром Mn–Bi каталізатора.

Підвищення температури від 330 до 370°С при інших постійних умовах призводить до зростання конверсії аміаку від 95 до 98%, але селективність по N_2O змінюється несуттєво і знаходиться в межах 83,5–84,5%.

Дослідження впливу стадії селективного каталітичного відновлення NO на вихід N_2O було виконано при подачі газової суміші з виходу реактора ***P*1** з киплячим шаром на вхід адіабатичного реактора ***P*3**, завантаженого алюмованадієвим каталізатором АВК-10. Об'ємна концентрація монооксиду нітрогену на вході в реактор ***P*3** перевищувала 0,2%, температура на вході в шар каталізатора становила близько 310°С. В ході випробування було встановлено, що стадія селективного каталітичного відновлення NO не знижує вихід оксиду динітрогену, а об'ємна концентрація монооксиду нітрогену в продукційному газі знижується до 3–25 ppm в залежності від часу контакту.

На підставі всієї сукупності результатів досліджень була розроблена принципова технологічна схема отримання оксиду динітрогену в складі виробництва неконцентрованої нітратної кислоти, яка представлена на рис. 5.2. Попередньо очищений від механічних домішок технічний кисень або повітря під тиском 0,4–0,6 МПа подають в нижню частину реактора **1** з киплячим шаром каталізатора. У середню частину реактора **1** вводять попередньо очищений від механічних домішок газоподібний аміак під тиском 0,4–0,6 МПа. Аміачно-киснева (або аміачно-повітряна) суміш спалюється на Mn–Ni–Bi–Li–O селективному псевдозрідженому каталізаторі при температурі 325–335°С, де ступінь конверсії в оксид динітрогену становить 92–93%. В сорочку реактора **1** подають теплоносій для підігріву суміші під час пуску установки або відведення тепла реакції при робочому режимі.

Реакційна суміш, яка містить N_2O, H_2O, N_2, NH_3 та O_2, з реактора **1** надходить через теплообмінник **2** в реактор **3** з нерухомим адіабатичним шаром оксидного каталізатора Mn–Ni–Bi–Li–O, де відбувається перетворення залишкового аміаку та кисню в оксид динітрогену (*Близнюк*, 2009).

Загальний ступінь конверсії аміаку до оксиду динітрогену становить 99,5%. Суміш, що виходить з адіабатичного реактора **3**, містить 0,3–0,5% оксидів нітрогену (II) та (IV), подається через теплообмінник **4** в реактор **5** селективного каталітичного відновлення NO_x аміаком в нерухомому адіабатичному шарі Fe–Cr–Co–Mg–O каталізатора. Очищений від оксидів нітро-

гену (II) та (IV) газ, що містить NH_3, подають в абсорбційну колону **6**, зрошувану водою. З нижньої частини абсорбційної колони **6** виводять аміачну воду, яку направляють в збірник **9**, а потім насосом **8** поставляють споживачеві в якості рідкого нітратного добрива.

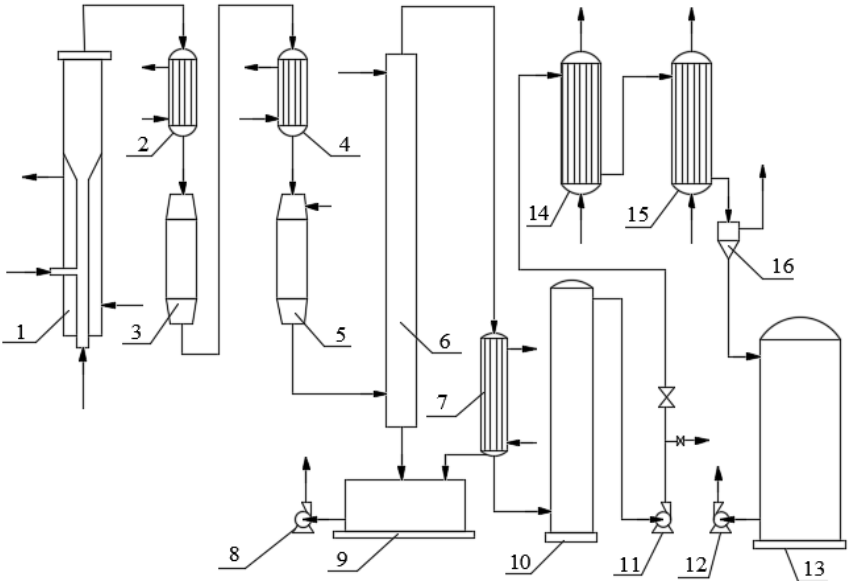


Рис. 5.2. Принципова технологічна схема отримання оксиду динітрогену в складі виробництва неконцентрованої нітратної кислоти:
1 – реактор окиснення NH_3 в N_2O в киплячому шарі; *2, 4* – теплообмінник; *3, 5* – адіабатичний реактор; *6* – абсорбційна колона; *7, 14, 15* – холодильник-конденсатор; *8, 12* – насос; *9* – збірник аміачної води; *10* – ємність зберігання газоподібного N_2O; *11* – компресор; *13* – збірник рідкого N_2O; *16* – сепаратор

З верхньої частини абсорбційної колони **6** газ з температурою 90°С надходить в холодильник-конденсатор **7**, де охолоджується до 35°С. Сконденсовану пару води з холодильника-конденсатора **7** відводять до збірника аміачної води **9**, а очищений газ подають у ємність зберігання газоподібного оксиду динітрогену **10**, з якої його направляють в компресор **11.** Стислий до 6–7 МПа оксид динітрогену з компресора **11** подають на заправну станцію і далі споживачеві, або направляють послідовно в холодильники-конденсатори **14** і **15**, де відбувається глибоке очищення від домішок NO_x та H_2O. Рідкий оксид динітрогену з холодильника-конденсатора **15** подають в сепаратор **16**, в якому видаляють інертні гази, а потім направляють в збір-

ник готового продукту **13**. Насосом **12** рідкий оксид динітрогену зі збірника **13** відвантажують споживачеві.

5.2. Розробка технологічної схеми отримання оксиду динітрогену термічним розкладанням аміачної селітри в диспергованому потоці

Процес термічного розкладання аміачної селітри вивчається давно і всебічно. Більшість досліджень присвячені визначенню механізму термічного розпаду NH_4NO_3, і їх метою є забезпечення вибухобезпечних умов процесів синтезу, гранулювання, транспортування і зберігання нітрату амонію, а також деякі спеціальні питання. Досить добре вивчені різні способи отримання оксиду динітрогену: каталітичний, плазмохімічний, розкладанням плаву аміачної селітри. Серед основних технологічних процесів виробництва медичного оксиду динітрогену велике поширення одержав саме спосіб термічного розкладання плаву NH_4NO_3, який можна охарактеризувати як енерго- та ресурсномісткий процес. Виходячи з цілей застосування, діють вкрай суворі вимоги, що пред'являються до якості медичного оксиду динітрогену, це обумовлює багатостадійне та енергоємне очищення сирого газового продукту.

Оскільки процес розкладання аміачної селітри для виробництва медичного оксиду динітрогену здійснюється в шарі розплаву при температурі 270°С, через недосконаліть апаратурного оформлення виникають місцеві перегрівання плаву. При цьому основна реакція отримання оксиду динітрогену супроводжується низкою побічних реакцій з утворенням NO, NO_2, N_2 та O_2. У той же час при недостатньому прогріві поверхні плаву і великому вільному об’ємі над плавом, який необхідний для забезпечення вибухобезпеки процесу, з поверхні плаву сублімується нітрат амонію з подальшою його дисоціацією на аміак і нітратну кислоту. Тому основними вимогами при створенні процесу термічного розкладання аміачної селітри є забезпечення ізотермічності та зменшення часу перебування газоподібних продуктів в високотемпературній зоні реакційного об’єму. Оптимальний температурний діапазон процесу розкладання нітрату амонію з максимальним виходом оксиду динітрогену становить 265–278°С. При температурі нижче 265°С та вище 278°С збільшується швидкість побічних реакцій, значно зростає вихід молекулярного азоту, оксидів нітрогену (II, IV) та нітратної кислоти і, отже, зменшується вихід оксиду динітрогену. При температурі 180°С йде, головним чином, ендотермічна дисоціація NH_4NO_3 з утворенням NH_3 та HNO_3. Більшість авторів, які вивчали терморозпад аміачної селітри, розглядали екзотермічні процеси і не враховували процес ендотермічної дисоціації, що спливає паралельно. Дослідження кінетики термічного розкладання

сухого хімічно чистого нітрату амонію проводилися манометричним, дериватографічним, термогравіметричним й іншими методами. Терморозпад NH_4NO_3 описували кінетичним рівнянням нульового порядку. Встановлено, що вода й аміак інгібують реакцію, а нітратна кислота та іони хлору каталізують утворення побічних продуктів. Наявність в розплаві навіть невеликих домішок хлоридів, карбонатів, нітратної кислоти, заліза, органічних речовин негативно впливають на хід цільової реакції розкладання аміачної селітри з утворенням оксиду динітрогену.

Дослідження залежності часу розкладання у вільному об'ємі крапель 90%-вого плаву NH_4NO_3 від розміру 5, 2 та 1 мл показало, що час розкладання краплі на два порядки менший характерного часу реакції і при постійній температурі час розкладання практично пропорційний її розміру. Це вказує на випарний режим термічного розкладання краплі плаву NH_4NO_3 у вільний об'єм. Було проведено дві серії експериментів, результати яких представлені в табл. 5.1.

Таблиця 5.1

Результати експериментів по розкладанню 90%-вого плаву NH_4NO_3 в об'єм, насичений продуктами розкладання

T, °C	*pH* плаву	*V*, мл	Швидкість розкладання, мл/хв.	Склад газу, % об.						Склад конденсату, %	
				O_2	N_2	CO	CO_2	N_2O	NO	NH_4NO_3	HNO_3
Розкладання в об'ємі											
280–285	6	30	0,166	0,04	6,53	–	0,17	93,15	0,14	1,5	3,8
280–285	6	22,7	0,162	0,08	3,67	–	0,11	96,06	0,08	4,87	1,5
270–275	6	24	0,133	0,3	2,78	–	0,05	96,86	0,01	5,35	1,12
270–275	6	13	0,130	0,42	2,98	–	0,02	96,59	0,02	3,8	0,06
270–273	6	13,5	0,129	0,19	2,72	–	0,02	96,99	0,08	5,7	1,45
270–275	6	9,3	0,133	0,16	9,76	–	0,03	89,74	0,31	7,6	1,34
Розкладання краплі											
275	6	0,2	–	0,05	7,4	0,06	0,44	91,36	0,68	6,6	3,7
264	5	0,2	0,01	0,22	3,1	0,04	–	96,95	–	–	–
262	5	0,2	0,012	1,4	11,2	0,3	–	87,1	–	–	–
264	6	0,2	0,01	1,2	13,7	-	–	84,14	0,96	–	–
264	7	0,2	0,01	2,45	13,7	0,12	–	83,7	0,028	–	–
268	7	0,02	0,013	0,63	11,4	0,11	–	87,92	0,025	–	–

Перша серія експериментів полягала у визначенні часу і складу продуктів розкладання 90%-вого промислового плаву аміачної селітри в об'єм. Аналіз отриманих експериментальних даних дозволяє зробити такі висновки:

- швидкість розкладання не залежить від кількості плаву, що розкладається, і при збільшенні температури на 10°С зростає на 20%, що свідчить про процес масопередачі — випаровування або сублімації селітри;
- зменшення об'єму плаву, що розкладається і, отже, збільшення частки вільного об'єму в реакторі призводить до підвищення концентрації NH_4NO_3 в збірнику конденсату та збільшення вмісту азоту в продуктах розкладання.

Друга серія експериментів зводилася до розкладання крапель 90%-вого промислового плаву аміачної селітри в об'єм, насичений продуктами розкладання. Показано, що швидкість розкладання крапель збільшується на два порядки і узгоджується з літературними даними з кінетики розпаду NH_4NO_3. Швидкість випаровування незначна і вплив її на загальну швидкість процесу знижується. Зниження значення *pH* плаву призводить до підвищення виходу оксиду динітрогену. Швидкість утворення продукту менше швидкості реакції розкладання NH_4NO_3, що підтверджує негативний вплив проведення процесу в шарі плаву. Одним із можливих шляхів удосконалення процесу є розкладання аміачної селітри в краплинному режимі в диспергованому потоці.

Аналіз процесу розкладання конденсованої речовини був проведений методом математичного експерименту, що дозволило виявити окремі складові процесу та їх вплив на процес в цілому і, зокрема, у розкладанні плаву аміачної селітри.

В межах прикордонного шару розглянуто розкладання конденсованого компонента на два газоподібних продукти в ізотермічному та неізотермічному прикордонному шарі, в присутності інерта, при випаровуванні конденсованого компонента. Для процесу на краплині розплаву розглянута динаміка її розкладання в часі, динаміка розігріву поверхні і прогріву об'єму краплі. Розглянута також динаміка зміни температури і перетворення краплі при її русі (падінні) в реакторі.

У цьому процесі склад газу в об'ємі формується тільки з продуктів реакції, і співвідношення концентрацій продуктів буде відповідати їх стехіометричному співвідношенню в реакції розкладання. При цих умовах відсутній градієнт концентрацій, і продукти реакції відводяться від поверхні тільки з гідродинамічним потоком, що виникає внаслідок переходу конденсованої речовини в газоподібні продукти. Тепло від поверхні відводиться як за рахунок теплопровідності газового середовища в прикордонному шарі, так і потоком тепла з продуктами реакції, що утворилися. Термодифузійні ефек-

ти в цьому процесі несуттєві. Температурні градієнти незначні і їх можна не враховувати в розрахунках при діаметрі крапель 1 мм та менше. Це дозволило обґрунтувати просту розрахункову модель процесу, використану для визначення основних конструктивних та режимних параметрів розроблюваного процесу.

Розкладання селітри протікає у всьому об'ємі, хоча продукти виділяються з поверхні плаву. Тому динаміка розкладання крапель не залежить від їх розміру як в процесах саморозпаду. При вільному падінні краплі потрібна більша висота падіння для її прогріву, ніж допустима у існуючій конструкції промислового реактора. Ці результати лягли в основу обґрунтування конструкції реактора розкладання аміачної селітри у виробництві медичного оксиду динітрогену.

Конструкція реактора розкладання для безперервного отримання оксиду динітрогену показана на рис. 5.3. У реакторі розкладання виключена поява значних об'ємів плаву селітри за рахунок зменшення частки вільного газового об'єму та ізотермії в реакційній зоні. При цьому підвищується ступінь перетворення селітри і селективний вихід оксиду динітрогену. Плав селітри подається в диспергованому режимі через розпилювач. Для збільшення часу перебування в реакторі і додаткового диспергування встановлені перфоровані перетинки. Обраний матеріал реактора розкладання та перетинок — титан, який виключає каталізуючий вплив на побічні реакції. Сепаратор у верхній частині реактора розкладання дозволяє зменшити навантаження на систему первинної очистки газового продукту і знизити втрати аміачної селітри.

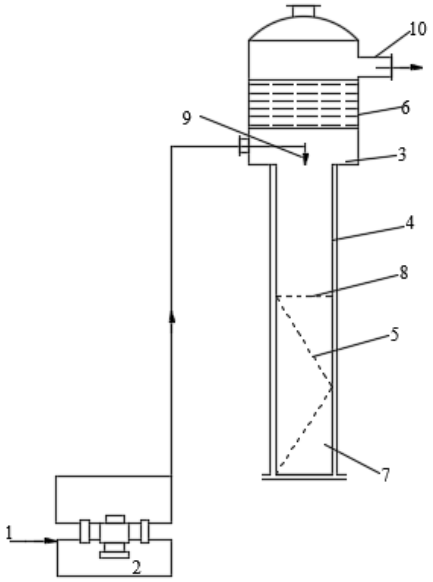


Рис. 5.3. Конструкція апарату розкладання:
1 – патрубок введення плаву; *2* – дозуючий насос; *3* – верхня частина реактора; *4* – середня частина реактора; *5, 8* – перфоровані перетинки; *6* – сепаратор; *7* – нижня частина реактора; *9* – диспергируючий пристрій; *10* – штуцер відведення продуктів

На основі теоретичних та

експериментальних досліджень розроблено технологію процесу отримання медичного оксиду динітрогену методом термічного розкладання аміачної селітри в диспергованому (краплинному) потоці. Принципова технологічна схема представлена на рис. 5.4.

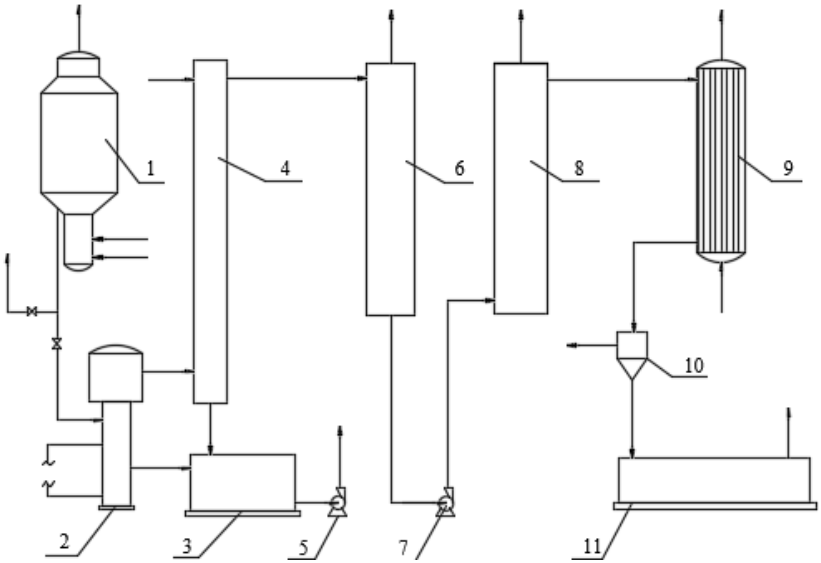


Рис. 5.4. Принципова технологічна схема отримання медичного оксиду динітрогену в складі виробництва аміачної селітри методом термічного розкладання нітрату амонію в диспергованому потоці:
1 – апарат ВТН; *2* – реактор розкладання аміачної селітри; *3* – збірник нітрату амонію; *4* – абсорбційна колона; *5* – насос; *6, 8* – адсорбер; *7* – компресор; *9* – холодильник-конденсатор; *10* – сепаратор; *11* – ємність для зберігання рідкого оксиду динітрогену

Попередньо підігріта соковою парою до температури 80°С нітратна кислота масовою концентрацією 58–60% надходить в реакційну зону апарату ВТН (використання тепла нейтралізації) **1**. Сюди ж подають газоподібний аміак, який попередньо підігрівають паровим конденсатом з випарного апарату до температури 130°С. Реагенти дозуються таким чином, щоб на виході з апарату ВТН розчин мав надлишок нітратної кислоти, що дорівнює 2–5 г/л, це необхідно для повноти поглинання аміаку в реакційній зоні. У сепараційній зоні апарату ВТН сокова пара відокремлюється від киплячого розчину і надходить на очистку в промивну зону апарату ВТН, що складається з 4 тарілок і бризковловлювача. На верхню тарілку подається конденсат сокової пари, на другу тарілку знизу — 20–25%-вий розчин аміачної се-

літри. На промивних тарілках очищають сокову пару від аміаку, бризок розчину нітрату амонію та пари нітратної кислоти.

На виході з апарата ВТН сокова пара містить 2–5 г/л NH_4NO_3 та 1–2 г/л HNO_3. Аміак у парі відсутній. Утворений в апараті ВТН 92–93%-вий розчин аміачної селітри розслабляється розчинами з промивної частини апарату і при масовій концентрації 89–91% подають одну частину у випарний апарат для отримання висококонцентрованого плаву NH_4NO_3, а іншу частину направляють в реактор розкладання нітрату амонію **2**. Розкладання аміачної селітри проводять при температурі 265–275°С, яку створюють шляхом електронагріву. З нижньої частини реактора **2** водний розчин нітрату амонію надходить до збірника **3**. З верхньої частини реактора **2** виводить газ, що містить N_2O, NO, NO_2, N_2, O_2 H_2O, і направляється в нижню частину абсорбційної колони **4**. На зрошення в верхню частину абсорбційної колони **4** подають конденсат сокової пари. У процесі абсорбції з газу переважно видаляють NO, NO_2 та H_2O, й охолоджують його до 60°С. Додаткове очищення газу проводять у адсорбері **6**, заповненого силікагелем. З нижньої частини абсорбційної колони **4** конденсат, що містить домішки нітратної кислоти, з температурою 95°С надходить до збірника **3**, з якого розбавлений водний розчин NH_4NO_3 насосом **5** направляють в донейтралізатор, що входить в схему виробництва аміачної селітри. Очищений від домішок води оксид динітрогену з адсорбера **6** надходить в компресор **7**, в якому газ стискають до 6,0 МПа. Стиснений газ пропускають через адсорбер **8**, заповнений цеолітом, і направляють в холодильник-конденсатор **9**, звідки газорідинна суміш оксиду динітрогену надходить в сепаратор **10**, де розділяється на рідку і газову фази. Газоподібний оксид динітрогену з сепаратора **10** подають на всмоктування компресора **7**, а рідкий оксид динітрогену направляють в ємність **11**. Рідкий оксид динітрогену з ємності **11** подають у вузол для наповнення балонів, які направляють споживачеві.

5.3. Розробка технологічної схеми відновлення оксиду динітрогену в складі діючого агрегату виробництва неконцентрованої нітратної кислоти

Основним промисловим способом отримання слабкої нітратної кислоти масовою концентрацією 56–58% є контактне окиснення аміаку киснем повітря з наступною абсорбцією оксиду нітрогену (IV) глибокознесоленою водою. Виробництво неконцентрованої нітратної кислоти складається з таких основних стадій:

- окиснення аміаку киснем повітря на платиновому або оксидному каталізаторі;

- поглинання оксиду нітрогену (IV) глибокознесоленою водою з утворенням нітратної кислоти;

- низькотемпературна каталітична очистка газів, що відходять з абсорбційної колони.

В процесі виробництва неконцентрованої нітратної кислоти на стадії каталітичного окиснення аміаку утворюється як побічний і небажаний продукт оксид динітрогену, який також утворюється і на стадії низькотемпературного каталітичного очищення викидних газів. При цьому спливають такі хімічні реакції:

$$4NH_3 + 4O_2 \rightarrow 2N_2O + 6H_2O, \quad (5.1)$$

$$2NH_3 + 8NO \rightarrow 5N_2O + 3H_2O, \quad (5.2)$$

$$4NH_3 + 4NO + 3O_2 \rightarrow 4N_2O + 6H_2O, \quad (5.3)$$

$$2NH_3 + 3NO \rightarrow 2N_2O + 3H_2O + 0{,}5N_2, \quad (5.4)$$

$$6NH_3 + 8NO_2 \rightarrow 7N_2O + 9H_2O. \quad (5.5)$$

Утворений в контактному апараті оксид динітрогену проходить через всі інші стадії виробництва неконцентрованої нітратної кислоти без змін і викидається в навколишнє середовище. Крім того, додатково утворюється N_2O в процесі низькотемпературного каталітичного очищення відкидних з абсорбційної колони газів. Отже, зниження вмісту оксиду динітрогену в нітрозному газі необхідно здійснювати на наступних етапах отримання неконцентрованої нітратної кислоти:

- безпосередньо в контактному апараті окиснення аміаку;

- в газовому потоці між контактним апаратом і абсорбційної колоною;

- після абсорбційної колони в реакторі селективного очищення хвостових газів.

На підставі проведених досліджень показано, що при окисненні аміаку на оксидному каталізаторі типу Co-Zr–Cr–Li–O утворюється значно менша кількість оксиду динітрогену, ніж на інших контактах. Для зниження концентрації оксиду динітрогену і розширення температурного інтервалу конверсії аміаку необхідно цирконій-кобальтовий каталізатор використовувати в верхньому шарі каталітичної системи, а в другому нижньому шарі — Fe–Zr–Mn–Bi–O каталізатор. У такій двошаровій каталітичній системі при досить високій селективності по NO утворюється оксид динітрогену близько 200–300 ppm.

Великий інтерес представляють для розкладання N_2O стільникові блокові каталізатори, що встановлюються всередині контактного апарату окиснення аміаку безпосередньо під каталітичні сітки первинного каталізатора та вловлюючі сітки (рис. 5.5).

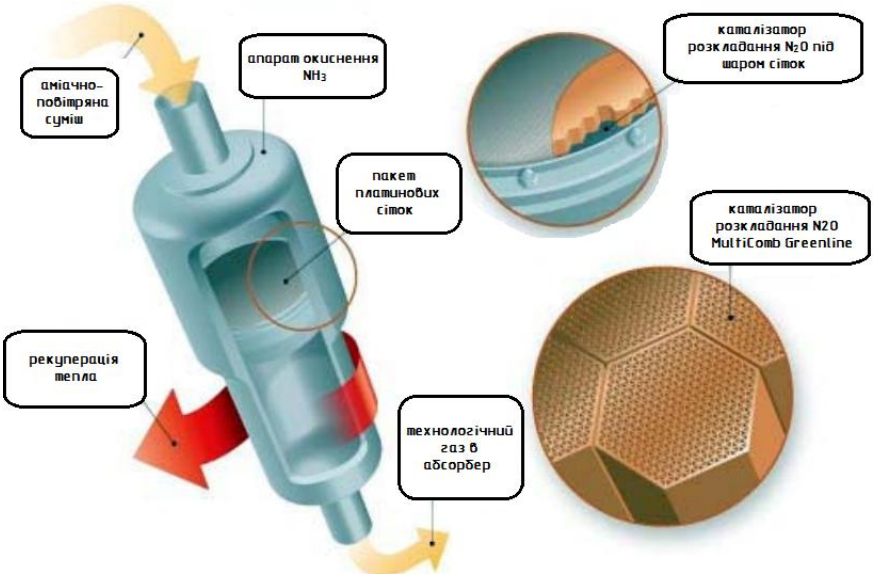


Рис. 5.5. Принципова схема контактного апарату окиснення аміаку з вторинним блоковим каталізатором розкладання оксиду динітрогену

За фізико-механічними властивостями, селективністю при конверсії аміаку, активністю, мінімізацією утворення оксиду динітрогену пропоновані блокові стільникові каталізатори перевершують промислові оксидні каталізатори. Застосування блокових монолітів дозволяє на відміну від таблетованих оксидних каталізаторів зменшити газодинамічний опір шару та енергетичні витрати на подачу аміачно-повітряної суміші в контактний апарат, а також вагу каталітичної системи. Вирівнювання газового потоку та його стабілізація дозволяють знизити проскок аміаку, зменшити утворення небажаного побічного продукту N_2O й підвищити вибухонебезпечність процесу, що має дуже важливе значення для технології та екології. Залежно від експлуатаційних умов контактного апарату вторинний блоковий каталізатор здатний розкласти до 80% оксиду динітрогену.

Вторинний каталізатор для розкладання оксиду динітрогену не містить благородних металів і складається з основних оксидів в каркасній та перовскітовій структурах. Він встановлюється безпосередньо під модульною каталітичною системою, що складається з каталітичних та вловлюючих сіток, і є опорою для зазначеної модульної системи. Вторинний блоковий каталізатор розкладання N_2O заснований на стільникових керамічних блоках з високою питомою поверхнею та вільним перетином і має такі технічні дані:

– зовнішня форма — гексагональна;
– довжина грані 29 мм;
– висота блока 51 мм;
– форма отворів каналу — трикутник;
– вільний перетин 50%;
– питома вага 1334 кг/м^3;
– питома поверхня 2133 м^2/м^3.

Завдяки своїй структурі та геометричним особливостям вторинний блоковий каталізатор гарантує мінімальний додатковий газодинамічний опір, тому практично не впливає на процес кислотоутворення в абсорбційній колоні. На відміну від гранульованого каталізатора ефективність роботи стільникового каталізатора регулюється модифікацією геометрії каналів з урахуванням умов експлуатації.

Застосування цирконій-кобальтового каталізатора в якості другого ступеня окиснення аміаку не вимагає реконструкції контактного апарату і дозволяє зменшити кількість платинових сіток, скоротити безповоротні втрати платини, збільшити час пробігу каталізатора, зберегти ступінь конверсії аміаку при мінімальному виході оксиду динітрогену, забезпечити рівномірний розподіл газового потоку в реакторі при мінімальному перепаді тиску.

Забезпечення в нітрозному газі високого вмісту NO та мінімального N_2O може бути досягнуто при реконструкції змішувача аміаку з повітрям і установкою в контактному апараті розподільника та турбулізатора, що також дозволить вирівняти концентрацію аміаку та швидкість газового потоку по перерізу контактного апарату і знизити турбулентні пульсації. Крім того, в каталізаторному пакеті сітки, що містять паладій, необхідно розміщувати першими по ходу газу, а потім сітки, що містять родій.

Оксиди нітрогену (I, II, IV) є шкідливими компонентами у викидних газах виробництва нітратної кислоти. Низькотемпературне очищення від оксидів нітрогену (II, IV) аміаком проводять на алюмованадієвому каталізаторі. Концентрація оксидів нітрогену (II, IV) в очищеному газі істотно знижується, а вміст оксиду динітрогену не змінюється, а в деяких випадках навіть збільшується. На підставі проведених досліджень був розроблений і впроваджений блоковий оксидний каталізатор типу Fe–Co-Cr–Mg–O, який показав високий ступінь очищення (95%) нітрозних газів, що відходять після абсорбційної колони, від оксиду динітрогену при забезпеченні норми вмісту оксидів нітрогену (II, IV) на рівні 0,005%.

Результати теоретичних та експериментальних досліджень покладені в основу при розробці принципової технологічної схеми відновлення оксиду динітрогену в агрегаті виробництва неконцентрованої нітратної кислоти. Принципова технологічна схема представлена на рис. 5.6.

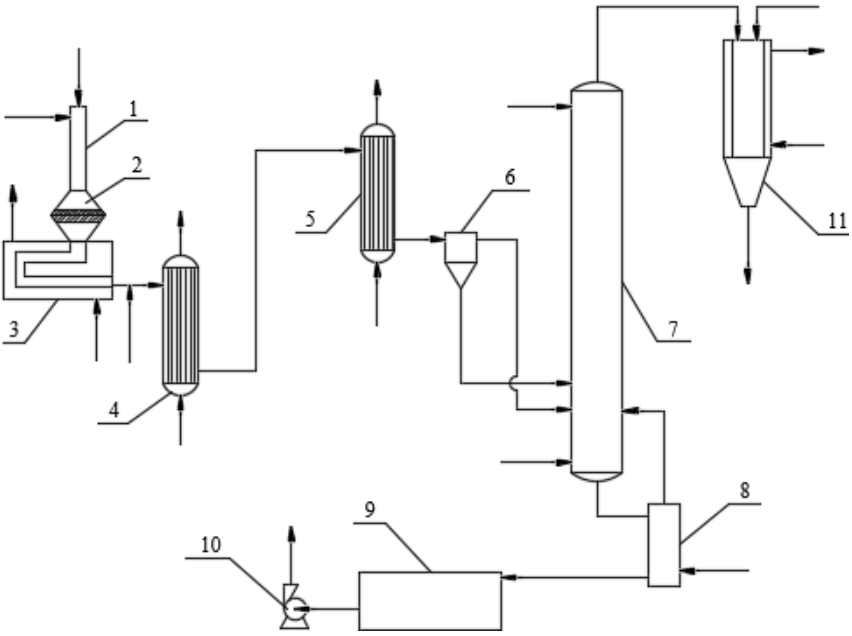


Рис. 5.6. Принципова технологічна схема виробництва неконцентрованої нітратної кислоти з відновленням оксиду динітрогену:
1 – змішувач; *2* – контактний апарат; *3* – котел-утилізатор; *4* – холодильник-окиснювач; *5* – конденсатор; *6* – сепаратор; *7* – абсорбційна колона; *8* – продувна колона; *9* – збірник продукційної нітратної кислоти; *10* – насос; *11* – реактор відновлення оксидів нітрогену

Аміачно-повітряна суміш, що отримується в змішувачі **1**, під тиском 0,6–0,8 МПа спалюється в контактному апараті **2** при температурі 880–910°С. Під платино-паладієвими і платино-родієвими сітками встановлені стільникові блокові каталізатори високотемпературної очистки нітрозного газу від оксиду динітрогену, що дозволяє знизити вміст N_2O на 80%. Тепло реакції окиснення аміаку використовується в котлі-утилізатори **3** для отримання пари. Нітрозні гази, що надходять з котла-утилізатора **3** з температурою 300–350°С, подаються в холодильник-окиснювач **4**, де основна маса NO окиснюється до NO_2. Ступінь окиснення NO до NO_2 регулюється подачею певної кількості повітря або технічного кисню.

Нітрозні гази з холодильника-окиснювача **4** подають в охолоджуваний розсолом з температурою −20…−15°С конденсатор **5**. Охолодження нітрозних газів в присутності неконцентрованої нітратної кислоти дозволяє проводити процес конденсації при температурі близько −20°С, що виключає

небезпеку забивання трубчатки кристалами оксидів нітрогену. Утворювана в конденсаторі **5** нітратна кислота з рештою нітрозного газу надходить в сепаратор **6**, де газоріднна суміш розділяється. Нітратна кислота з сепаратора **6** самопливом надходить в абсорбційну колону **7** на тарілки, де знаходиться HNO_3 такої ж концентрації, яка утворюється в конденсаторі **5**.

Нітрозні гази з сепаратора **6** надходять в нижню частину абсорбційної колони **7**. Сюди ж подають додаткове повітря або технічний кисень та нітрозний газ з продувної колони **8**. На зрошення абсорбційної колони **7** подають глибокознесолену воду. Тарілки абсорбційної колони **7** охолоджують розсолом з температурою −10°С.

З нижньої частини абсорбційної колони **7** нітратна кислота з масовою концентрацією 56–58% надходить на зрошення продувної колони **8**, де відбувається виділення розчинених оксидів нітрогену за допомогою повітря або технічного кисню, що подають в нижню частину продувної колони **8**. Вибілена нітратна кислота з масовим вмістом оксидів нітрогену 0,1–0,2% з продувної колони **8** надходить до збірника **9**, з якого насосом **10** направляється на виробництво аміачної селітри або інших нітратних добрив.

Газ, що відходить з верхньої частини абсорбційної колони **8,** подається в реактор відновлення оксидів нітрогену **11**. У реактор **11**, заповнений блоковим оксидним каталізатором типу Fe–Co-Cr–Mg–O, подають також аміак. Процес відновлення оксидів нітрогену протікає при температурі 330–350°С. Очищений від оксидів нітрогену газ з реактора **11** викидають в атмосферу.

Таким чином, розроблені та запропоновані технологічні схеми отримання оксиду динітрогену з високою одиничною потужністю низькотемпературним селективним окисненням аміаку в реакторі з турбулентним псевдозрідженим шаром каталізатора та термічним розкладанням аміачної селітри в диспергованому потоці, а також відновлення N_2O в складі діючого агрегату виробництва неконцентрованої нітратної кислоти.

5.4. Розробка технологічної схеми отримання рідких сумішей N_2O_3–N_2O_4 методом гідролізу оксиду нітрогену (IV) та ректифікації багатокомпонентної системи, що розшаровується, оксиди нітрогену – нітратна кислота – вода

Застосування розчинів N_2O_3–N_2O_4 як теплоносіїв, що дисоціюють, і робочого тіла в контурі атомного реактора вимагало вирішення низки важливих завдань з метою вибору оптимального технологічного варіанту схеми виробництва продукту, що відповідає вимогам технічних умов. В якості сировини для отримання розчинів N_2O_3–N_2O_4 можуть бути використані нітрозні гази після контактного окиснення аміаку або гази, отримані в процесі

інверсії нітрит-нітратних лугів, та рідкий оксид нітрогену (IV). Виділення оксидів нітрогену з нітрозних газів є досить складним процесом, що вимагає певних енергетичних витрат. Більш простим може виявитися процес, організований на використанні в якості сировини інверсійні-них газів та рідкого оксиду нітрогену (IV). Однак, в сучасних діючих і проектуємих технологічних схемах виробництва нітратної кислоти виключена лужна абсорбція оксидів нітрогену з хвостових газів, і коло підприємств, на яких застосовується лужна абсорбція та інверсія лугів, звужується, тобто інверсійні гази є безперспективною сировиною.

З отриманих даних, представлених в даній роботі, видно, що для отримання розчинів N_2O_3–N_2O_4 є доцільним застосування технічного оксиду нітрогену (IV). Найбільш прийнятним варіантом реалізації технологічного процесу отримання інгібованого теплоносія є розкладання оксиду нітрогену (IV) водою, що входить до складу неконцентрованої нітратної кислоти, до монооксиду нітрогену і ректифікації утвореної багатокомпонентної суміші, що розшаровується, для отримання продукту необхідного якісного складу (*СССР Патент* № 148359, 1979), (*СССР Патент* № 179686, 1981), (*СССР Патент* № 298571, 1987), (*Украина Патент* № 8А, 1996), (*Украина Патент* № 9А, 1996), (*Україна Патент* № 18, 1996), (*Україна Патент* № 72176, 1998).

Застосування широко доступної та недорогої сировини дозволяє використовувати запропоновану технологію на всіх підприємствах, що виробляють концентровану нітратну кислоту методом прямого синтезу.

Вихідними даними для розробки технологічного процесу отримання інгібованого теплоносія для атомних електростанцій стали представлені в даній роботі результати досліджень по фазовій рівновазі рідина – пара багатокомпонентної системи, що розшаровується, оксиди нітрогену – нітратна кислота – вода в широкому інтервалі температур, вихідних співвідношень N_2O_4:H_2O і початкових концентрацій HNO_3. При розробці технологічної схеми запропоновані нові технічні рішення, що передбачають проведення процесу ректифікації водних розчинів нітратної кислоти та оксидів нітрогену, що розшаровуються, і забезпечити отримання розчинів N_2O_3–N_2O_4 з мінімальним вмістом HNO_3 і H_2O та необхідною кількістю монооксиду нітрогену.

При проектуванні масообмінної апаратури в технологічній схемі отримання розчинів N_2O_3–N_2O_4 важливим практичним завданням є розрахунок процесу ректифікації багатокомпонентної системи, що розшаровується, оксиди нітрогену – нітратна кислота – вода з метою видалення небажаних домішок HNO_3 і H_2O з дистиляту. Необхідні для розрахунку процесу ректифікації відомості щодо складу парової фази, яка містить NO, N_2O_3, NO_2, N_2O_4, HNO_3 і H_2O, над багатокомпонентними сумішами, що розшаровуються, оксиди нітрогену – нітратна кислота – вода відсутні. Наведені в даній роботі

результати досліджень по фазовій рівновазі рідина – пара багатокомпонентної системи, що розшаровуються, оксиди нітрогену –HNO_3–H_2O заповнюють цю прогалину. Ці ж відомості дозволяють визначити оптимальний склад вихідної суміші, яка подається на ректифікацію, що має важливе значення для мінімізації числа тарілок ректифікаційної колони.

З точки зору отримання концентрованих розчинів N_2O_3–N_2O_4 з масовим вмістом монооксиду нітрогену, рівним близько 20%, в якості одного з реагентів необхідно було б використовувати воду. Однак, введення додаткової води в схему виробництва концентрованої нітратної кислоти методом прямого синтезу завжди є небажаним, оскільки це викликає необхідність видалення її на наступних стадіях виробництва, а також загрожує накопиченням в системі хлоридів, які можуть надходити разом з водою, що може привести до посиленої корозії апаратури. Застосування нітратної кислоти з масовою концентрацією ~57%, продукції, що випускається в даний час нітратною промисловістю, є найбільш доцільними як в частині ліквідації відходів, так і в частині запобігання введенню додаткової води в систему.

Дослідні дані по ректифікації багатокомпонентних сумішей, що розшаровуються, оксиди нітрогену – нітратна кислота – вода показують, що при гідролізі оксиду нітрогену (IV) в якості побічного продукту може бути отримана нітратна кислота з масовою концентрацією 65–83% незалежно від початкової концентрації HNO_3. Однак, це досягається при різних вихідних співвідношеннях N_2O_4:H_2O. Слід зазначити, чим вище концентрація утвореної нітратної кислоти, тим нижче вміст монооксиду нітрогену в дистиляті. Це вказує на те, що при отриманні розчинів N_2O_3–N_2O_4 з невеликим вмістом монооксиду нітрогену доцільно створювати виробництво нітратної кислоти проміжної концентрації з масовим вмістом HNO_3, рівним 80–85%. У зв'язку з вищевикладеним практичне використання результатів дослідження фазової рівноваги рідина – пара багатокомпонентної системи, що розшаровуються, оксиди нітрогену – нітратна кислота – вода і процесу ректифікації таких систем не вичерпується розробкою процесу виробництва розчинів N_2O_3–N_2O_4. Отримані дані можуть бути також застосовані при розрахунку процесу ректифікації виробництв нітратної кислоти проміжної концентрації.

Останнім часом велика увага приділяється питанню отримання концентрованої нітратної кислоти без застосування автоклавування. Запропоновано різні методи концентрування неконцентрованої нітратної кислоти за допомогою водовіднімаючих засобів. Однак, ці схеми мають істотні недоліки, зокрема, громіздкість процесу, що пов'язана із застосуванням допоміжних речовин, та підвищені енергетичні витрати. Більш перспективним процесом може бути пряма ректифікація 80–85%-вої нітратної кислоти з отриманням 69 і 99%-вої HNO_3. В цьому плані виконані дослідження з розробки технологічного процесу отримання розчинів N_2O_3–N_2O_4, заснованого на ви-

користанні властивостей багатокомпонентної системи, що розшаровуються, оксиди нітрогену – нітратна кислота – вода, можуть знайти широке застосування при розробці суміщеного процесу виробництва неконцентрованої та концентрованої нітратної кислоти.

Крім концентрації нітратної кислоти, одержуваної в якості відходу при виробництві розчинів N_2O_3–N_2O_4, важливе значення має і така її характеристика, як вміст у ній оксиду нітрогену (IV), що має високу летючість пари. Цей параметр тісно пов'язаний з температурою кипіння водних розчинів нітратної кислоти та оксидів нітрогену. Для перебігу процесів гідролізу оксиду нітрогену (IV) температура реакції не має великого значення, як показали експериментальні дані. Реакція йде досить повно як при підвищених, так і при знижених температурах. Однак, з точки зору зниження витратного коефіцієнта по оксиду нітрогену (IV) це має принципове значення. В цьому відношенні бажано проводити процес при більш високих температурах. Але при підвищених температурах зростає корозія апаратури. Отже, важливо вибрати певний температурний інтервал. Ґрунтуючись на дослідних даних, з технологічної точки зору найбільш прийнятним є діапазон температур 303–343 К, тому що в цьому інтервалі відбувається зміна від швидкого падіння вмісту оксиду нітрогену (IV) з ростом температури до повільного, тобто при підвищенні температури процесу більш 343 К значного зниження вмісту оксидів нітрогену в кубовому розчині домогтися не вдається. Верхня температурна межа основних конструкційних матеріалів, що застосовуються у виробництвах нітратної кислоти, становить 313–333 К. Таким чином, температура кубового розчину ректифікаційної колони, що дорівнює близько 333 К, може задовольнити технологічні вимоги при використанні вже освоєних конструкційних матеріалів.

Питання про вибір початкової концентрації нітратної кислоти має вирішуватись, головним чином, в залежності від того, яка кількість монооксиду нітрогену необхідна в готовому продукті. З дослідних даних видно, що для отримання розчинів N_2O_3–N_2O_4, які містять близько 20% NO доцільно використовувати 45–55% у нітратну кислоту.

Отримання розчинів N_2O_3–N_2O_4, що відповідають вимогам технічних умов, може бути досягнуто шляхом ректифікації багатокомпонентних сумішей, що розшаровуються, оксиди нітрогену – нітратна кислота – вода. Проведені розрахунки і дослідження дають можливість визначити основні параметри для процесів ректифікації. Слід зазначити, що рідка фаза системи N_2O_3–N_2O_4 практично двокомпонентна, причому температури кипіння триоксиду та тетраоксиду нітрогену значно відрізняються. Отже, для отримання продукту, що містить певну кількість N_2O_3, необхідно чітко витримувати температуру флегми, тобто температуру рівноважного обміну між паровою і рідкою фазами. Результати досліджень дозволяють з достатньою для технологічних цілей точністю визначити температурний режим в процесі рек-

тифікації. З дослідних даних випливає, що для отримання розчину N_2O_3–N_2O_4 з масовим вмістом монооксиду нітрогену 10% температура флегми має становити 291–292 К, для продукту з масовим вмістом монооксиду нітрогену 20% — 288–289 К, і для продукту масовим вмістом монооксиду нітрогену 1% — 294 К.

Для очищення пари після гідролізу оксиду нітрогену (IV) від технологічних домішок HNO_3 і H_2O не представляється можливим змінювати температуру флегми, оскільки в цьому випадку відбувається істотна зміна концентрації N_2O_3 в продукті. Єдиною можливістю для зниження вмісту нітратної кислоти і води в дистиляті є зміна флегмового числа або числа тарілок при приблизно постійній температурі флегми. Зміна кількості флегми може бути досягнута, головним чином, шляхом збільшення поверхні теплообміну в холодильнику-конденсаторі при відносно невисокому перепаді температур холодоагенту. Результати дослідів показують, що досить добре очищення оксидів нітрогену від нітратної кислоти і води може бути досягнуто при флегмовому числі, рівним 3–5, і зокрема, теоретичних тарілок 9–7 відповідно.

Принципова технологічна схема отримання рідких сумішей N_2O_3–N_2O_4 представлена на рис. 5.7. Аміачно-повітряна суміш, отримана в змішувачі **1** під тиском 0,6–0,8 МПа, спалюється в конверторі **2** при температурі 880–910°С. Тепло реакції окиснення аміаку використовується в котлі-утилізаторі **3** для отримання пари. Потім нітрозні гази, що надходять при температурі 300–350°С в швидкісний холодильник **4**, швидко охолоджуються водою. Тут виділяється нітратна кислота з масовою концентрацією близько 30%, яку подають в абсорбційну колону **28**. У цьому ж апараті **4** відбувається осушення нітрозних газів, які далі проходять холодильник-окиснювач **5**, де основна маса NO окиснюється до NO_2. Ступінь окиснення NO до NO_2 регулюється подачею певної кількості повітря. У холодильнику-окиснювачі **5** йде частково процес утворення нітратної кислоти масовою концентрацією 58–60%, яку направляють в змішувач **8.**

Нітрозні гази з холодильника-окиснювача **5** подають в охолоджену розсолом з температурою −10°С доокиснювальну колону **6**, що зрошується концентрованою нітратною кислотою. В результаті взаємодії нітратної кислоти з монооксидом нітрогену утворюється оксид нітрогену (IV) і вода. При цьому відбувається практично повне окиснення NO і утворення нітратної кислоти масовою концентрацією 75–8%, яку направляють в змішувач **8.**

З доокиснювальної колони **6** нітрозні гази подають в охолоджену розсолом з температурою −10°С нітроолеумну колону **7**, яка зрошується концентрованою нітратною кислотою. Тут відбувається поглинання оксиду нітрогену (IV) з утворенням розчину концентрованої нітратної кислоти та оксидів нітрогену з масовим вмістом 40–42% N_2O_4. З нижньої частини нітроолеумної колони **7** розчин концентрованої нітратної кислоти і оксидів нітрогену подають в середню частину відбілювальної колони **11**. З верхньої

частини нітроолеумної колони **7** гази, що містять O_2, N_2, NO_2 і HNO_3, надходять в абсорбційну колону **28**.

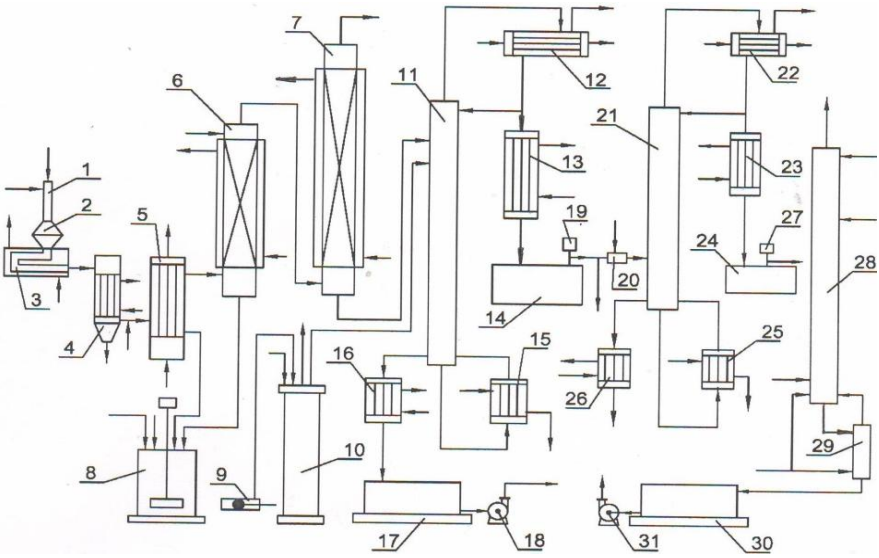


Рис. 5.7. Принципова технологічна схема отримання рідких сумішей N_2O_3–N_2O_4 з водних розчинів нітратної кислоти та оксидів нітрогену в складі виробництва концентрованої HNO_3 методом прямого синтезу: *1, 8, 20* – змішувач; *2* – конвертор; *3* – котел-утилізатор; *4* – швидкісний холодильник; *5* – холодильник-окиснювач; *6* – доокиснювальна колонна; *7* – нітроолеумна колона; *9* – насос для сирої суміші; *10* – автоклав; *11* – відбілювальна колона; *12* – головний холодильник; *13* – холодильник рідких оксидів нітрогену; *14, 17, 30* – збірник; *15, 25* – кип'ятильник; *16* – холодильник чистої нітратної кислоти; *18, 31* – насос; *19, 27* – занурювальний насос; *21* – ректифікаційна колона; *22* – конденсатор оксидів нітрогену; *23* – холодильник готового продукту; *24* – збірник готового продукту; *26* – холодильник кубового відходу; *28* – абсорбційна колона; *29* – продувна колона

З нижньої частини відбілювальної колони **11** виводять чисту концентровану нітратну кислоту з масовим вмістом 98–99% HNO_3 і температурою 84–86°С і направляють в холодильник **16**, охолоджуваний водою. З холодильника **16** чиста нітратна кислота з температурою 30°С надходить до збірки **17**, звідки насосом **18** частину її подають на зрошення доокиснювальної колони **6** та нітроолеумної колони **7**, а іншу частину спрямовують на склад готової продукції.

З верхньої частини відбілювальної колони **11** парова фаза, яка містить оксид нітрогену (IV) та нітратну кислоту, надходить в охолоджуваний розсолом з температурою −10°С головний холодильник **12**, де відбувається конденсація пари. З головного холодильника **12** виводять рідкі оксиди нітрогену, які містять нітратну кислоту, і ділять на дві частини. Одну частину суміші N_2O_4–HNO_3 подають на зрошення відбілювальної колони **11**, а іншу частину через холодильник **13** до збірки **14**. Зі збірника **14** рідкі оксиди нітрогену насосом **19** направляють в змішувач **8**, в який додають 50–55%-ву нітратну кислоту зі збірки **30** насосом **31** для підтримки необхідного співвідношення N_2O_4–H_2O в сирій суміші (водному розчині нітратної кислоти та оксидів нітрогену). Зі змішувача **8** водний розчин нітратної кислоти та оксидів нітрогену насосом **9** подають в автоклав нітрогену, де сиру суміш обробляють киснем під тиском 5,0 МПа. 98–99%-ва нітратна кислота, яка містить 25% N_2O_4, з автоклава **10** надходить в середню частину відбілювальної колони **11**. Непрореагований кисень, що містить оксиди нітрогену, з автоклава **10** направляють в абсорбційну колону **28.**

Рідкі оксиди нітрогену зі збірки **14** подають занурювальним насосом **19** в змішувач **20**, в який також подають 50–55%-ву нітратну кислоту зі збірника **30** відцентровим насосом **31**. Зі змішувача **20** водний розчин нітратної кислоти та оксидів нітрогену надходить на третю тарілку ректифікаційної колони **21**. Вичерпна (нижня) частина колони ректифікації **21** виконує роль реактора, в якому під час стікання суміші в куб апарату відбувається зміцнення нітратної кислоти, а пара збагачується оксидами нітрогену. Рідина в нижній частині колони ректифікації **21** підігрівається за допомогою виносного кип'ятильника **25**, обігрівається гарячим конденсатом водяної пари. Частина потоку водного розчину нітратної кислоти та оксидів нітрогену, що циркулює між колоною і кип'ятильником, відводиться в якості відходу. Оскільки цей розчин HNO_3–H_2O–N_2O_4, що містить значну кількість оксиду нітрогену (IV), повністю використовується для приготування «сирої» суміші, він перед подачею в мішалку (змішувач) **8** охолоджується розсолом в холодильнику кубового відходу **26.**

Пара, що виходить з вичерпної частини ректифікаційної колони **21,** збагачується монооксидом нітрогену і очищається від домішок нітратної кислоти і води в зміцнюючій (верхній) частини ректифікаційної колони **21**, яка обладнана 15-тьма тарілками. Зрошення зміцнюючої частини ректифікаційної колони **21** здійснюють флегмою, що надходить з конденсатора оксидів нітрогену **22**. Збагачена монооксидом нітрогену та очищена від нітратної кислоти і води пара конденсується в конденсаторі оксидів нітрогену **22**, охолоджуваним розсолом з температурою −10°С. Рідкі оксиди нітрогену після конденсатора **22** діляться на дві частини. Частина сконденсованих оксидів нітрогену повертається в якості флегми в колону ректифікації **21** на зрошення зміцнюючої частини. Друга частина сконденсованих оксидів ніт-

рогену в якості продукту охолоджується в холодильнику готового продукту **23** до −5°С і надходить до збірника готового продукту **24**, звідки занурювальним насосом **27** направляється на склад.

Нітрозні гази з нітроолеумної колони **7**, автоклава **10**, головного холодильника **12**, конденсатора оксидів нітрогену **22** подають в нижню частину абсорбційної колони **28**. Сюди ж подають додаткове повітря і нітрозний газ з продувної колони **29**. У середню частину абсорбційної колони **28** подають 30%-ву нітратну кислоту з швидкісного холодильника **4**. На зрошення абсорбційної колони **28** надходить глибокознесолена вода. Тарілки абсорбційної колони **28** охолоджують розсолом з температурою −10°С. З нижньої частини абсорбційної колони 28 нітратна кислота з масовою концентрацією 50–55% надходить на зрошення продувної колони **29**, де відбувається виділення розчинених оксидів нітрогену за допомогою повітря, що подається в нижню частину продувної колони **29.** Відбілена нітратна кислота з масовим вмістом оксидів нітрогену 0,1–0,2% з продувної колони **29** надходить до збірника **30.** Певну частину 50–55%-вої нітратної кислоти зі збірника **30** насосом **31** направляють в змішувач **8** для приготування «сирої» суміші, деяку частину подають в змішувач **20,** а решту подають на виробництво аміачної селітри або інших нітратних добрив. Газ, який відходить з верхньої частини абсорбційної колони **28,** після каталітичної очистки викидають в атмосферу.

Згідно технічних умов (*ТУ на теплоноситель «Нитрин»,* 1973) для отримання інгібованого теплоносія «нітрін», масовий вміст монооксиду нітрогену в оксиді нітрогену (IV) в залежності від марки має становити 1,0–5,0%. Дослідження по створенню технологічного процесу отримання продуктів на основі розчинів N_2O_3–N_2O_4 показали, що, використовуючи в якості сировини рідкі оксиди нітрогену і неконцентровану нітратну кислоту, можна організувати виробництво сумішей з масовим вмістом монооксиду нітрогену до 20%.

У процесі пуску і освоєння стадії змішування рідкого оксиду нітрогену (IV) з неконцентрованою нітратною кислотою та ректифікації системи, що розшаровується, оксиди нітрогену – нітратна кислота – вода з метою отримання розчинів N_2O_3–N_2O_4 основна робота зводилась до конкретизації технологічних параметрів, що забезпечують задану якість продуктів. Результати промислових випробувань представлені в табл. 5.2.

Порівнюючи режимні показники лабораторних досліджень і промислових випробувань, слід зазначити, що вони практично не відрізняються. Наприклад, при отриманні продукту з масовим вмістом монооксиду нітрогену 1%, вихідне масове співвідношення N_2O_4:H_2O становило 55–70. При вихідних масових співвідношеннях N_2O_4:H_2O, рівних 17–19, був отриманий продукт з масовим вмістом NO близько 5%. При цьому температура флегми становила 294–293 К відповідно. Величина флегмового числа перебувала на рівні 3–5, що дозволило отримати суміш з низьким вмістом HNO_3 і H_2O.

Таблиця 5.2

Результати промислових випробувань по ректифікації сумішей, що розшаровуються, оксиди нітрогену – нітратна кислота – вода

Витрата, $м^3$/год				Тиск, Па·10^5		Температура, К			Кубовий відхід		Дистилят	
Рідких оксидів нітрогену	Неконцентрованої HNO_3	Флегми	Продукту	В кубі	З верху колони	В кубі	Флегми з верху колони	Пари на виході з верха колони	Масовий вміст N_2O_4, %	Масова концентрація відбіленої HNO_3, %	Масовий вміст NO, %	Масовий вміст HNO_3 та H_2O, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
0,900	0,032	2,856	0,723	0,60	0,55	303	294	297	49,33	89,52	1,17	0,10
1,300	0,040	4,071	1,134	0,50	0,50	304	294	297	42,18	88,67	0,94	0,11
1,144	0,049	3,855	0,946	0,60	0,40	303	294	297	44,00	88,04	1,35	0,09
1,338	0,046	4,451	1,121	0,40	0,35	298	294	297	46,71	89,08	1,07	0,08
1,313	0,048	4,407	1,102	0,40	0,40	299	294	297	44,48	88,55	1,15	0,12
1,285	0,037	4,407	1,102	0,40	0,50	299	294	297	44,82	89,51	0,88	0,13
1,310	0,048	4,407	1,102	0,50	0,40	302	294	297	45,00	87,93	1,24	0,12
1,315	0,048	3,304	1,102	0,50	0,30	300	294	297	44,85	88,28	1,16	0,18
1,315	0,048	3,196	1,102	0,40	0,30	299	294	297	46,23	88,21	0,95	0,20
1,300	0,046	3,258	1,102	0,40	0,30	299	294	297	45,48	88,06	0,92	0,19
1,305	0,046	3,308	1,102	0,40	0,30	299	294	297	44,88	88,63	1,22	0,17
1,305	0,046	3,308	1,102	0,40	0,30	299	294	297	47,08	87,80	1,20	0,18
1,101	0,041	4,639	0,917	0,50	0,45	302	294	297	45,75	88,53	1,18	0,06
1,100	0,040	4,625	0,917	0,40	0,40	301	294	297	46,17	88,04	0,90	0,08
1,101	0,040	4,630	0,917	0,50	0,45	301	294	297	44,90	89,00	0,98	0,08

Продовження табл. 5.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1,100	0,040	4,630	0,917	0,55	0,50	303	294	297	44,69	88,33	1,08	0,06
1,100	0,040	4,630	0,917	0,40	0,40	299	294	297	45,31	88,52	1,15	0,08
1,100	0,040	4,630	0,917	0,40	0,30	299	294	297	46,11	88,07	0,92	0,10
1,678	0,212	4,362	1,095	0,50	0,45	301	293	296	45,38	85,27	5,09	0,10
1,721	0,210	4,384	1,095	0,50	0,40	301	293	296	44,53	85,30	4,97	0,12
1,703	0,210	4,273	1,095	0,40	0,30	300	293	296	42,91	86,00	5,15	0,07
1,703	0,210	4,315	1,095	0,45	0,30	300	293	296	44,75	85,79	5,10	0,09
1,770	0,211	4,417	1,107	0,40	0,30	299	293	296	45,26	86,13	5,02	0,10
1,770	0,211	4,430	1,107	0,50	0,45	301	293	296	46,01	85,50	4,89	0,08
1,770	0,211	4,462	1,107	0,40	0,30	299	293	296	44,84	85,29	4,94	0,11

Температура в кубі ректифікаційної колони знаходилася в межах 299–303 К, що відповідало масовому вмісту оксиду нітрогену (IV) в кубовому залишку 42,2–49,3%. У лабораторних умовах в кубовому залишку містилося не більше 32% оксиду нітрогену (IV) і температура розчину становила не нижче 300 К. Отримані в ході промислових випробувань результати залежності вмісту оксиду нітрогену (IV) від температури доповнюють результати лабораторних досліджень і цілком їм відповідають. Незначне відхилення від характеру залежності може бути обумовлено лише тим, що в промислових умовах процес здійснювали при невеликому надлишковому тиску.

Аналітичні дані показують, що мало місце незначне коливання вмісту монооксиду нітрогену в продукті. Це було пов'язано головним чином з нестабільністю витрат вихідних реагентів, а також з тим, що як рідкі оксиди нітрогену, так і вихідна нітратна кислота мали непостійний склад. Масовий вміст нітратної кислоти в рідкому оксиді нітрогену (IV) коливався в інтервалі 3–7%, а масова концентрація вихідної нітратної кислоти становила 47–50%.

Зміна масового вмісту HNO_3 і H_2O від 0,08 до 0,20% обумовлена, головним чином, величиною флегмового числа, значення якого коливалося від 3 до 5.

Істотна відмінність спостерігалась в концентраціях нітратної кислоти, що виводиться з куба колони ректифікації. При лабораторних дослідженнях максимальна масова концентрація нітратної кислоти в кубовому залишку досягала лише 83%. В ході промислових випробувань масова концентрація нітратної кислоти в кубовому відході була значно вище цієї величини і становила 89,5%. Це можна пояснити тим, що в лабораторних умовах використовували рідкий оксид нітрогену (IV), в якому практично була відсутня нітратна кислота. У промислових умовах на розкладання подавали рідкий оксид нітрогену (IV), що містить значну кількість концентрованої нітратної кислоти, що призводило до додаткового підвищення концентрації HNO_3 в кубовому відході. Причому з ростом співвідношення N_2O_4:H_2O концентрація нітратної кислоти збільшувалася. Підтвердженням додаткового зміцнення нітратної кислоти з'явився розрахунок матеріального балансу результатів промислових випробувань.

Таким чином, результати проведених випробувань показали, що при порівняній простоті технології апаратурного оформлення процесу можливе отримання розчинів N_2O_3–N_2O_4, що відповідають вимогам технічних умов. В процесі випробувань підтверджені всі основні технологічні параметри, передбачені в проекті промислової установки, в повному обсязі відпрацьований технологічний режим.

5.5. Розробка технологічної схеми отримання рідких сумішей N_2O_3–N_2O_4 методом конденсації оксидів нітрогену з подальшою їх ректифікацією

Отримання рідких сумішей N_2O_3–N_2O_4 шляхом виділення оксидів нітрогену з нітрозного газу дає можливість створення технологічного процесу в складі промислового агрегату виробництва неконцентрованої нітратної кислоти. У промисловій практиці застосовують нітрозні гази різного складу. При окисненні аміаку киснем повітря об'ємна концентрація оксидів нітрогену в нітрозних газах не може перевищувати 11%, а при окисненні аміаку киснем в присутності водяної пари об'ємна концентрація оксидів нітрогену після відділення водяної пари досягає 60–70%.

Залежно від вмісту оксидів нітрогену в нітрозному газі вибирається метод їх виділення, одним з яких є конденсація оксидів нітрогену — звичайний процес зниження, заснований на зміні тиску насиченої пари в залежності від температури. Залежність тиску насиченої пари чистого оксиду нітрогену (IV) від температури виражається рівнянням (1.50). Тиск насиченої пари над рідким оксидом нітрогену (IV), що містить 2–4% мас. води, при різних температурах має такі значення:

Температура, °С	–20	–10	0	10	20
Тиск, мм рт. ст.	70	192	244	396	598

Насичена пара над рідким оксидом нітрогену (IV) складається з NO_2 та N_2O_4, що знаходяться в стані рухливої рівноваги. Таким чином, величина тиску насиченої пари оксиду нітрогену (IV) є сумою парціальних тисків NO_2 та N_2O_4:

$$P_{NO_x} = P_{NO_2} + P_{N_2O_4} \qquad (5.6)$$

де P_{NO_x} — тиск насиченої пари оксидів нітрогену (IV);

P_{NO_2} та $P_{N_2O_4}$ — парціальні тиски пари відповідно NO_2 та N_2O_4.

По даним роботи (*Пронин*, 1935) визначимо ступінь конденсації оксидів нітрогену, виходячи зі 100 моль газової суміші. Припустимо, що вміст оксиду нітрогену (IV) у початковому нітрозному газі становить 10 моль, вмісти решти (інертних) газів — 90 моль. В стані рівноваги при температурі конденсації газ буде містити (*a*) моль NO_2 та (*b*) моль N_2O_4.

Якщо N_2O_4 перерахувати згідно рівняння (1.18) в NO_2, загальний вміст оксиду нітрогену (IV) в газі складе (*a*+2*b*) моль. Тоді ступінь конденсації оксидів нітрогену можна визначити за рівнянням:

$$\eta = \frac{10-(a+2b)}{10}\cdot 100(\%). \qquad (5.7)$$

Якщо загальний тиск нітрозного газу позначити через (P), то парціальний тиск інертних газів дорівнюватиме:

$$P_{ін} = P - P_{NO_x} = P - \left(P_{NO_2} + P_{N_2O_4}\right) \qquad (5.8)$$

Оскільки об'єм інертних газів є величина незмінна, справедливі такі пропорції:

$$\frac{a}{P_{NO_2}} = \frac{90}{P - \left(P_{NO_2} + P_{N_2O_4}\right)}; \qquad (5.9)$$

$$\frac{b}{P_{N_2O_4}} = \frac{90}{P - \left(P_{NO_2} + P_{N_2O_4}\right)}. \qquad (5.10)$$

Звідки

$$a = 90\frac{P_{NO_2}}{P - \left(P_{NO_2} + P_{N_2O_4}\right)}; \qquad (5.11)$$

$$b = 90\frac{P_{N_2O_4}}{P - \left(P_{NO_2} + P_{N_2O_4}\right)}. \qquad (5.12)$$

Кількість несконденсованих оксидів нітрогену можна визначити за формулою:

$$V_{NO_x} = V_{ін}\cdot\frac{P_{NO_x}}{P_{ін}} = V_{ін}\cdot\frac{P_{NO_2} + P_{N_2O_4}}{P - \left(P_{NO_2} + P_{N_2O_4}\right)}, \qquad (5.13)$$

де $V_{NO_x} = V_{NO_2} + V_{N_2O_4}$ — об'єм NO_2 та N_2O_4, що виходять з конденсатора з інертними газами;

$V_{ін}$ — об'єм інертних газів.

З формули (5.13) видно, що кількість несконденсованих оксидів нітрогену, які виходять з інертними газами, прямо пропорційна кількості цих газів.

Розрахуємо ступінь конденсації оксидів нітрогену для таких умов:

- об'ємний вміст оксиду нітрогену (IV) в нітрозному газі — 10%;
- загальний тиск газової суміші — 10 атм.;
- температура конденсації — мінус 10°С.

Ступінь дисоціації тетраоксиду динітрогену (α) при –10°С дорівнює 9% (0,09 часток). Тиск пари (P_{NO_x}) над рідким оксидом нітрогену (IV) при –10°С становить 152 мм рт. ст.

Парціальний тиск NO_2 та N_2O_4 в насиченій парі визначають за рівнянням:

$$P_{NO_2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} \cdot P_{NO_x} = \frac{2 \cdot 0,09}{1+0,09} \cdot 152 = 25,1 \text{ мм рт.ст.}$$

$$P_{N_2O_4} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot P_{NO_x} = \frac{1-0,09}{1+0,09} \cdot 152 = 126,9 \text{ мм рт.ст.}$$

Тиск інертного газу становитиме:

$$P_{ін} = P - P_{NO_x} = P - \left(P_{NO_2} + P_{N_2O_4}\right) =$$
$$= 760 \cdot 10 - \left(25,1 + 126,9\right) = 7448 \text{ мм рт.ст.}$$

Кількість оксидів нітрогену, що виходять з інертними газами, дорівнює:

$$a = NO_2 = 90 \cdot \frac{25,1}{7448} = 0,3 \text{ моль},$$

$$b = N_2O_4 = 90 \cdot \frac{126,9}{7448} = 1,53 \text{ моль}.$$

Ступінь конденсації оксидів нітрогену становить:

$$\eta = \frac{10 - \left(a + 2b\right)}{10} \cdot 100 = \frac{10 - \left(0,3 + 2 \cdot 1,53\right)}{10} \cdot 100 = 66,4\%.$$

У нашому випадку доцільно проводити конденсацію оксидів нітрогену таким чином, щоб в рідкій фазі виходила суміш N_2O_3–N_2O_4. Величини тиску насиченої пари над розчинами N_2O_3–N_2O_4 при різних температурах наведені в табл. 5.3 (*Baume & Robert,* 1919).

Таблиця 5.3

Залежність тиску насиченої пари над сумішами N_2O_3-N_2O_4 від складу і температури

Температура, °С	Масовий вміст N_2O_3, %					
	0	20	40	60	80	100
	Тиск насиченої пари, мм рт. ст.					
–24	70	110	170	268	460	865
–16	108	168	260	409	685	1250
–8	172	262	398	623	1018	1785
0	258	400	600	925	1475	2480
8	396	590	882	1331	2072	3360
16	598	860	1270	1857	2825	4430
20	684	1040	1520	2130	3260	5000

При визначенні ступеня конденсації оксидів нітрогену слід враховувати не тільки ступінь полімеризації NO_2, але і селективність утворення N_2O_3.

Парціальні тиски насиченої пари над сумішами N_2O_3–N_2O_4 вище ніж над оксидом нітрогену (IV).

Оксид нітрогену (IV) можна повністю перетворити в рідину за атмосферного тиску, охолодивши його до 21,5°С. Однак досягти 100%-вої конденсації оксиду нітрогену (IV) практично неможливо з нітрозних газів. Тому процес конденсації проводять в два ступені: у першому конденсаторі, що охолоджується водою, і в другому конденсаторі, що охолоджується розсолом з температурою близько –15°С, доводячи температуру конденсації до –10°С. Охолоджувати нітрозні гази нижче –10°С не рекомендується, так як кристалізується оксид нітрогену (IV) та закупорює трубки апаратів.

Нітрозні гази, отримані за атмосферного тиску, окисненням аміаку киснем повітря, містять не більше 11% оксидів нітрогену, що відповідає їх парціальному тиску 83,5 мм рт. ст., тоді як тиск насиченої пари над рідким оксидом нітрогену (IV) при –10°С дорівнює 152 мм рт. ст. Отже, без застосування підвищеного тиску отримати рідкий оксид нітрогену (IV) з цих нітрозних газів не можна.

Беручи ступінь дисоціації N_2O_4 при –10°С на рівні 9%, визначимо тиск оксидів нітрогену при їх об'ємній концентрації 11% в перерахунку на NO_2:

$$P_{NO_2} + P_{N_2O_4} = 760 \cdot [0{,}11 \cdot 0{,}09 + \frac{0{,}11 \cdot 0{,}91}{2}] = 45{,}6 \text{ мм рт. ст.}$$

Для підвищення парціального тиску оксидів нітрогену до тиску насиченої пари, рівного 152 мм рт. ст., загальний тиск нітрозного газу потрібно збільшити до

$$152/45{,}6 = 3{,}33 \text{ атм.}$$

При подальшому підвищенні тиску оксиди нітрогену будуть конденсуватися. Чим вище тиск, тим більше ступінь конденсації.

Експериментальні дані (*Пронин*, 1935) про ступінь конденсації оксидів нітрогену в залежності від температури і тиску нітрозного газу, що містить 10% оксиду нітрогену (IV), наведені в табл. 5.4.

Таблиця 5.4

Вплив температури і тиску на ступінь конденсації (%) оксиду нітрогену (IV)

Тиск, атм	Температура, °С				
	+5	−3	−10	−15,5	−20
10	33,12	56,10	72,90	78,85	84,49
8	16,61	44,74	66,18	73,40	80,54
5	–	9,75	45,10	56,96	68,59

Присутність в нітрозних газах невеликої кількості пари води покращує умови конденсації оксидів нітрогену, сприяючи зниженню температури замерзання рідкої фази:

Масовий вміст H_2O, %	2	3	5,5	10	15	19,6
Температура замерзання, °С	−13,4	−14,2	−16,0	−19,0	−22,2	−25,4

На основі теоретичних та експериментальних досліджень розроблено технологічний процес отримання рідких сумішей N_2O_3–N_2O_4 методом конденсації оксидів нітрогену, які містяться в нітрозному газі після контактного окиснення аміаку киснем повітря, з подальшою ректифікацією багатокомпонентної системи оксиди нітрогену – нітратна кислота – вода. Принципова технологічна схема представлена на рис. 5.8.

Очищені аміак та повітря подають в змішувач **1** під тиском 0,6–0,8 МПа. Отримана аміачно-повітряна суміш із змішувача **1** надходить в конвертор **2**, де спалюється при температурі 880–910°С на платиновому каталізаторі.

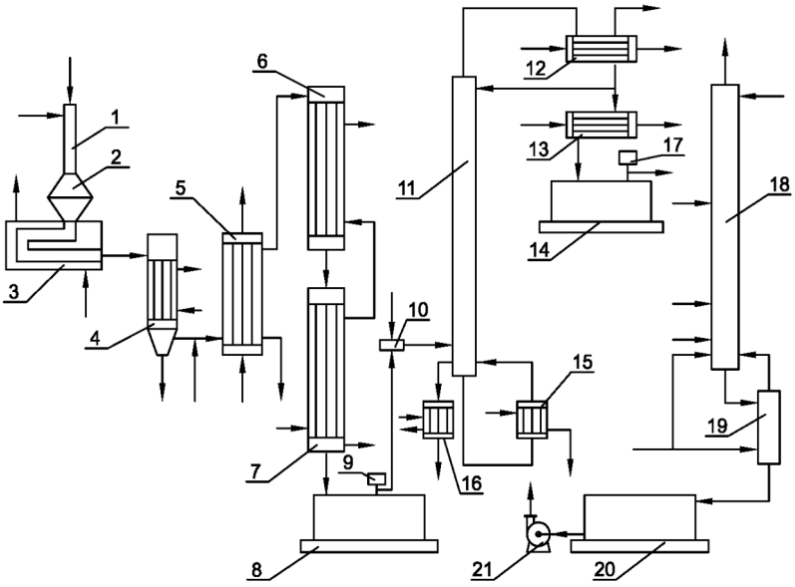


Рис. 5.8. Принципова технологічна схема отримання рідких сумішей N_2O_3–N_2O_4 методом конденсації оксидів нітрогену з нітрозних газів в складі виробництва неконцентрованої HNO_3 під тиском 0,8 МПа:
1 – змішувач; *2* – конвертор; *3* – котел-утилізатор; *4* – швидкісний холодильник; *5* – холодильник-окиснювач; *6* – холодильник-конденсатор оксидів нітрогену I щабля; *7* – холодильник-конденсатор оксидів нітрогену (I)I щабля; *8* – збірник рідких оксидів нітрогену; *9* – насос занурювальний; *10* – змішувач; *11* – ректифікаційна колона; *12* – конденсатор; *13* – холодильник готового продукту; *14* – збірник готового продукту; *15* – кип'ятильник; *16* – холодильник кубового відходу; *17* – насос занурювальний; *18* – абсорбційна колона; *19* – продувна колона; *20* – збірник неконцентрованої HNO_3; *21* – насос

Тепло реакції окиснення аміаку відводиться в котлі-утилізаторі **3** з отриманням пари тиском 4,0 МПа і температурою 450°С. Нітрозні гази з температурою 300–350°С з котла-утилізатора **3** направляють в швидкісний холодильник **4**, в якому швидко охолоджують водою до 40–50°С. При цьому утворюється нітратна кислота з масовою концентрацією 30–35%, яку подають в абсорбційну колону **18**. Осушений нітрозні газ проходять далі холодильник-окиснювач **5**, де частково окиснюється NO до необхідного співвідношення NO:NO_2. Ступінь окиснення NO до NO_2 регулюють подачею певної кількості повітря або чистого кисню. Використання чистого кисню дозволить зменшити кількість інертів в нітрозному газі і тим самим збільшити ступінь конденсації оксидів нітрогену. У холодильнику-окиснювачі **5**

частково утворюється нітратна кислота масовою концентрацією 58–60%, яку направляють в абсорбційну колону **18.**

Нітрозні гази з холодильника-окиснювача **5** подають послідовно в охолоджувані розсолом з температурою (−20)÷(−15)°С два холодильника-конденсатора **6** і **7**. Охолодження нітрозних газів в присутності залишкової розведеною нітратної кислоти дозволяє проводити процес при температурі до −20°С. В таких умовах виключена небезпека забивання трубчатки кристалами оксиду нітрогену (IV). При цьому утворюється рідка фаза багатокомпонентної системи оксиду нітрогену – нітратна кислота – вода, що розшаровується. Отримана рідка фракція збирається в збірнику рідких оксидів нітрогену **8** і передається занурювальним насосом **9** в змішувач **10**, в який також подають нітратну кислоту масовою концентрацією 50–55% зі збірника **20** насосом **21**.

Нітрозні гази після холодильника-конденсатора **7** надходять в нижню частину абсорбційної колони **18**. Зі змішувача **10** водний розчин нітратної кислоти та оксидів нітрогену надходить на третю тарілку ректифікаційної колони **11.** Вичерпна (нижня) частина ректифікаційної колони **11** є реактором, в якому в міру стікання суміші в куб апарату відбувається укріплення нітратної кислоти, а пара збагачується оксидами нітрогену. Рідка фаза в нижній частині колони ректифікації **11** підігрівається за допомогою виносного кип'ятильника **15**, обігрівається гарячим конденсатом водяної пари. Кубовий відхід, що містить оксид нітрогену (IV), нітратну кислоту і воду з нижньої частини колони ректифікації **11** подають в охолоджений розсолом з температурою (−10)÷(−15)°С холодильник **16** і далі в нижню частину абсорбційної колони **18.** Пара, що виходить з вичерпною частини ректифікаційної колони **11,** збагачуються монооксидом нітрогену і очищається від домішок нітратної кислоти і води в зміцнюючій (верхній) частини ректифікаційної колони **11**, яка забезпечена 15-ма тарілками. Зрошення зміцнюючої частини ректифікаційної колони **11** здійснюють флегмою, що надходить з конденсатора оксидів нітрогену **12**. Збагачена монооксидом нітрогену і очищена від нітратної кислоти і води пара конденсується в конденсаторі оксидів нітрогену **12**, що охолоджується розсолом з температурою (−10)÷(−15)°С. Рідкі оксиди нітрогену після конденсатора **12** діляться на дві частини. Частина сконденсованих оксидів нітрогену повертається в якості флегми в колону ректифікації **11** на зрошення зміцнюючій частини. Друга частина сконденсованих оксидів нітрогену в якості продукту охолоджується в холодильнику готового продукту **13** до (−5)÷(−10)°С і надходить до збірника готового продукту **14**, звідки занурювальним насосом **17** направляється на склад.

Нітрозні гази з холодильника-конденсатора оксидів нітрогену **7** і конденсатора оксидів нітрогену **12** подають в нижню частину абсорбційної колони **18**. Сюди ж подають кубовий відхід з холодильника **16**, додаткове повітря і нітрозний газ з продувної колони **19**. У середню частину абсорбцій-

ної колони **18** подають 30%-ву нітратну кислоту зі швидкісного холодильника **4** і 55–60%-ву нітратну кислоту з холодильника-окиснювача **5**. На зрошення абсорбційної колони **18** надходить глибокознезолена вода. Тарілки абсорбційної колони **18** охолоджують розсолом з температурою −10°С. З нижньої частини абсорбційної колони **18** нітратна кислота з масовою концентрацією 50–55% надходить на зрошення продувної колони **19**, де відбувається виділення розчинених оксидів нітрогену за допомогою повітря, що подається в нижню частину продувної колони **19.** Вибілена нітратна кислота з масовим вмістом оксидів нітрогену 0,1–0,2% з продувної колони **19** надходить до збірника **20**. Певну частину 50–55%-ої нітратної кислоти зі збірника **20** насосом **21** направляють в разі потреби в змішувач **10**, а іншу частину подають на виробництво аміачної селітри або інших нітратних добрив. Газ, що відходить з верхньої частини абсорбційної колони **18** після каталітичної очистки викидають в атмосферу.

5.6. Розробка технологічної схеми отримання рідких сумішей N_2O_3-N_2O_4 з інверсійних газів

Виділення оксидів нітрогену з нітрозного газу методом поглинання водними розчинами лугів дозволяє організувати виробництво рідких сумішей N_2O_3–N_2O_4 в складі агрегатів отримання неконцентрованої нітратної кислоти. Водні розчини лугів здатні поглинати триоксид динітрогену, для утворення якого потрібно значно менше часу, ніж для утворення тетраоксиду динітрогену, з більшою швидкістю в порівнянні з абсорбцією оксидів нітрогену водними розчинами нітратної кислоти. При поглинанні оксидів нітрогену водними розчинами лугів отримують необхідні для промисловості і сільського господарства солі нітритів та нітратів. Застосування лужного поглинання підвищує ступінь загального використання оксидів нітрогену до 98–99%.

Реакції, що протікають при поглинанні оксиду нітрогену (IV) водними розчинами карбонату натрію, можна представити такими рівняннями:

$$2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2,$$
$$2HNO_3 + Na_2CO_3 = 2NaNO_3 + H_2O + CO_2,$$
$$2HNO_2 + Na_2CO_3 = 2NaNO_2 + H_2O + CO_2.$$

Сумарне рівняння має вигляд:

$$2NO_2 + Na_2CO_3 = NaNO_2 + NaNO_3 + CO_2.$$

Реакції поглинання триоксиду динітрогену водними розчинами карбонату натрію протікають за рівняннями:

$$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2$$
$$2HNO_2 + Na_2CO_3 = 2NaNO_2 + H_2O + CO_2$$

Сумарне рівняння має вигляд:

$$N_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaNO_2 + CO_2$$

Порівняння реакцій, що протікають при абсорбції оксидів нітрогену водними розчинами нітратної кислоти, з наведеними вище реакціями показує, що при лужному поглинанні усуваються недоліки кислотного поглинання, пов'язаного з виділенням NO, мала швидкість окиснення якого сильно ускладнює його використання.

Коефіцієнти абсорбції оксидів нітрогену водним розчином їдкого натру, визначені авторами (*Кричевский & Канторович*, 1935), (*Перельман & Канторович*, 1940), (*Горфункель & Кильман*, 1956) при різному об'ємному співвідношенні $NO:NO_2$ в нітрозному газі, приведені в табл. 5.5.

Таблиця 5.5

Ступінь абсорбції (α) і коефіцієнти швидкості абсорбції (k) оксидів нітрогену водним розчином NaOH масовою концентрацією 20% при різних об'ємних співвідношеннях $NO:NO_2$ в нітрозному газі, температурі 25°С та тривалості поглинання 7 секунд

Показник	Об'ємне співвідношення $NO:NO_2$							
	0:100	18,8:81,2	25:75	50:50	65:35	75:25	81,3:18,7	90:10
Об'ємний сумарний вміст $NO+NO_2$, рівний 2%								
Загальний ступінь абсорбції, %	44,7	52,8	54,0	61,6	61,2	51,0	40,0	21,0
Ступінь абсорбції з отриманням $NaNO_2$, %	23,1	34,0	58,0	60,7	59,3	50,0	39,5	20,5
$k \cdot 10^3$ загальний	0,765	0,97	1,01	1,24	1,23	0,928	0,66	0,303
$k \cdot 10^3$ з отриманням $NaNO_2$	0,359	0,538	0,623	1,21	1,16	0,897	0,65	0,299
Об'ємний сумарний вміст $NO+NO_2$, рівний 1%								
Загальний ступінь абсорбції, %	33,0	41,0	44,2	54,0	53,0	47,0	39,2	21,0
Ступінь абсорбції з отриманням $NaNO_2$, %	17,2	29,0	34,9	53,8	52,0	46,5	39,0	20,5
$k \cdot 10^3$ загальний	0,517	0,682	0,757	1,01	0,97	0,823	0,644	0,303
$k \cdot 10^3$ з отриманням $NaNO_2$	0,245	0,442	0,554	0,993	0,964	0,818	0,640	0,299

Нехтуючи тиском оксидів нітрогену над водними розчинами лугів, розрахунок швидкості поглинання оксидів нітрогену проводиться за рівнянням:

$$\ln(1-\alpha) = -k \cdot q \cdot \frac{Q}{v} = -k \cdot q \cdot \tau, \qquad (5.14)$$

де k — коефіцієнт швидкості абсорбції (кількість оксидів нітрогену, що поглинаються в одну секунду 1 м^2 поверхні насадки, змоченою рідиною);

q — поверхня 1 м^3 насадки, м^2;

Q — вільний об'єм башти в частині, заповненій насадкою, м^3;

v — об'ємна швидкість нітрозних газів, м^3/с;

α — ступінь абсорбції оксидів нітрогену, частки одиниці;

τ — тривалість поглинання, с

У всіх випадках коефіцієнти швидкості абсорбції (k) еквімолекулярної суміші ($NO:NO_2 = 50:50$) оксидів нітрогену набагато більше коефіцієнтів швидкості абсорбції (k) оксиду нітрогену (IV) такої ж концентрації (в перерахунку на елементарний нітроген). З підвищенням вмісту оксидів нітрогену в нітрозному газі відмінності між коефіцієнтами швидкості абсорбції зменшуються.

Коефіцієнти швидкості абсорбції оксидів нітрогену також збільшуються зі зниженням концентрації лугу. У нейтральному, і в особливо кислому середовищі, швидкість абсорбції оксидів нітрогену знову зменшується, причому в водному або нітратнокислому середовищі оксид нітрогену (IV) поглинається швидше N_2O_3.

Швидкість поглинання оксидів нітрогену водним розчином карбонату натрію дещо менша, ніж водним розчином їдкого натру, так як діоксид вуглецю, що виділяється з Na_2CO_3, уповільнює поглинання оксиду нітрогену (IV) і, особливо, оксиду нітрогену (III). Швидкість абсорбції оксидів нітрогену водними розчинами лугів збільшується з підвищенням тиску нітрозного газу.

(*Горфункель & Кильман*, 1956) визначили коефіцієнти швидкості абсорбції (k) оксидів нітрогену вапняним молоком при різній лінійній швидкості нітрозного газу (w):

w, м/с	0,1625	0,2438	0,650
$k \cdot 10^3$, м$^{-2} \cdot$ с$^{-1}$	0,795	1,182	2,775

При лінійній швидкості нітрозного газу 0,325 м/с і часу перебування в насадковій вежі 11,1 с залежність ступеня абсорбції (α) оксидів нітрогену

вапняним молоком, що містить 6 г/л CaO, від накопичення в циркулюючому розчині нітриту і нітрату кальцію виражається рівнянням:

$$\alpha = 100 - 0{,}1042 \cdot C, \qquad (5.15)$$

де С — сумарний масовий вміст нітриту та нітрату кальцію у водному розчині, %.

При поглинанні оксидів нітрогену водними розчинами лугів одночасно протікають два процеси: окиснення NO і абсорбція отриманої суміші оксидів нітрогену, що відбувається в рідкій фазі. Ступінь окиснення NO в NO_2 прямо пропорційний вільному об'єму, займаному газовою фазою, а кількість поглинених оксидів нітрогену прямо пропорційна поверхні зіткнення нітрозних газів з рідиною, тому важливою умовою при отриманні нітритів є зменшення частки газового об'єму і збільшення частки поверхні взаємодії газу з рідиною.

При одночасному протіканні реакції окиснення NO до NO_2 і абсорбції оксидів нітрогену швидкість реакції зменшується ще швидше, так як одночасно з NO_2, що утворюється в процесі окиснення, поглинається еквівалентна кількість NO. Таким чином, концентрація NO в нітрозному газі знижується, швидкість окиснення його ще більше зменшується, що в свою чергу уповільнює поглинання оксидів нітрогену.

Швидкість окиснення NO при самостійному протікання реакції більша, ніж при супутньому цьому процесу поглинання отриманих оксидів нітрогену. Так, при окисненні NO на 49% швидкість самостійного процесу в 25,5 рази більша швидкості цього процесу з одночасним поглинанням отриманих оксидів нітрогену водними розчинами лугів:

$$\frac{1-\alpha}{1-2\cdot\alpha} = \frac{1-0{,}49}{1-2\cdot 0{,}49} = 25{,}5\,.$$

З технологічних міркувань вигідніше поглинати оксиди нітрогену у вигляді N_2O_3, який швидше утворюється і легше поглинається лугом, а потім переробляти нітритні солі в рідкі суміші N_2O_3–N_2O_4 та нітрати.

При сучасному технологічному процесі абсорбції оксидів нітрогену водними розчинами лугів завжди виходить суміш нітритів і нітратів (так звані нітрит-нітратні луги). Після вилучення $NaNO_2$ або $Ca(NO_2)_2$ луги піддають окисненню нітратної кислотою. Цей процес називається інверсією. При цьому протікають такі реакції:

$$NaNO_2 + HNO_3 = NaNO_3 + HNO_2,$$
$$Ca(NO_2)_2 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + 2HNO_2,$$
$$2HNO_2 = N_2O_3 + H_2O.$$

Сумарні реакції можуть бути виражені рівняннями (в дужках вказано зміну стандартної вільної енергії):

$$2NaNO_2 + 2HNO_3 = 2NaNO_3 + N_2O_3 + H_2O + 265{,}9\text{кДж}\ (-373\ \text{кДж})$$
$$Ca(NO_2)_2 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + N_2O_3 + H_2O + 234{,}9\text{кДж}\ (-80{,}8\ \text{кДж})$$

Реакції протікають з виділенням тепла і їх рівноваги зсунуті вправо. (*Кричевский & Канторович,* 1935) показали, що швидкість інверсії визначається швидкістю розкладання HNO_2, яка сильно збільшується з підвищенням температури і зниженням парціального тиску NO. При інверсії нітритних лугів (в області високих температур), як встановили автори роботи (*Атрощенко, Гончаренко & Седашева*, 1965), швидкість процесу контролюється швидкістю десорбції оксидів нітрогену, а не швидкістю розкладання HNO_2.

Для процесу інверсії лугів нітриту натрію нітратною кислотою з масовою концентрацією, що дорівнює 48%, при 100°С автори роботи (*Атрощенко & Седашева*, 1952) визначили такі константи швидкості інверсії:

Надлишок HNO_3, %	0	15	25	40
Константа швидкості інверсії, $с^{-1}$	0,042	0,101	0,140	0,231

Як інвертор застосовують колони тарілчастого типу. Нітрит-нітратні луги і нітратна кислота, що подаються, попередньо підігріваються. Для підтримки температури лугів в межах 80–105°С в інвертор вводиться гостра пара. Процес ведуть в надлишку нітратної кислоти. Луги, що виходять з інверсійної колони, містять близько 4–5% вільної HNO_3. У продувну колону подається повітря або кисень.

Гази, що виходять з інверсійної колони, використовують у виробництві рідких сумішей N_2O_3–N_2O_4, а гази з продувної колони направляють в абсорбційну колону. Надлишок нітратної кислоти в інвертованих лугах нейтралізують содою.

Аналізуючи дані про швидкість утворення HNO_3, швидкості абсорбції оксидів нітрогену водними розчинами лугів і інверсії нітритів, в залежності від співвідношення кислотного та лужного поглинання оксидів нітрогену, можна досягти мінімального часу протікання процесів та мінімальних об’ємів абсорбційних колон.

Для виробництва рідких сумішей N_2O_3–N_2O_4 доцільно отримувати максимально концентровані луги. Цього можна досягти шляхом відбору певної частини нітрозного газу після котла-утилізатора, коли співвідношення $NO:NO_2$ становить 50:50, що сприятливо відбивається на поглинанні оксидів нітрогену водними розчинами лугів.

Теоретичні та експериментальні дослідження дозволили розробити технологічну схему отримання рідких сумішей N_2O_3–N_2O_4 методом абсорбції оксидів нітрогену водними розчинами лугів з наступною інверсією водних розчинів нітритів нітратної кислотою і ректифікацією багатокомпонентної системи оксиди нітрогену – нітратна кислота – вода, що розшаровується. Принципова технологічна схема представлена на рис. 5.9.

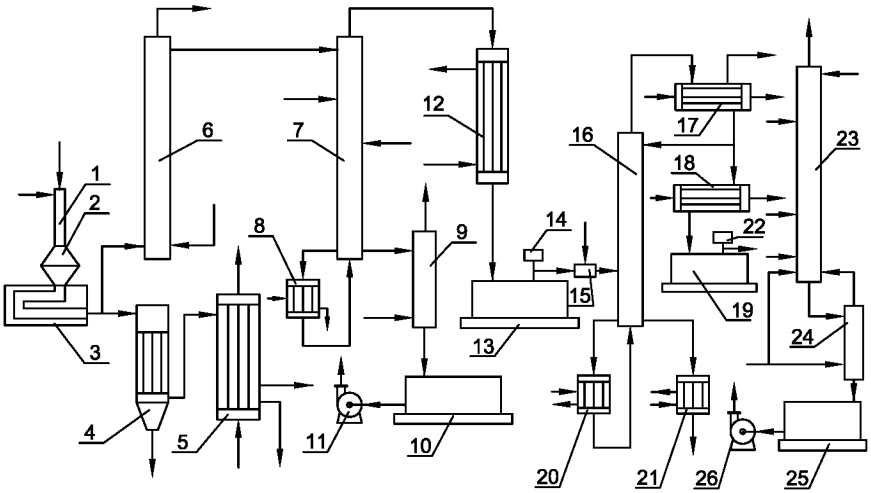


Рис. 5.9. Принципова технологічна схема отримання рідких сумішей N_2O_3–N_2O_4 інверсійних газів в складі виробництва неконцентрованої HNO_3 під тиском 0,8 МПа: *1, 15* – змішувач; *2* – конвертор; *3* – котел-утилізатор; *4* – швидкісний холодильник; *5* – холодильник-окиснювач; *6* – реактор; *7* – інверсійна колона; *8, 20* – кип'ятильник; *9, 24* – продувна колона; *10, 13, 19, 25* – збірник; *11, 26* – насос центробіжний; *12, 17* – конденсатор; *14, 22* – насос занурювальний; *16* – ректифікаційна колона; *18, 21* – холодильник; *23* – абсорбційна колона

Нітрозний газ, отриманий після спалювання очищеної аміачно-повітряної суміші із змішувача **1** в конверторі **2** і охолоджений від 880–910°С до 300–350°С в котлі-утилізаторі **3**, поділяють на два потоки. Одну частину нітрозного газу направляють в швидкісний холодильник **4**, в якому швидко охолоджують водою до температури 40–50°С. У цьому апараті виділяється нітратна кислота з масовою концентрацією 30–35%, яку

подають в абсорбційну колону **23**. Осушений нітрозний газ надходить в холодильник-окиснювач **5**, де основна маса NO окиснюється киснем до NO_2. Ступінь окиснення оксиду нітрогену (II) до оксиду нітрогену (IV) регулюють подачею певної кількості повітря. У холодильнику-окиснювачі **5** йде частково процес утворення нітратної кислоти масовою концентрацією 58–60%, яку направляють в інверсійну колону **7**. Нітрозний газ з холодильника-окиснювача **5** подають в нижню частину абсорбційної колони **23.**

Іншу частину нітрозного газу з котла-утилізатора **3** подають в нижню частину реактора **6**, який являє собою колону з тарілками провального типу. У нижню частину реактора **6** надходить також насичений водний розчин лугу (Na_2CO_3, NaOH, $Ca(OH)_2$). Прямоточний рух рідкої і газової фаз мінімізує наявність газового об'єму в реакторі, що знижує ступінь окиснення NO до NO_2 і, отже, підвищує вміст нітритів у лугах. Нітрозний газ, збіднений оксидами нітрогену, з верхньої частини реактора **6** з температурою 120–130°С направляють в нижню частину абсорбційної колони **23.**

Нітрит-нітратні луги з масовим співвідношенням $Me(NO_2)_n$:$Me(NO_3)_n$, рівним (25–30):1, з верхньої частини реактора **6** з температурою 120–130°С подають на зрошування інверсійної колони **7.** У середню частину інверсійної колони **7** подають нітратну кислоту масовою концентрацією 58–60% з холодильника-окиснювача **5** і нітратну кислоту масовою концентрацією 50–55% зі збірника **25** насосом **26**. Процес інверсії нітритів нітратною кислотою проводять при температурі 80–105°С, яку підтримують нагріванням утвореного насиченого водного розчину нітрату в кип'ятильнику **8**, куди підводять водяну пару з температурою 150°С.

З нижньої частини інверсійної колони **7** водний розчин нітрату надходить на зрошення продувної колони **9**. У нижню частину продувної колони **9** подають повітря, за допомогою якого виділяють з водного розчину солі розчинені оксиди нітрогену. Вибілений водний розчин нітрату з нижньої частини продувної колони **9** надходить до збірника **10**, звідки насосом **11** направляють на випарювання і кристалізацію. З верхньої частини продувної колони **9** нітрозний газ подають у нижню частину абсорбційної колони **23.**

З верхньої частини інверсійної колони **7** оксиди нітрогену, що містять домішки H_2O, HNO_3 та HNO_2, подають в охолоджуваний розсолом з температурою (−15)÷(−20)°С конденсатор **12**. Рідкі оксиди нітрогену з конденсатора **12** надходять до збірника **13**, з якого занурювальним насосом **14** подають в змішувач **15**, куди одночасно надходить нітратна кислота масовою концентрацією 50–55% зі збірника **25** насосом **26.** Зі змішувача **15** водний розчин нітратної кислоти та оксидів нітрогену надходить на третю тарілку ректифікаційної колони **16**. Рідка фаза в нижній частині колони ректифікації **16** підігрівається за допомогою виносного кип'ятильника **20**, обігрівається гарячим конденсатом водяної пари. Кубовий відхід з нижньої частини колони ректифікації **16** подають в охолоджуваний розсолом з температурою

(−10)÷(−15)°С холодильник **21**, з якого направляють в нижню частину абсорбційної колони **23**. З нижньої (вичерпної) частини ректифікаційної колони **16** пара надходять у верхню (зміцнюючу) частина, яка забезпечена 15-ма тарілками, де відбувається очищення оксидів нітрогену від домішок нітратної кислоти і води. Зрошення зміцнюючої частини ректифікаційної колони **16** здійснюють флегмою, що надходить з конденсатора оксидів нітрогену **17**. Очищені від нітратної кислоти і води оксиди нітрогену з верхньої частини колони ректифікації **16** направляють в конденсатор **17**, охолоджуваний розсолом з температурою (−10)÷(−15)°С. Рідкі оксиди нітрогену після конденсатора **17** ділять на два потоки. Одну частину сконденсованих оксидів нітрогену повертають в якості флегми в колону ректифікації **16** на зрошення зміцнюючої частини. Другу частину рідких оксидів нітрогену охолоджують в холодильнику готового продукту **18** до (−5)÷(−10)°С і передають до збірника **19**, звідки занурювальним насосом **22** направляють на склад.

Нітрозні гази з холодильника-окиснювача **5**, реактора **6**, продувних колон **9** і **24**, конденсатора оксидів нітрогену **17** подають в нижню частину абсорбційної колони **23**. Сюди ж подають кубовий відхід з холодильника **21** і додаткове повітря. У середню частину абсорбційної колони **23** подають 30%-ву нітратну кислоту з швидкісного холодильника **4.**

На зрошення абсорбційної колони **23** подають глибоко знесолену воду. Тарілки абсорбційної колони **23** охолоджують розсолом з температурою −10°С. З нижньої частини абсорбційної колони **23** нітратна кислота з масовою концентрацією 50–55% надходить на зрошення продувної колони **24**, де відбувається виділення розчинених оксидів нітрогену за допомогою повітря, що подається в нижню частину продувної колони **24.** Вибілена нітратна кислота з масовим вмістом оксидів нітрогену 0,1–0,2% з продувної колони **24** надходить до збірника **25**. Певні частини 50–55%-вої нітратної кислоти зі збірника **25** насосом **26** направляють в разі потреби в інверсійну колону **7** і змішувач **15**, а іншу частину подають на виробництво аміачної селітри або інших нітратних добрив. Газ, що відходить з верхньої частини абсорбційної колони **23** після каталітичної очистки викидають в атмосферу.

Таким чином, розроблено та запропоновано технологічні схеми отримання рідких сумішей N_2O_3 і N_2O_4 різними способами. На дослідно-промисловій установці, створеної в складі виробництва концентрованої нітратної кислоти методом прямого синтезу, отриманий теплоносій на основі рідких сумішей N_2O_3–N_2O_4**,** що відповідає технічним умовам.

5.7. Технологічна схема газорідинного окиснення оксиду нітрогену (IV) озоном і поглинання N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою

Принципова технологічна схема газорідинного окиснення оксиду нітрогену (IV) озоном і поглинання N_2O_5 концентрованою HNO_3 була розроблена на основі теоретичних, фізико-хімічних і технологічних досліджень, представлених в даній роботі. В результаті великого виділення тепла реакцій (2.40)–(2.42) відбувається значний винос N_2O_4, що не прореагував, тому такий варіант є неефективним. Окиснення оксиду нітрогену (IV) озоно-кисневою сумішшю повинно бути відокремлено від процесу абсорбції N_2O_5, що утворюється, концентрованою HNO_3.

При вивченні процесу окиснення оксиду нітрогену (IV) було встановлено, що необхідне його стадійне проведення. На першій стадії доцільно використовувати своєрідний реактор-випарник, в якому за рахунок тепла, що утворюється при окисненні певної кількості оксиду нітрогену (IV), відбувається повне випаровування оксидів нітрогену. На наступній стадії слід дозувати порції озоно-кисневої суміші так, щоб не допустити нагріву газу вище 40°С. Оскільки вміст N_2O_5 в газовій фазі залежить від концентрації озону в вихідній суміші і співвідношення реагентів, то для отримання максимального виходу N_2O_5 необхідно підтримувати стехіометричне співвідношення N_2O_4:O_3 або подавати надлишок оксиду нітрогену (IV).

Для розрахунку процесу абсорбції N_2O_5 концентрованою HNO_3 і проектування масообмінної апаратури отримані відомості, які відсутні в літературі, зі складу газової фази над розчинами HNO_3–N_2O_5, що дозволяють встановити його оптимальний склад і, таким чином, мінімізувати число тарілок колони абсорбції.

Істотну роль грає температурний режим в реакторі, який повинен витримуватися в дуже вузькому інтервалі, щоб не допустити розкладання N_2O_5 і O_3 та запобігти кристалізації N_2O_5. Тому температура озоно-кисневої суміші, що подається в реактор, повинна становити 0–10°С, а озоно-повітряної суміші (−10)÷(+20)°С.

В умовах рівноваги концентрація N_2O_5 в розчині максимальна, але при цьому різко підвищується його температура кристалізації, що може привести до забивання апаратури твердими частинками. Щоб уникнути даного явища слід підтримувати температуру нітрозного газу на 5–10°С вище за температуру кристалізації при даній пружності N_2O_5, а температуру рідини на 5–10°С нижче за ту температуру, при якій пружність N_2O_5 над розчином дорівнює його пружності, яку дає вузол окиснення.

Інтенсивність процесу абсорбції N_2O_5 концентрованою HNO_3 значною мірою залежить від лінійної швидкості газу, із збільшенням якої з одного боку, підвищується поверхня масообміну, а з іншого боку, знижується час

контакту між газовою і рідкою фазами. Отже, існує певний інтервал лінійних швидкостей газу, при якому відбувається найбільш ефективне поглинання N_2O_5. З гідродинамічної точки зору, як показали експериментальні дані, лінійна швидкість газу повинна становити 0,2–0,4 м/с.

Істотний вплив на стійкість розчинів HNO_3–N_2O_5 надає присутність в них оксиду нітрогену (IV). Оскільки озон не може розчинятися в рідкій фазі, то при обробці ним розчинів HNO_3–N_2O_5 не відбувається стабілізації розчину. Відносно стійкі розчини HNO_3–N_2O_5 можуть бути отримані при масовому вмісті оксиду нітрогену (IV) рівному 0,5–2,0%. У зв'язку з чим доцільно в нітрозному газі після реактора підтримувати не надлишок озону, а невеликий надлишок N_2O_4, що також дуже важливе з погляду зниження витрати O_3, який є коштовною сировиною.

З метою зниження втрат зв'язаного нітрогену для поглинання N_2O_5 раціонально було б використовувати нітратну кислоту азеотропного складу, оскільки пружність пари над нею мінімальна, особливо при низьких температурах. Застосування нітратної кислоти, що містить велику кількість води, різко підвищує вартість готового продукту через значну перевитрату оксиду нітрогену (IV) і озону. У зв'язку з цим N_2O_5 необхідно поглинати концентрованою HNO_3, а для зменшення викидів в атмосферу слід встановити поглинач, зрошуваний водою.

В процесі абсорбції оксидів нітрогену концентрованою нітратною кислотою разом з їх фізичним розчиненням утворюються сольватні сполуки унаслідок іонізації N_2O_4 і N_2O_5 і асоціації з молекулами HNO_3. Масовий вміст N_2O_5 в розчині досягне 30%, а N_2O_4 — до 2%. Оскільки оксиди нітрогену поглинають кислотою, що містить близько 0,3% N_2O_4, то в газах, що відходять з абсорберу, будуть присутні не лише пара HNO_3, але й оксид нітрогену (IV), що приводитиме до утворення оксиду нітрогену (II) у водяному промивачі. При цьому доцільно отримувати нітратну кислоту масовою концентрацією 58–60% або 98%.

Поглинання оксидів нітрогену концентрованою HNO_3 можна ефективно здійснювати в колонах з кільцевою насадкою, ковпачковими або ситковими тарілками, а кислої пари — у водяному промивачі, забезпеченого кільцевою насадкою або ситковими тарілками.

Технологічний процес отримання N_2O_5 і його абсорбції концентрованою нітратною кислотою включає такі основні стадії:

- осушення кисню і його озонування;
- окиснення оксиду нітрогену (IV) озоно-кисневою сумішшю;
- поглинання оксидів нітрогену концентрованою нітратною кислотою;
- очистка газів, що відходять, від кислої пари.

Присутність вологи в кисні негативно впливає на роботу озонаторів (*Кожинов & Кожинов*, 1974), тому газ необхідно заздалегідь осушити. Із збільшенням вологості газу знижується ступінь утворення озону і продук-

тивність озонатору, підвищується вміст нітратної кислоти, що викликає корозію конструкційних матеріалів.

В даний час для осушення газів застосовують пористі поглиначі, хімічні речовини та охолодження. Мікропористі поглиначі, до яких відносяться силікагель, алюмогель і гідрат оксиду заліза мають виключно високу поглинаючу здатність і легко відновлюють свою активність шляхом нагрівання. Зневоднення газів методом охолодження в теплообмінниках зручне і раціональне, але вимагає застосування дорогого і складного устаткування для забезпечення безперервності процесу, що економічно доцільно при періодичних режимах роботи. Найбільш ефективним є комбінований метод осушення, що включає охолодження газу до певної температури без заморожування вологи і пористий поглинач. Вказаний метод дає можливість легко отримувати точку роси, рівну −50°С, що забезпечує проведення озонування з оптимальною електричною віддачею. Озон може утворюватися в процесах з поглинанням енергії, коли кисень розпадається на атоми, які взаємодіють з молекулами. Одним із способів отримання озону є обробка кисню в тихому електричному розряді, який характеризується двома температурами: електронною, рівною 10000–12000°С, і молекулярною, рівною декілька десятків градусів. Щоб уникнути пошкодження електродів і діелектриків, а також для запобігання передчасному розкладанню озону необхідне охолодження озонатору. Частота струму живлення генератора озону становить 50 Гц. Використання струму живлення частотою 500–800 Гц дозволяє збільшити продуктивність озонатору в три рази. Проте при високих частотах струму живлення необхідний спеціальний пристрій для точного регулювання напруги, оскільки за межами певних значень потужності розкладання озону переважає над його утворенням. Залежно від типу озонатору, потужності і частоти струму живлення подається напруга 6–25 кВ.

Окиснення оксиду нітрогену (IV) перебігає порівняно швидко з виділенням великої кількості тепла, яке необхідно рівномірно відвести, щоб уникнути надмірного підвищення температури, яка сприяє розкладанню N_2O_5 і O_3. Стадійне проведення процесу і використання частки тепла реакції на випаровування оксидів нітрогену дозволяє підтримувати в реакторі оптимальну температуру 25–40°С. Оскільки в рідких оксидах нітрогену міститься до 5% HNO_3, то при їх випаровуванні виділяється вибілена кислота, яку доцільно використовувати для поглинання N_2O_5. З метою отримання насиченого і стійкого розчину HNO_3–N_2O_5 необхідно підтримувати в нітрозному газі, який виходить з реактору, надлишок оксиду нітрогену (IV), що вимагає суворого дотримування співвідношення вихідних реагентів. Процес, що перебігає в реакторі, контролюють шляхом відбору нітрозного газу для аналізу і візуально за допомогою оглядових ліхтарів.

Поглинання оксидів нітрогену концентрованою нітратною кислотою проводять при (−10)÷(+10)°С в колоні з ковпачковими тарілками, оскільки

барботажний режим сприяє кращому зніманню тепла. Концентрація N_2O_5 в нітрозному газі і температура процесу помітно впливають на рівноважний вміст N_2O_5 в рідкій фазі. При пониженні температури і підвищенні концентрації N_2O_5 в нітрозному газі вміст N_2O_5 в готовому продукті збільшується. Число тарілок колони абсорбції залежить від ступеня поглинання N_2O_5 і температури. При (−10)÷(+10)°С і ступенем поглинання N_2O_5 80% з урахуванням ККД тарілки реальне число ковпачкових тарілок становить 10–12.

Очищення газів, що відходять з колони абсорбції, від кислої пари здійснюють у водяному промивачі при 10–20°С. Пара HNO_3 добре розчиняється у воді і тому її поглинання особливих труднощів не представляє. Процес абсорбції оксидів нітрогену вивчений достатньо всебічно і глибоко. Оскільки вміст оксидів нітрогену в газах, що відходять, на два порядки нижче в порівнянні з концентрацією HNO_3, то їх поглинання не є складною проблемою. При абсорбції кислої пари під атмосферним тиском і створенні певних умов можливе отримання 58–60% HNO_3. Для видалення розчинених оксидів нітрогену нітратну кислоту, що утворюється, продувають повітрям в колонному апараті з шістьма ситчастими тарілками.

Принципова технологічна схема представлена на рис. 5.10. Кисень з температурою навколишнього середовища подають до теплообмінника **1**, в якому його охолоджують до (−5)÷(−10)°С. З верхньої частини теплообмінника **1** кисень поступає в один з періодично працюючих осушувачів **2**, які приєднані паралельно. Коли перший осушувач **2** знаходиться в робочому режимі, другий піддається регенерації. Регенерацію здійснюють нагрівом парою з температурою 180–200°С. Осушення газу за допомогою селікагелю дозволяє отримувати точку роси −50°С, якій відповідає концентрація води $5 \cdot 10^{-5}$ кг/м^3.

З осушувача **2** газ поступає в охолоджуваний водою з температурою 15°С озонатор **3**, де отримують озон. Озоно-кисневу суміш, що утворюється, яка містить 5% O_3, з температурою 20–25°С подають в колектор, в якому розділяють її на чотири потоки. Частку озоно-кисневої суміші подають у випарник рідкого оксиду нітрогену (IV), розташований в нижній частині реактору **4**. Кільцеву керамічну насадку випарника зрошують рідким оксидом нітрогену (IV), що містить нітратну кислоту, поступаючим з ємкості **7** за допомогою занурювального насосу **8**. В результаті виділення тепла реакції окиснення відбувається повне випаровування оксиду нітрогену (IV), який з газом поступає в реакційні зони реактора **4.**

З нижньої частини випарника вибілена HNO_3 з температурою 20–30°С поступає в збірник **5**, з якого занурювальним насосом **6** її подають в ємність **13**. Газоподібний оксид нітрогену (IV) окиснюють послідовно в трьох реакційних зонах, в які подають свіжі порції озоно-кисневої суміші так, щоб температура в них становила 25–40°С. З метою попередження кристалізації

оксидів нітрогену на охолоджуючих поверхнях теплообмінників реакційних зон температура холодоагенту має становити (−10)÷0°С.

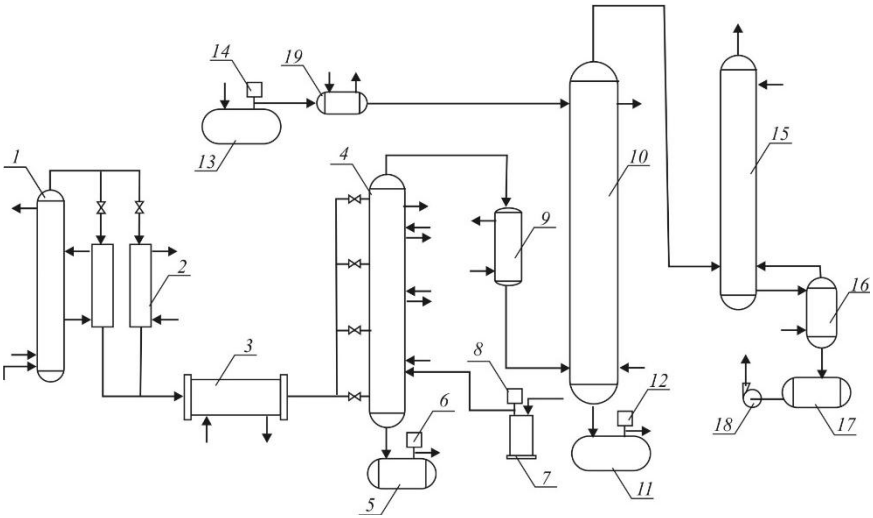


Рис. 5.10. Принципова технологічна схема газорідинного окиснення оксиду нітрогену (IV) озоно-кисневою сумішшю і поглинання N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою:
1, 9, 19 – теплообмінник; *2* – осушувач; *3* – озонатор; *4* – реактор; *5, 11, 17* – збірник; *6, 8, 12, 14, 18* – насос; *7, 13* – ємність; *10* – колона абсорбції; *15* – водяний промивач; *16* – продувна колона

Нітрозний газ з верхньої частини реактора **4** подають в теплообмінник **9**, в якому його охолоджують до (−5)÷(+5)°С, і направляють в нижню частину колони абсорбції **10**. Концентровану HNO_3 з ємності **13** занурювальним насосом **14** подають в теплообмінник **19**, де її охолоджують до −10°С і направляють на зрошення колони абсорбції **10**. Колону абсорбції **10** охолоджують холодоагентом, що має температуру (−10)÷(+15)°С.

Розчин, що містить 25–30% N_2O_5, 1–2% N_2O_4 і 68–74% HNO_3, з температурою (−5)÷0°С з нижньої частини колони абсорбції **10** стікає в збірник готового продукту **11**, звідки занурювальним насосом **12** його подають на отримання нітропохідних. З верхньої частини колони абсорбції **10** газ, що містить кислі пари, подають в нижню частину водяного промивача **15**, зрошуваного водою з температурою 15°С.

Водний розчин HNO_3, з концентрацією 58–60% мас. і близько 2% оксидів нітрогену, з температурою 30°С з нижньої частини водяного промивача **15** поступає на зрошення продувної колони **16**, в нижню частину якої по-

дають повітря. Продукційна HNO_3, що містить не більше 0,01% оксидів нітрогену, з нижньої частини продувної колони **16** поступає в збірник **17**, з якого циркуляційним насосом **18** її подають на виробництво аміачної селітри. Видування оксидів нітрогену виключають в тому випадку, якщо слабку нітратну кислоту застосовують для отримання концентрованої HNO_3.

Повітря, що містить оксиди нітрогену, з верхньої частини продувної колони **16** направляють на абсорбцію в нижню частину водяного промивача **15**. Гази, що виходять з водяного промивача **15** подають на каталітичну очистку або використовують у виробництві нітратної кислоти на стадії доокиснення нітрозного газу.

У розробленій технологічній схемі окиснення оксиду нітрогену (IV) озоно-кисневою сумішшю і поглинанні N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою відсутні тверді і рідкі відходи, а вихлопний газ піддається ретельному очищенню від кислої пари до санітарних норм. Створення установки у складі цеху виробництва концентрованої HNO_3 методом прямого синтезу дозволить без додаткових витрат утилізувати незначні кількості отримуваної слабкої кислоти і залишкові кислі пари в газі, що відходить, піддати розкладанню на існуючій установці низькотемпературного каталітичного очищення. Використовуваний в технологічному процесі озон повністю витрачається на стадії окиснення оксиду нітрогену (IV), що не загрожує забрудненню навколишнього середовища.

5.8. Дослідно-промислові випробування технологічної схеми розкладання концентрованої нітратної кислоти і ректифікації продуктів, що утворюються

Представлені в даній роботі теоретичні та експериментальні дослідження показують, що найбільш ефективним і реальним способом отримання складних нітруючих сумішей на основі розчинів HNO_3–N_2O_5 є термічне розкладання нітратної кислоти надазеотропної концентрації і ректифікація багатокомпонентної системи HNO_3– оксиди нітрогену –H_2O, що утворюється (*СССР Патент* № 149290, 1979), (*СССР Патент* № 170246, 1981), (*СССР Патент* № 253830, 1986), (*СССР Патент* № 284871, 1987), (*Созонтов, Гринь & Кошовец*, 2000). Як початкові дані для розробки і створення технологічного процесу були використані результати досліджень кінетики розкладання HNO_3 і розчинів HNO_3–N_2O_5, фазової рівноваги рідина – пара в системах HNO_3–N_2O_5 і HNO_3–N_2O_5–N_2O_4, пружності пари і температур кипіння в цих системах, технологічних і гідродинамічних параметрів ректифікації продуктів, що утворюються при розкладанні HNO_3.

Отримані дані показали, що швидкість розкладання водних розчинів HNO_3 перебігає за рівнянням другого порядку з енергією активації

121,0–123,9 кДж/моль і збільшується із зростанням температури і концентрації HNO_3. Для інтенсифікації процесу розкладання HNO_3 необхідне не лише підвищення температури процесу, але і доцільне збільшення концентрації HNO_3 шляхом її ректифікації.

Оскільки швидкість розкладання розчинів HNO_3–N_2O_5 значно менше швидкості розкладання N_2O_5 в газовій фазі, то при ректифікації продуктів розкладання HNO_3 дуже важливо створити мінімальний об'єм парової фази, на кільцевій насадці зміцнюючої частини колони.

Отримання насичених розчинів HNO_3–N_2O_5 значною мірою визначається температурним режимом по висоті колони ректифікації. Наявність двох азеотропних точок, зникаючих при 47°С, вказує на те, що ректифікацію продуктів розкладання HNO_3 необхідно проводити не нижче вказаної температури. При конденсації готового продукту необхідно враховувати різний вплив пружності пари N_2O_5 і N_2O_4 на склад рідкої фази системи HNO_3–N_2O_5–N_2O_4, що дозволить виділити N_2O_4 і понизити його вміст в конденсаті.

Дані з фазової рівноваги рідина – пара в системі HNO_3–N_2O_5 вказують на утворення важколетких асоціатів $N_2O_5 \cdot nHNO_3$ при низьких температурах, що веде до підвищення пружності пари HNO_3. Проте існування азеотропу з мінімумом тиску дозволить отримувати при −20°С розчин, що містить 20% N_2O_5, і подальше пониження температури незначно підвищує його вміст. Зсув азеотропів з мінімумом і максимумом тиску з підвищенням температури та їх зникнення, дає можливість отримувати аналогічний продукт з меншими енергетичними витратами. При термічному розкладанні HNO_3 і ректифікації продуктів, що утворюються, отримують в дистиляті розчин HNO_3–N_2O_5, а в кубовому розчині — 70–72%-ву HNO_3. Оксид нітрогену (IV), що присутній в початковій концентрованій HNO_3 та той, що утворюється при її розкладанні, буде присутній в дистиляті, кубовому розчині і газах, що відходять.

Істотний вплив на ступінь розкладання N_2O_5 в процесі ректифікації надає час перебування пари в зміцнюючій частині колони. При подачі 0,04 т повітря на 1 т N_2O_5 швидкість газу становить 0,53 м/с, що забезпечує мінімальне розкладання N_2O_5.

Для отримання продукту необхідного складу треба чітко витримувати температуру флегми, що подається на зрошення зміцнюючої частини колони ректифікації. Отримані експериментальні дані дають можливість з достатньою для технологічного процесу точністю визначити температурний режим ректифікації і конденсації. При температурі флегми 53°С або 72°С може бути отриманий розчин, що містить 15% N_2O_5, а при 58–66°С — масовий вміст N_2O_5 в розчині досягає 20%. На стадії конденсації при температурі не менше 30°С масовий вміст оксиду нітрогену (IV) в готовому продукті становить не більше 2%.

Флегмове число і число теоретичних тарілок зміцнюючої частини колони ректифікації також істотно впливають на склад готового продукту. Зміна кількості флегми досягається збільшенням поверхні теплообмінника при невисокому перепаді температур. Насичені розчини HNO_3–N_2O_5 отримують при флегмовому числі 6–9, якому відповідає 11,0–7,5 теоретичних тарілок.

Технологічний процес термічного розкладання концентрованої нітратної кислоти і ректифікації продуктів, що утворюються, складається з таких стадій:

- термічне розкладання концентрованої нітратної кислоти з подальшою ректифікацією багатокомпонентної системи HNO_3–N_2O_5–N_2O_4–H_2O;
- конденсація розчину HNO_3–N_2O_5;
- очистка газів, що відходять, від кислої пари.

Концентрована нітратна кислота порівняно стійка сполука, яка піддається іонізації з утворенням N_2O_5, що знаходиться в рівновазі. Рівновага зсувається в праву сторону при підвищенні температури і пониженні концентрації H_2O. Розкладання HNO_3 прискорюється при нагріванні, і вона повністю розпадається при 260°С. Оскільки процес доцільно проводити за атмосферного тиску, то розкладання HNO_3 перебігає при 85–86°С, коли ступінь розкладання досягає тільки 10%. Інтенсифікувати процес можна шляхом видалення N_2O_5 і H_2O із зони реакції.

За однакових умов швидкість розкладання розчинів HNO_3–N_2O_5 на два порядки вища, ніж HNO_3. Оскільки при зниженні температури швидкість розкладання розчинів HNO_3–N_2O_5 зменшується, то в процесі їх ректифікації слід враховувати цю обставину. Швидкість розкладання розчину насиченого до 20% N_2O_5 зменшується в 1,4 рази з пониженням температури від 70 до 20°С. Проте для отримання розчину HNO_3–N_2O_5 такого складу необхідно підтримувати температуру флегми 60–64°С, що дозволяє зменшувати швидкість розкладання тільки в 2–4 рази. Для зниження ступеня розкладання N_2O_5 доцільно скоротити час його перебування в зоні ректифікації, збільшивши лінійну швидкість газу за рахунок подачі повітря в колону. Воду, що міститься в повітрі, видаляють у вичерпній частині колони ректифікації, що приводить до незначного зниження концентрації HNO_3 в кубовому розчині. Такий спосіб осушення повітря набагато ефективніший за інші варіанти, не вимагає додаткового устаткування і скорочує енерговитрати. При ректифікації концентрованої нітратної кислоти у вичерпній частині колони досягається склад кислоти відповідний азеотропному, який обмежує ступінь використання HNO_3.

На стадії розкладання HNO_3 і ректифікації багатокомпонентної системи мають місце різні склади розчинів по висоті колони, які залежно від температури неоднозначно впливають на корозійну стійкість конструкційних матеріалів. Порівняно стійкі до концентрованої HNO_3 і розчинів

HNO_3–N_2O_5 при 60–70°С — алюміній високої чистоти, неіржавіюча сталь марки 02Х8Н22С6 і фторопласт, а до 70%-вої HNO_3 при 120–122°С — титан і фторопласт. Виходячи з корозійної стійкості вказаних матеріалів, рекомендовано виготовлення колони ректифікації з неіржавіючої сталі марки 08Х18Н10Т, футерованою фторопластом; дефлегматора і конденсатора — з алюмінію або неіржавіючої сталі марки 02Х8Н22С6; кип'ятильника — з титану.

Не дивлячись на дотримання необхідних технологічних і гідродинамічних параметрів процесу ректифікації розчинів HNO_3–N_2O_5 несконденсовані пари, що виходять з дефлегматора збагачені оксидом нітрогену (IV), при повній конденсації якого утворюється некондиційний продукт. З метою отримання продукту, що відповідає показникам якості, необхідне суворе встановлення температурного режиму на стадії конденсації розчину HNO_3–N_2O_5.

Бінарні розчини HNO_3–N_2O_5 і HNO_3–N_2O_4 мають достатньо близькі температури конденсації, різниця яких залежно від вмісту оксидів нітрогену становить 0,8–1,4°С. В той же час температура конденсації N_2O_5 дорівнює ~47°С, а N_2O_4 становить 21,5°С, що дає можливість при охолодженні пари до 30°С насамперед сконденсувати HNO_3 і N_2O_5. В розчині HNO_3–N_2O_5 пари оксиду нітрогену (IV), що знаходяться у контакті з рідкою фазою, будуть лише частково розчинятися. Зниженню розчинності оксиду нітрогену (IV) до певної міри сприятиме присутнє в системі повітря, яке зменшує парціальний тиск NO_2 і N_2O_4 і час контакту газової і рідкої фаз. Зміна температури від 30°С у той або інший бік по-різному впливає на процес конденсації. При підвищенні температури зменшується розчинність оксиду нітрогену (IV), але збільшується ступінь розкладання N_2O_5, а при пониженні температури, навпаки, розчинність NO_2 і N_2O_4 збільшується, але знижується ступінь розкладання N_2O_5.

Поглинання кислої пари, що міститься в технологічному повітрі, яке виходить з конденсатору, здійснюють послідовно в кислотному і водяному промивачах. Розчинність оксиду нітрогену (IV) в концентрованій нітратній кислоті залежить від температури. При 78°С оксид нітрогену (IV) практично не розчиняється, а насичений розчин HNO_3–N_2O_4 утворюється при 22,8°С. Суміш розшаровується при масових концентраціях оксиду нітрогену (IV) 54–97%. Разом з фізичним розчиненням N_2O_4 утворюється сольватна сполука унаслідок його іонізації і асоціації з молекулою HNO_3. Зменшення концентрації HNO_3 знижує розчинність N_2O_4, оскільки вода руйнує сольват і утворює міцний гідрат. Найбільш сприятливою умовою абсорбції оксиду нітрогену (IV) 98%-вою HNO_3 в колоні з ситчастими тарілками під атмосферним тиском є температура, рівна −10°С, при якій утворюється розчин, що містить 30–40% N_2O_4.

Оскільки вживана для поглинання кислої пари концентрована HNO_3 містить до 0,3% N_2O_4, то повітря, що відходить з кислотного промивача, містить головним чином HNO_3 і домішки оксиду нітрогену (IV). Масове співвідношення HNO_3:N_2O_4 становить близько 99:1, тому поглинання кислої пари у водяному промивачі особливих труднощів не представляє, і вихлопний газ може бути очищений до санітарних норм. Для поглинання кислої пари доцільне застосування колонного апарату з ситчастими тарілками.

Отриманий в кислотному промивачі нітроолеум і слабку нітратну кислоту з водяного промивача використовують у виробництві концентрованої HNO_3.

Принципова технологічна схема отримання розчинів HNO_3–N_2O_5 представлена на рис. 5.11. Проект дослідно-промислової установки отримання розчинів HNO_3–N_2O_5 виконаний Державним науково-дослідним і проектним інститутом хімічних технологій "Хімтехнологія" (м. Сєвєродонецьк), а створена вона у складі цеху виробництва концентрованої нітратної кислоти методом прямого синтезу ПрАТ "Сєвєродонецьке об'єднання Азот".

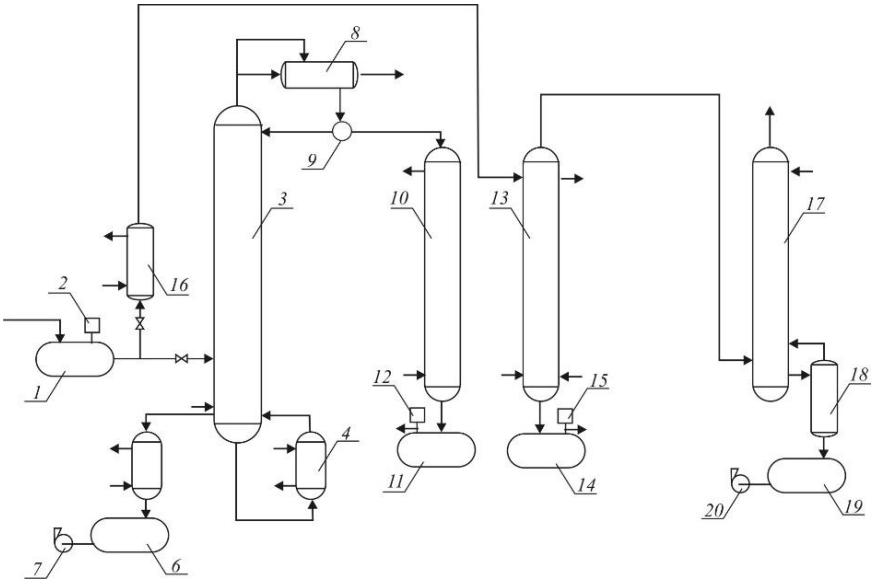


Рис. 5.11. Принципова технологічна схема отримання розчинів HNO_3–N_2O_5:
1 – ємність; *2, 7, 12, 15, 20* – насос; *3* – колона ректифікації;
4, 5, 8, 10, 16 – теплообмінник; *6, 11, 14, 19* – збірник; *9* – сепаратор;
13 – кислотний промивач; *17* – водяний промивач; *18* – продувна колона

Концентровану нітратну кислоту, що містить не більше 0,3% N_2O_4, з ємності **1** занурювальним насосом **2** безперервно подають в середню частину колони ректифікації **3**, де відбувається розділення пари нітратної кислоти і води. При стіканні рідкої фази в куб колони відбувається підвищення в ній концентрації H_2O і збагачення пари нітратною кислотою. Кубова частина колони ректифікації **3** обігрівається за допомогою виносного теплообмінника (кип'ятильника) **4**, в який подають водяну пару з температурою 180–200°С.

Для створення оптимального гідродинамічного режиму в колоні ректифікації в кубову частину подають атмосферне повітря, що містить близько 2% H_2O, яка поглинається водним розчином нітратної кислоти у вичерпній частині. Кислота, що містить 69,7–70,3% HNO_3 і близько 2% N_2O_4, з температурою 120–122°С відводиться як відхід, який повністю використовується для приготування "сирої" суміші. Перед подачею в мішалки цеху виробництва концентрованої нітратної кислоти вона охолоджується в теплообміннику **5** до 25–30°С і збирається в збірнику **6**.

Пари нітратної кислоти і повітря з середньої частини колони ректифікації поступають до низу зміцнюючої частини, що виконує роль реактора, де при температурі 84–86°С відбувається розкладання HNO_3 на N_2O_5 і H_2O. Оскільки N_2O_5 малостійкий, то він частково розпадається на оксид нітрогену (IV) і кисень.

У зміцнюючій частині колони пари збагачуються оксидами нітрогену і нітратною кислотою та збіднюються водою, яка з часткою HNO_3 повертається у вичерпну частину. Зміцнюючу частину колони зрошують флегмою, що поступає з теплообмінника (дефлегматора) **8**, охолоджуваного водою з температурою 15–20°С. З верху колони ректифікації **3** гази з температурою 60–64°С поступають в дефлегматор **8**, де охолоджуються до 56–60°С і частково конденсуються.

Газорідинна суміш з дефлегматора **8** надходить до сепаратору **9**, з якого рідку фазу повертають в колону ректифікації **3**, а газову фазу подають в теплообмінник (конденсатор) **10**. Рідку фазу, що подається на зрошення зміцнюючої частини колони ректифікації **3**, регулюють так, щоб флегмове число становило 7,2–7,6, а температура перебувала в інтервалі 60–64°С.

З сепаратора **9** газову фазу з температурою 56–60°С подають в конденсатор **10**, охолоджуваний водою з температурою ~15°С. Для зниження вмісту оксиду нітрогену (IV) в розчині HNO_3–N_2O_5 температуру конденсату підтримують в межах 28–32°С. Розчин, що містить близько 20% N_2O_5 і 1,5% N_2O_4, поступає в збірник **11**, де його охолоджують до (−10)÷0°С, а потім занурювальним насосом **12** направляють на виробництво нітропохідних.

Повітря, що містить кислі пари, з нижньої частини конденсатора **10** подають в кислотний промивач **13**, на зрошення якого з ємності **1** подають охолоджену до (−10)÷0°С в теплообміннику **16** концентровану HNO_3. Дода-

тково проводять охолоджування кислотного промивача **13** холодоагентом з температурою (−10)÷(−15)°С.

Нітроолеум, що містить до 25% N_2O_4, поступає в збірник **14**, з якого занурювальним насосом **15** подають у вибілювальну колону виробництва концентрованої нітратної кислоти.

Гази, що відходять та містять пари нітратної кислоти і домішки оксидів нітрогену, з кислотного промивача **13** подають у водяний промивач **17**, зрошуваний водою з температурою 15°С. Нітратна кислота, що містить 47–50% HNO_3 і близько 2% оксидів нітрогену, з температурою 30°С з водяного промивача **17** поступає у верхню частину продувної колони **18**, де відбувається видування оксидів нітрогену технологічним повітрям. Кондиційну нітратну кислоту, що містить не більше 0,01% оксидів нітрогену, направляють з продувної колони **18** в збірник **19** і далі циркуляційним насосом **20** на виробництво аміачної селітри. При використанні слабкої нітратної кислоти для виробництва концентрованої HNO_3 видування оксидів нітрогену виключають.

Гази, що виходять з водяного промивача **17**, подають на каталітичне очищення.

При отриманні продукту, що містить близько 10–15% N_2O_5, температура у верхній частині колони ректифікації має бути 50–53°С або 72–75°С. При температурі 59–65°С і флегмовому числі 7–8 був отриманий розчин, що містить близько 20% N_2O_5. Зменшення флегмового числа до 6 знижувало концентрацію N_2O_5 до 17–18%, а його збільшення до 9 трохи підвищувало вміст N_2O_5 до 21%. При цьому збільшувався масовий вміст N_2O_4 в дистиляті до 2,5%.

При температурі в кубі колони 120–122°С, масова концентрація нітратної кислоти становила 69,2–70,5%. У лабораторних умовах в кубовому розчині масова концентрація HNO_3 знаходилася в межах 71–83%, якій відповідала температура 121–112°С. Слід зазначити, що зниження температури приводить до помітного збільшення концентрації HNO_3 і, отже, до зниження ступеня її використання. Незначне коливання вмісту оксиду нітрогену (IV) в продукті було обумовлене нестабільністю витрат концентрованої нітратної кислоти і повітря, а також коливаннями температури в конденсаторі готового продукту **10**. Досягши необхідного співвідношення витрат вихідних продуктів і усуненні коливання температур на стадії конденсації масовий вміст оксиду нітрогену (IV) в готовому продукті не перевищував 2%.

Як насадка були використані керамічні кільця Рашига розміром $(25\times25\times3)\cdot10^{-3}$ м. При оптимальній лінійній швидкості газу, рівній 1,35 м/с, висота, еквівалентна теоретичній тарілці склала 1,2 м. Оскільки в зміцнюючій частині колони ректифікації число теоретичних тарілок дорівнює 9, то висота насадки становила 10,8 м, а у вичерпній частині при 4 теоретичних тарілках висота насадки — 4,8 м.

Отримання продукту з масовим вмістом N_2O_5 від 20,0 до 20,5% обумовлено головним чином температурою у верхній частині колони, яка підтримувалася в інтервалі 60–64°С, і збільшує флегмове число, яке змінювалося від 7 до 8. Масова концентрація оксиду нітрогену (IV) в розчині HNO_3–N_2O_5 залежала від температури його конденсації, яка змінювалася від 28 до 32°С. Підвищення часу перебування N_2O_5 в зміцнюючій частині дослідно-промислової колони ректифікації збільшувало вміст N_2O_4 в газі, що відходить з конденсатора.

Слабка нітратна кислота, що утворюється у водяному промивачі, була використана у виробництві концентрованої HNO_3, а гази, що відходять, подавали на існуючу установку низькотемпературного каталітичного очищення.

Нітроолеум з кислотного промивача подавали в існуючу вибілювальну колону. Тверді відходи в технологічному процесі були відсутні.

5.9. Технологічна схема отримання інгібованих сумішей концентрованої нітратної кислоти та оксидів нітрогену

Принципова технологічна схема отримання інгібованих сумішей концентрованої HNO_3 та оксидів нітрогену представлена на рис. 5.12. Аміачно-повітряна суміш, отримана в змішувачі **1** під тиском 0,6–0,8 МПа, спалюється в конверторі **2** при температурі 880–910°С. Тепло реакції окиснення аміаку використовується в котлі-утилізаторі **3** для отримання пари. Потім нітрозні гази, що надходять при температурі 300–350°С в швидкісний холодильник **4**, швидко охолоджуються водою. Тут виділяється нітратна кислота з масовою концентрацією близько 30%, яку подають в абсорбційну колону **28**. У цьому ж апараті **4** відбувається осушення нітрозних газів, які далі проходять холодильник-окиснювач 5, де основна маса NO окиснюється до NO_2. Ступінь окиснення NO до NO_2 регулюється подачею певної кількості повітря. У холодильнику-окиснювачі **5** йде частково процес утворення нітратної кислоти масовою концентрацією 58–60%, яку направляють в змішувач **8.**

Нітрозні гази з холодильника-окиснювача 5 подають в охолоджену розсолом з температурою −10°С доокиснювальну колону 6, що зрошується концентрованою нітратною кислотою. В результаті взаємодії нітратної кислоти з монооксидом нітрогену утворюється оксид нітрогену (IV) і вода. При цьому відбувається практично повне окиснення NO і утворення нітратної кислоти масовою концентрацією 75–80%, яку направляють в змішувач **8.**

З доокиснювальної колони **6** нітрозні гази подають в охолоджену розсолом з температурою −10°С нітроолеумну колону **7**, яка зрошується концентрованою нітратною кислотою. Тут відбувається поглинання оксиду ніт-

рогену (IV) з утворенням розчину концентрованої нітратної кислоти та оксидів нітрогену з масовим вмістом 40–42% N_2O_4. З нижньої частини нітроолеумної колони **7** розчин концентрованої нітратної кислоти і оксидів нітрогену подають в середню частину відбілювальної колони **11**. З верхньої частини нітроолеумної колони **7** гази, що містять O_2, N_2, NO_2 і HNO_3, надходять в абсорбційну колону **28.**

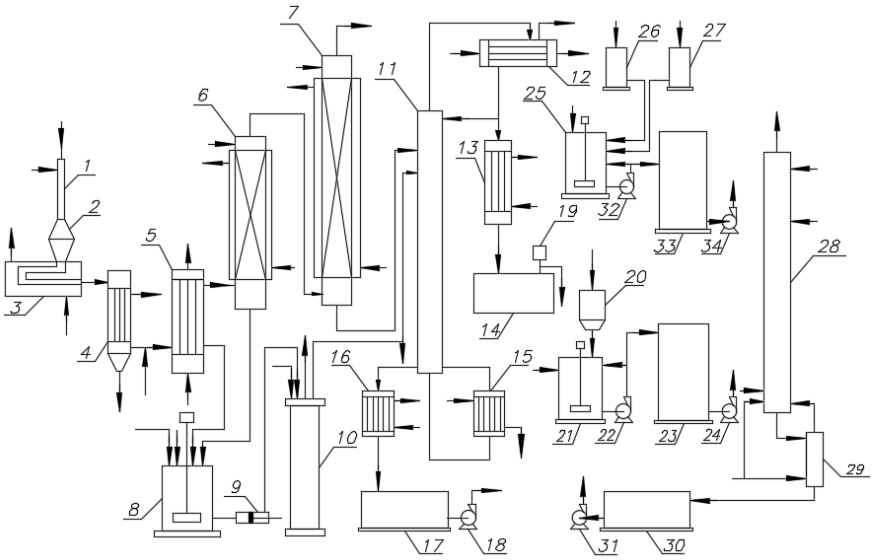


Рис. 5.12. Принципова технологічна схема інгібованих сумішей концентрованої нітратної кислоти та оксидів нітрогену:
1 – змішувач; *2* – конвертор; *3* – котел-утилізатор; *4* – швидкісний холодильник; *5* – холодильник-окиснювач; *6* – доокиснювальна колонна; *7* – нітроолеумна колона; 8 – змішувач; *9* – насос для сирої суміші; *10* – автоклав; *11* – відбілювальна колона; *12* – головний холодильник; *13* – холодильник рідких оксидів нітрогену; *14* – збірник; *15* – кип'ятильник; *16* – холодильник чистої нітратної кислоти; *17* – збірник; *18* – насос; *19* – занурювальний насос; *20* – бункер; *21* – мішалка для розчинення йоду; *22* – циркуляційний насос; *23* – збірник йодвмісного меланжу; *24* – насос для відвантаження йодвмісного продукту споживачеві; *25* – мішалка для розчинення фтористого водню та ортофосфатної кислоти; *26* – напірна ємність для фтористого водню; *27* – напірна ємність для ортофосфатної кислоти; *28* – абсорбційна колона; *29* – продувна колона; *30* – збірник; *31* – насос; *32* – циркуляційний насос; *33* – збірник фтор- та фосфорвмісного меланжу; *34* – насос для відвантаження фтор- та фосфорвмісного продукту споживачеві

З нижньої частини відбілювальної колони **11** виводять чисту концентровану нітратну кислоту з масовим вмістом 98–99% HNO_3 і температурою 84–86°С і направляють в холодильник **16**, охолоджуваний водою. З холодильника **16** чиста нітратна кислота з температурою 30°С надходить до збірки **17**, звідки насосом **18** частину її подають на зрошення доокиснювальної колони **6** та нітроолеумної колони **7**, а іншу частину спрямовують на склад готової продукції.

З верхньої частини відбілювальної колони **11** парова фаза, яка містить оксид нітрогену (IV) та нітратну кислоту, надходить в охолоджуваний розсолом з температурою −10°С головний холодильник **12**, де відбувається конденсація пари. З головного холодильника **12** виводять рідкі оксиди нітрогену, які містять нітратну кислоту, і ділять на дві частини. Одну частину суміші N_2O_4–HNO_3 подають на зрошення відбілювальної колони **11**, а іншу частину через холодильник **13** до збірки **14**. Зі збірника **14** рідкі оксиди нітрогену насосом **19** направляють в змішувач **8**, в який додають 50–55%-ву нітратну кислоту зі збірки **30** насосом **31** для підтримки необхідного співвідношення N_2O_4–H_2O в сирій суміші (водному розчині нітратної кислоти та оксидів нітрогену). Зі змішувача **8** водний розчин нітратної кислоти та оксидів нітрогену насосом **9** подають в автоклав нітрогену, де сиру суміш обробляють киснем під тиском 5,0 МПа. 98–99%-ва нітратна кислота, яка містить 24–28% N_2O_4, з автоклава **10** надходить в середню частину відбілювальної колони **11** та мішалки **21** і **25**. Непрореагований кисень, що містить оксиди нітрогену, з автоклава **10** направляють в абсорбційну колону **28**.

З бункеру **20** у мішалку **21** подають кристалічний йод та розчиняють його шляхом перемішування з автоклавною кислотою впродовж 10–12 годин. Автоклавну кислоту, що містить 0,12–0,16% йоду, насосом **22** з мішалки **25** направляють у збірник йодвмісного меланжу **23**. Готовий продукт зі збірника **23** насосом **24** завантажують у транспортні засоби і відправляють споживачеві.

З напірної ємності **26** подають рідкий фтористий водень у мішалку **25**, в яку з напірної ємності **27** подають концентровану ортофосфатну кислоту. Автоклавну кислоту, яка містить 0,05–0,15% HF та 0,3–0,55% H_3PO_4, з мішалки **25** насосом **32** направляють у збірник фтор- та фосфорвмісного меланжу **33**. Готовий продукт зі збірника **33** насосом **34** завантажують у транспортні засоби і відправляють споживачеві.

Нітрозні гази з нітроолеумної колони **7**, автоклава **10**, головного холодильника **12** подають в нижню частину абсорбційної колони **28**. Сюди ж подають додаткове повітря і нітрозний газ з продувної колони **29**. У середню частину абсорбційної колони **28** подають 30%-ву нітратну кислоту з швидкісного холодильника **4**. На зрошення абсорбційної колони **28** надходить глибокознесолена вода. Тарілки абсорбційної колони **28** охолоджують розсолом з температурою −10°С. З нижньої частини абсорбційної колони 28

нітратна кислота з масовою концентрацією 50–55% надходить на зрошення продувної колони **29**, де відбувається виділення розчинених оксидів нітрогену за допомогою повітря, що подається в нижню частину продувної колони **29**. Відбілена нітратна кислота з масовим вмістом оксидів нітрогену 0,1–0,2% з продувної колони **29** надходить до збірника **30**. Певну частину 50–55%-вої нітратної кислоти зі збірника **30** насосом **31** направляють в змішувач **8** для приготування «сирої» суміші, а решту подають на виробництво аміачної селітри або інших нітратних добрив. Газ, який відходить з верхньої частини абсорбційної колони **28**, після каталітичної очистки викидають в атмосферу.

Таким чином, розроблена і запропонована технологічна схема отримання інгібованих йодом, фтористим воднем та ортофосфатною кислотою сумішей концентрованої нітратної кислоти й оксидів нітрогену, та встановлена доцільність використання автоклавної кислоти.

5.10. Виробництво концентрованої нітратної кислоти за допомогою сульфатної кислоти

Метод виробництва концентрованої нітратної кислоти (КНК) із застосуванням сульфатної кислоти (*Лебедев & Тарасов*, 1963), (*Атрощенко & Каргин*, 1970), (*Справочник азотчика*, 1987), (*Товажнянський, Лобойко, Гринь & ін.*, 2007) останнім часом втратив значення одного з основних промислових методів, в першу чергу, через значне негативне навантаження на довкілля.

Незаперечною залишається доцільність його використання для регенерації (денітрації) відпрацьованих сумішей нітратної та сульфатної кислот, що використовуються для нітрування органічних речовин у великих виробничих хімічних комплексах (*Лебедев & Тарасов*, 1963), *(SÖHNE ADOLF PLINKE*).

Всі сучасні способи концентрування нітратної кислоти з застосуванням сульфатної використовують метод екстрактивної дистиляції й подібні між собою. Вони можуть відрізнятися у:

- використанні тепла технологічних потоків;
- виділенні розчинених оксидів нітрогену;
- використанні різних (прямого чи непрямого) парових підігрівів;
- використанні конструкційних матеріалів.

Для виробництв в країнах колишнього СРСР типовими є використання кремнистого чавуну (феросиліду) для колон концентрування, прямого парового підігріву та низького рівня використання тепла технологічних потоків. Можливо, це сталося через характерне для цього регіону довготривале використання фізично зношеної й морально застарілої техніки.

На установках Західної Європи, Канади та США використовують такі матеріали як тантал, боросилікатне скло, фторопласт та нові типи високолегованих сталей, а також футерування стальних апаратів стійкими матеріалами (*Plessen & Schalles*, 1987), (*Німеччина Патент* № 102005006027B4, 2005).

Для концентрування використовують сульфатну кислоту 92–94%, яку в техніці часто називають "купоросним маслом" (купоросною оливою).

Виходячи із властивостей водних розчинів нітратної кислоти (*Атрощенко & Каргин*, 1970), (*Чернышев, Заичко & Ципарис*, 1974), (*Techniques for producing concentrated nitric acid*., 1981), (*Справочник азотчика*, 1987), одержувати концентровану нітратну кислоту шляхом безпосередньої перегонки розведеного водного розчину HNO_3 неможливо через наявність азеотропної точки, яка відповідає концентрації HNO_3 68,4% при атмосферному тиску.

При кипінні розчину, що містить менше 68,4% HNO_3, в газовій фазі знаходитиметься більше пари води і менше пари нітратної кислоти. Якщо концентрація нітратної кислоти в розчині вище 68,4%, то при кипінні в газовій фазі буде більше пари кислоти, ніж води. Таким чином, при кипінні та перегонці розведеної нітратної кислоти її можна упарити лише до вмісту 68,4% HNO_3 (азеотропна суміш), після чого склад суміші, що перегониться, не змінюється. Максимальна температура кипіння такої кислоти дорівнює 120,05°С за атмосферного тиску.

Зміна тиску при перегонці водного розчину нітратної кислоти майже не впливає на співвідношення складів парової та рідкої фаз. Так, підвищення тиску з 110 до 760 мм рт. ст. призводить до зміни складу азеотропної суміші з 66,8 до 68,4% HNO_3.

Безпосередня перегонка розведених розчинів нітратної кислоти застосовується в промисловості в тих випадках, коли з кислоти, що містить не більше 42% HNO_3, хочуть одержати 59–63%-ву нітратну кислоту. Наступне застосування розчинів з таким вмістом нітратної кислоти для отримання концентрованої суттєво зменшує енерговитрати.

Для концентрування неконцентрованої нітратної кислоти (ННК) звичайною перегонкою використовують установки, що включають перегонну колону, куб якої з'єднаний з кип'ятильником, а верх з холодильником-конденсатором-дефлегматором (рис. 5.13) (*Атрощенко & Каргин*, 1970), (*Фотинич*, 1952).

З ємності ННК концентрацією 40–50% поступає в середню зону ректифікаційної колони **2** з насадкою із керамічних кілець. Нижня частина колони **2** з'єднана з кип'ятильником **1**, який обігрівається водяною парою з температурою 110°С. Кислота кипить в нижній частині колони при розрідженні 660–700 мм рт. ст. (температура кипіння близько 70°С).

Верхній шар насадки зрошується невеликою кількістю води для поглинання пари HNO_3. Далі пара поступає в кожухотрубчастий конденсатор **3**, де конденсується та виводиться як закислений (2–5% HNO_3) конденсат. На дні колони **2** збирається розчин 59%-вої HNO_3, який безупинно виводиться.

Перевагами такої установки є відносна простота та висока надійність експлуатації. Але на таких установках отримують порівняно низьку концентрацію кислоти та високий вміст HNO_3 в конденсаті. До того ж установка має значні витрати пари, води, електроенергії, в значній мірі, через неможливість використання тепла, яке виносить пара із колони концентрування.

Розширення можливостей використання корозійностійких матеріалів таких як високолеговані сталі, сплави титану, фторопласт дозволили проводити цей процес за атмосферного тиску. При цьому з куба колони при температурі 120–135°С виводять 60–65%-ву кислоту, а конденсат містить 1–3% HNO_3. Це дає можливість спрямувати пару в технологічні вузли де потрібно тепло, значна кількість якого є в парах.

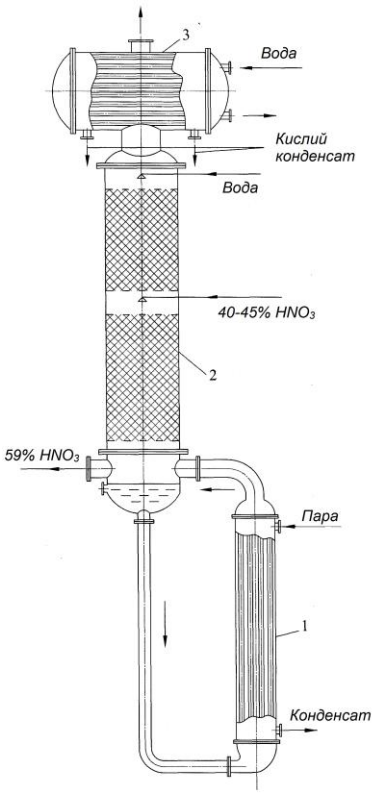


Рис. 5.13. Схема установки попереднього концентрування ННК:
1 – кип'ятильник; *2* – ректифікаційна колона; *3* – конденсатор

Зменшення вмісту кислоти в конденсаті нижче вказаного можливе (*Сумалинский, Ерин, Ефременко & др*., 1988), (*Шестозуб, Алексанов, Свистунов & ін*., 2000), але веде до значного збільшення кількості тарілок та енергетичних витрат.

Процес попереднього концентрування (дистиляції) доазеотропної кислоти реалізований порівняно недавно в складі агрегату виробництва концентрованої нітратної кислоти з отриманням і ректифікацією надазеотропної — АКК П-80. Схема установки наведена на рис. 5.14.

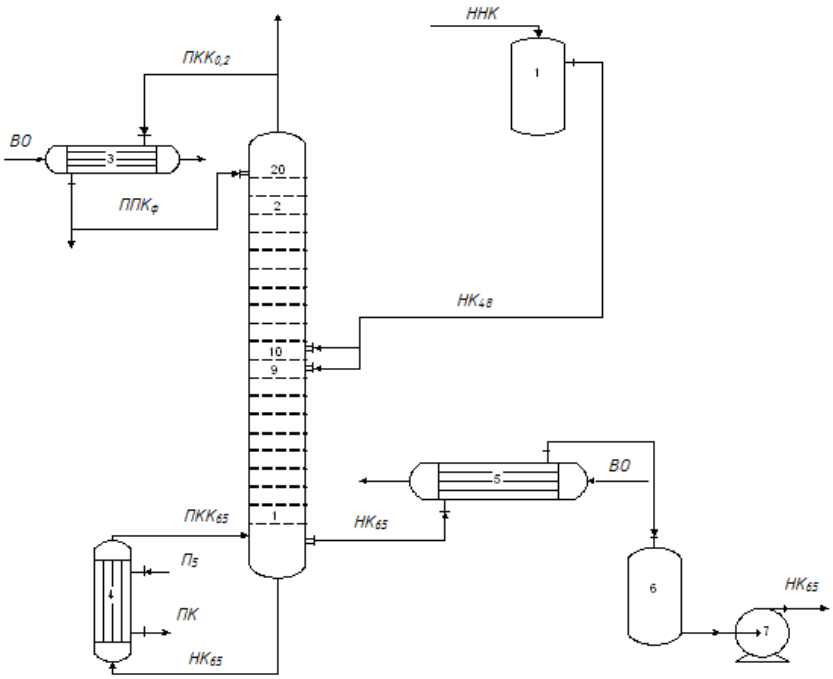


Рис. 5.14. Схема установки попереднього концентрування доазеотропної нітратної кислоти:
1 – напірна ємність; *2* – ректифікаційна колона; *3* – холодильник-конденсатор-дефлегматор; *4* – кип'ятильник; *5* – холодильник; *6* – ємність 60–65%-вої нітратної кислоти; *7* – відцентровий насос; $НК_{хч}$ – нітратна кислота концентрації «хч»; *ННК* – вихідна неконцентрована кислота; *ВО* – вода оборотна; $П_5$ – пара гріюча з тиском 0,5 МПа (5 атм); $ПКК_{65}$ – пара нітратної кислоти 65%-вої концентрації; *ПК* – паровий конденсат; $ПКК_{02}$ – пара закислена тиском 0,02 МПа (0,2 атм); $ППК_Ф$ – флегма парового конденсату

Із ємності **1** неконцентрована НК концентрацією 47–50% поступає на одну з живильних тарілок (9 чи 10) ректифікаційної колони **2**.

Процес відбувається на 20 тарілках ковпачкового типу. Ректифікаційна колона умовно розділена на дві частини (від введення вихідної кислоти) нижню — вичерпну та верхню — зміцнюючу.

У вичерпній частині відбувається видалення легколеткого компоненту (H_2O) із рідини (розчину HNO_3), що стікає донизу.

У зміцнюючій частині відбувається збагачення легколетким компонентом парів, що піднімаються вгору.

На верхню тарілку колони **2** подається частина конденсату із холодильника-конденсатора **3** як флегма, що стікаючи до низу, змішується з вихідним розчином кислоти, взаємодіючи з зустрічним потоком парів. При цьому із розчину виділяються пари води й відбувається концентрування розчину HNO_3 до 60–65%.

Матеріал нижньої частини колони — титан ВТ 1-0, верхньої — сталь 03Х18Н11.

Колона забезпечена виносним титановим кип'ятильником **4**, як теплоносій використана пара з тиском 0,5 МПа й температурою 158°С. Ректифікація відбувається під невеликим надлишковим тиском 0,04 МПа при температурі в кубі колони 125–131°С.

Із куба колони **2** через холодильник **5** кислота з температурою близькою 40°С відводиться в ємність **6**, звідки насосом **7** перекачується на подальшу переробку в КНК або на склад ННК.

Парова фаза, яка складається з водяної пари з домішками пари нітратної кислоти (не більше 1% мас.) з тиском 0,015–0,025 МПа та температурою 100–104°С спрямовується в холодильник-конденсатор-дефлегматор **3**, охолоджуваний оборотною водою. На лінії виходу конденсату із холодильника **3** встановлений гідрозатвор, що забезпечує тиск в системі 0,015–0,025 МПа.

Передбачена також можливість використання частини пари, що виходить із колони **2**, як теплоносія для нагрівання технологічних потоків.

Відносно вузла попереднього концентрування нітратної кислоти звертає на себе увагу факт корозійного руйнування тарілок та корпусу титанової дистиляційної колони, що спостерігали в ВАТ "ДніпроАЗОТ". Цей факт потребує подальшого дослідження, а можливими причинами корозії титану, що вважається стійким для таких умов (*Бабаков & Приданцев*, 1971), (*Седенков, Пономаренко, Козуб & др*., 1981), (*Справочник азотчика*, 1987), (*Туфанов*, 1990), можуть бути вміст оксидів нітрогену в кислоті, що подавалась на концентрування без їх попереднього виділення, а також створення електрохімічних умов, сприятливих для корозії, через використання в конструкції колони двох металів: титану — нижня частина, та сталі 03Х18Н11 — верхня — без відповідного захисту (*Шестозуб, Алексанов, Свистунов & ін*., 2000).

Цікавим є технічне рішення щодо використання двоступеневої конденсації пари при дистиляції доазеотропної нітратної кислоти (*Німеччина Патент* № 10356499В3, 2003). Можна погодитись із винахідниками, що це дозволить знизити вміст нітросполук у конденсаті, який виводиться із установки концентрування.

При дистиляції розчинів сульфатної та нітратної кислот у парах буде знаходитися HNO_3, а у кубовому залишку — водний розчин сульфатної кислоти. Вода, яка раніше була зв'язана з нітратною кислотою, утворює сполуки із сульфатної кислотою:

$$HNO_3 \cdot (H_2O)_n + H_2SO_4 = HNO_3 + H_2SO_4 \cdot (H_2O)_n \qquad (5.16)$$

З діаграми рівноважних концентрацій нітратної кислоти у парах над сумішами HNO_3–H_2O–H_2SO_4 (рис. 5.15) випливає, що для одержання дистиляту у вигляді 98%-го розчину HNO_3 вміст води у початковій суміші не повинен перевищувати 20% мас.

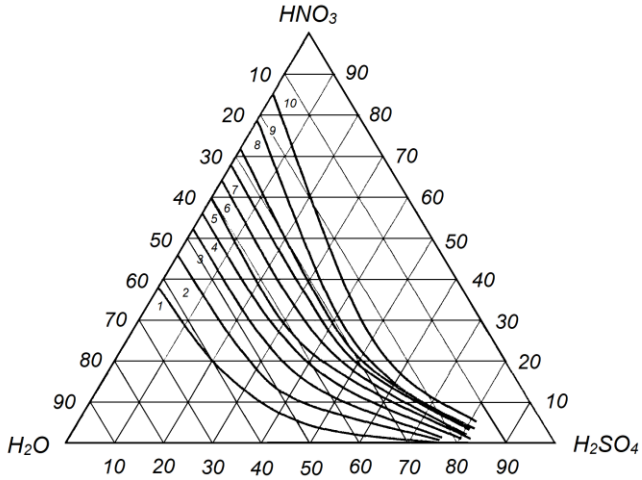


Рис. 5.15. Рівноважні концентрації нітратної кислоти у парі над сумішшю HNO_3–H_2O–H_2SO_4, % мас:
1 –10; *2* – 20; *3* – 30; *4* – 40; *5* – 50; *6* – 60; *7* – 70; *8* – 80; *9* – 90; *10* – 95

У процесі концентрування нітратна кислота частково розкладається на оксиди нітрогену, які утворюють із сульфатною кислотою нітрозилсульфатну кислоту. Тому її необхідно денітрозувати парою, до того ж повніше перебігає цей процес при концентрації сульфатної кислоти нижче 70% мас. Витрати сульфатної кислоти визначаються залежно від початкової концентрації нітратної кислоти та витрат пари з урахуванням нагрівання обробленої кислоти до 433 К та розведення її до концентрації 68–70% мас. H_2SO_4.

Концентрування розведених розчинів нітратної кислоти за допомогою сульфатної кислоти здійснюється у колонах барботажного типу. Пара нітратної кислоти, що відокремлюється у цих апаратах, конденсується у холодильнику, який охолоджується водою, а розведена (відпрацьована) сульфатна кислота після денітрації подається на випарювання до концентрації 92–93% мас. H_2SO_4 і знову використовується для концентрування розведеної нітратної кислоти. Таким чином, сульфатна кислота циркулює у замкнутому циклі, а витрати її зумовлюються тільки виробничими втратами.

Принципова технологічна схема поширеної установки для концентрування неконцентрованої нітратної кислоти за допомогою сульфатної кислоти показана на рис. 5.16.

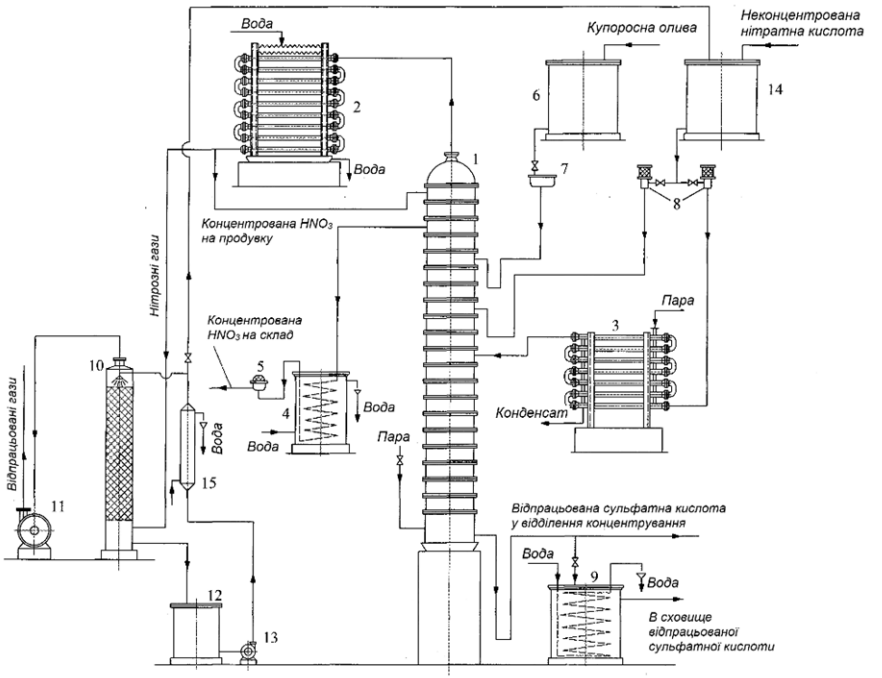


Рис. 5.16. Принципова схема установки для концентрування неконцентрованої нітратної кислоти з допомогою сульфатної кислоти (купоросної оливи):
1 – концентраційна колона; *2* – конденсатор; *3* – випарник розведеної нітратної кислоти; *4* – холодильник концентрованої нітратної кислоти; *5, 8* – контрольний ліхтар; *6* – напірний бак купоросної оливи; *7* – мірник купоросної оливи; *9* – холодильник відпрацьованої сульфатної кислоти; *10* – абсорбційна колона; *11* – газодувка (ексгаустер); *12* – збірник розведеної нітратної кислоти; *13* – відцентровий насос; *14* – напірний бак розведеної нітратної кислоти; *15* – холодильник

Неконцентровану нітратну кислоту зі сховищ безперервно подають в напірну ємність (бак) **14** з постійним рівнем, підтримуваним за рахунок переливу надлишку в сховище.

Із ємності **14** ННК надходить в концентраційну колону **1** через систему регулювання **8**. При цьому біля половини нітратної кислоти подають безпосередньо в колону на 15 тарілку. Частина кислоти, що залишилась, попере-

дньо потрапляє у випарник **3**, звідки у вигляді пара-рідинної суміші з температурою 115–120°С заводиться на 9 і 11 тарілки концентраційної колони.

Сульфатна кислота зі сховища через напірну ємність **6** надходить на **14** і **19** тарілки.

Під 1 тарілку колони подають перегріту пару при 1,5 ата й з температурою 250–300°С, що забезпечує денітрацію відпрацьованої сульфатної кислоти, яка виводиться з куба колони через холодильник **9** на концентрування.

Концентраційна колона, зазвичай, складається з 20 царг, її висота 8,77 м при діаметрі 1 м; висота царги 0,36 м (окрім нижньої та верхньої царги висотою 0,76 м), товщина стінок царги 25 мм, діаметр горловини царги 0,35 м. Матеріалом для виготовлення колони слугує кремністий чавун (феросилід). Добавки міді до складу останнього послаблюють його крихкість.

Пара нітратної кислоти та оксиди нітрогену, що утворюються від розкладання HNO_3, пара води, а також повітря, що попало в систему через нещільності фланцевих з'єднань, з верху колони з температурою 80–90°С поступають в водяний холодильник-конденсатор **2**. В ньому конденсуються пара з домішками оксидів нітрогену. Одержана концентрована нітратна кислота пропускається через кілька верхніх тарілок колони, де зустрічаючись з гарячою парою, звільнюється від оксидів нітрогену, після чого поступає на охолодження в холодильник товарної КНК **4** і після зниження температури до 30–40°С спрямовується в сховища складу готової продукції.

Вся система працює під розрідженням, яке створює газодувка, установлена після вузла вловлювання пари і оксидів **10.**

При підтриманні параметрів процесу відповідно нормальному технологічному режиму забезпечується одержання нітратної кислоти концентрацією не нижче 98% із вмістом не більше 0,1–0,2% сульфатної кислоти та 0,3–0,4% оксидів нітрогену.

Із процесів західних фірм доцільно розглянути процеси "ШОТТ" та "Кеметікс". Принципова схема одержання КНК німецької фірми Jener Glaswerk and Genossen (ШОТТ) (*Techniques for producing concentrated nitric acid.*, 1981), (*Gericke*, 1974) наведена на рис. 5.17.

На стадію попереднього концентрування поступає нітратна кислота 55%-вої концентрації. Воно здійснюється в дистиляційній насадковій колоні **1**, що має підігрівач, кип'ятильник, конденсатор-дефлегматор з системою регулювання флегми.

Концентрування проводять до 67% HNO_3 й при цьому виділяють біля 40% всієї води.

Після попереднього концентрування нітратна кислота через проміжну ємність подається в колону концентрування **2**, в якій вмонтовано два танталових теплообмінники, що нагріваються насиченою водяною парою.

В цих теплообмінниках відбувається випарювання приблизно 90% всієї нітратної кислоти, що міститься в суміші. Для покращення процесу випарювання знизу в колону **2** подають повітря та гостру пару. Верхня частина колони (вище місця введення 67% HNO_3), зрошується тільки сульфатної кислотою й працює як закріплююча секція, в якій функцію флегми виконує сульфатна кислота.

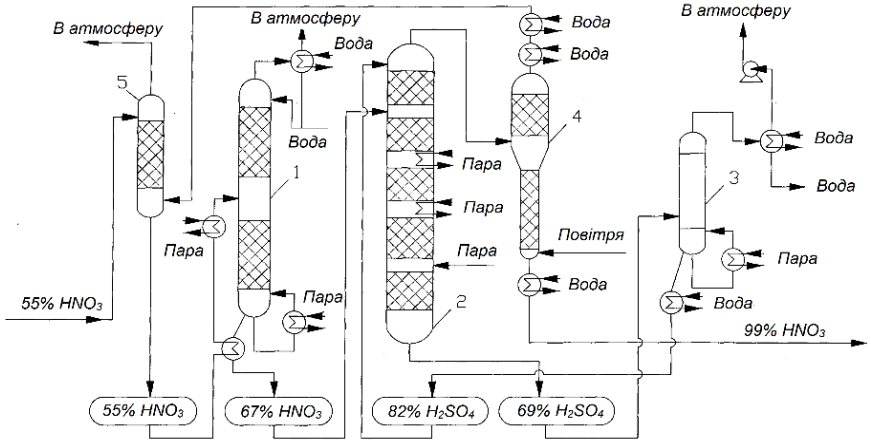


Рис. 5.17. Принципова технологічна схема установки для концентрування нітратної кислоти за способом "ШОТТ":
1 – колона попереднього концентрування; *2* – концентраційна колона; *3* – вакуумний випаровувач; *4* – конденсатор-дегазатор; *5* – промивач хвостових газів

Газова фаза, що виходить із колони концентрування, являє собою суміш пари HNO_3, повітря та невеликої кількості оксидів нітрогену.

Відпрацьована сульфатна кислота виходить знизу колони **2** з температурою 140–150°С й концентрацією ~69%.

В конденсаторі-дегазаторі **4** нітратна кислота відділяється від інших компонентів газової суміші, охолоджується, звільнюється від розчинених оксидів шляхом продувки повітрям і видається у вигляді готової продукції (99% HNO_3).

Гази від конденсатора-дегазатора **4** охолоджуються й промиваються вихідною 55%-вою нітратною кислотою в промивачі **5** для звільнення від залишкових оксидів нітрогену та пари нітратної кислоти перед викидом в атмосферу.

З буферної ємності відпрацьована сульфатна кислота подається у вакуумний випаровувач **3**, що працює під залишковим тиском 0,08 бар

(0,008 МПа). Концентрування ведеться за порівняно невисоких температур, які створюються парою у виносному кип'ятильнику й підвищенням вмісту сульфатної кислоти до 82%.

В розглянутій схемі ефективно використовуються теплові можливості технологічних потоків, що дозволяє досягнути високих показників ефективності процесу.

Принципова схема основного вузла установки концентрування нітратної кислоти за процесом "Кеметікс" фірми Chemetics Intern. Ltd (Канада) (*Фотинич*, 1952) наведена на рис. 5.18.

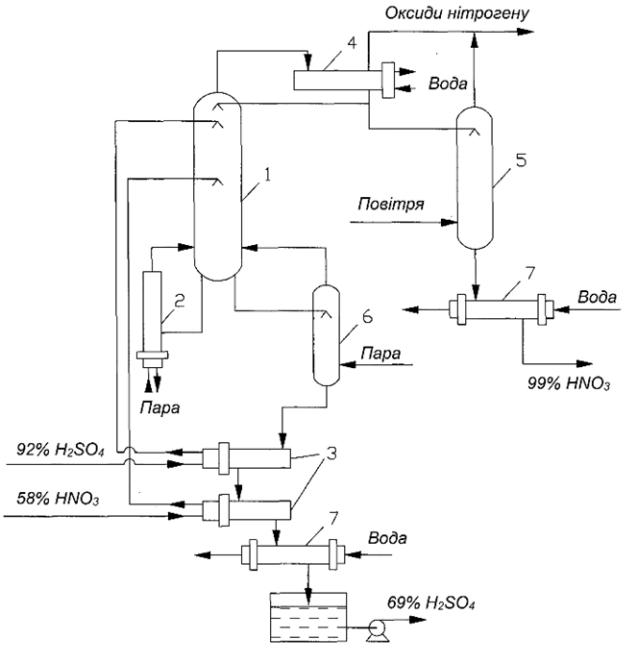


Рис. 5.18. Принципова технологічна схема установки для концентрування нітратної кислоти за способом "Кеметікс":
1 – концентраційна колона; *2* – ребойлер; *3* – танталові теплообмінники; *4* – конденсатор пари нітратної кислоти; *5* – віддувна колона; *6* – відпарна колона; *7* – холодильник

В порівнянні з процесом фірми "ШОТТ" він відрізняється як компоновкою устаткування так і кращим використанням тепла технологічних потоків.

Нітратна і сульфатна кислоти попередньо нагріваються в танталових теплообмінниках за рахунок тепла відпрацьованої сульфатної кислоти.

Конденсація нітратної кислоти та видування із неї оксидів нітрогену проводиться в різних апаратах — конденсаторі **4** та віддувній колоні **5**. Для виділення залишкових оксидів нітрогену та нітратної кислоти із відпрацьованої сульфатної кислоти передбачена спеціальна відгінна (відпарна) колона **6**.

Слід звернути увагу на те, що підвищення вимог до збереження довкілля останнім часом призвело до того, що виробники КНК змушені додатково очищати відпрацьовані гази перед їх викидом в атмосферу. В країнах колишнього СРСР найчастіше для цього застосовують установку селективного каталітичного очищення від оксидів нітрогену з використанням аміаку (*Казаков*, 2007).

Такі установки широко використовувались у виробництві неконцентрованої нітратної кислоти за комбінованою схемою, а останнім часом знаходять застосування для очищення від оксидів нітрогену різних відпрацьованих газів.

Для підприємств, які експлуатують установки одержання нітратної кислоти з окисненням аміаку під атмосферним тиском і застосовують компресори для стиснення нітрозних газів, доцільно не споруджувати вузол каталітичного знешкодження оксидів нітрогену в складі виробництва КНК, а передавати відпрацьовані гази на всмоктування компресора, не застосовуючи їх промивання.

Звичайно, що виробництво ННК повинно працювати стабільно й з повним навантаженням, щоб експлуатаційні витрати, віднесені на очищення відпрацьованих газів виробництва КНК були мінімальними.

Фірми західних країн більше схильні до створення спеціальних, досить складних, вузлів очищення відпрацьованих газів багатоступеневим промиванням розчинами кислот та чистою водою.

До таких вузлів входять декілька насадкових колон, велика кількість кислотних насосів, холодильників та вентиляторів. Технологічний процес використовує кілька циклів зрошення насадки нітратною кислотою різних концентрацій. Остаточна промивка відбувається водою.

Не дивлячись на значну кількість недостатньо надійного механічного устаткування (вентилятори, насоси) та холодильників, що робить значними енергоматеріальні витрати, використання таких вузлів очищення відпрацьованих газів дозволяє зберігати зв'язаний нітроген для використання в товарній продукції.

Основні витратні коефіцієнти на установках концентрування нітратної кислоти за допомогою сульфатної кислоти за даними зарубіжних та радянських фірм (на кінець 80-х років) представлені в таблиці 5.6.

Таблиця 5.6

Витратні коефіцієнти на 1 т HNO_3 у вигляді концентрованої нітратної кислоти у виробництвах різних фірм

Сировина, енергія	ШОТТ	Кеметікс	Березники	Кемерово	Ангарськ
ННК 58%-ва (100% HNO_3), т		1,002	1,0092	1,01	1,028–1,0245
Вода охолоджуюча, $м^3$	304	50	41	60	70
Пара водяна, Гкал	0,98	0,34	0,4	0,52	0,63–0,68
Електроенергія, кВт·год	30–38	10	63	8,5	77–80
Сульфатна кислота (100% H_2SO_4), т	0,02	3,0*	4,395*	3,145*	0,0291–0,0296

*без концентрування сульфатної кислоти, а виведення як побічного продукту 70%-вої H_2SO_4

Так як тиск водяної пари над розчинами сульфатної кислоти в багато разів вище тиску пари кислоти, то зазвичай розбавлені розчини сульфатної кислоти концентрують простим упарюванням.

До того ж процес концентрування є чисто тепловим, швидкість якого визначається швидкістю сприйняття тепла розчином сульфатної кислоти.

Існують різні установки концентрування відпрацьованої сульфатної кислоти простим упарюванням. По способу теплопередачі їх ділять на установки, в яких упарювана кислота безпосередньо контактує з теплоносієм (гарячими газами) та установки, в яких розчин нагрівається через стінку теплообмінного апарату.

Переваги установок першого типу — краще використання тепла та те, що кислота не доводиться до температури кипіння.

Переваги установок другого типу — відсутність чи зовсім невеликий вміст туману сульфатної кислоти у відпрацьованих газах.

Установки першого типу застосовують для переробки значних кількостей кислоти, а другого — для концентрування відносно невеликих об'ємів сульфатної кислоти й, особливо, кислот, забруднених домішками.

В промисловості (особливо країн колишнього СРСР) широко розповсюджені найбільш прості й продуктивні установки з безпосереднім контактуванням гарячих газів (продуктів згорання вуглеводнів) та сульфатної кислоти.

Схема такої установки для випарювання розчинів сульфатної кислоти наведена на рис. 5.19.

Концентрування проводять в двокамерних концентраторах барабанного типу, які устатковані електрофільтрами з 64 чи 72 трубами.

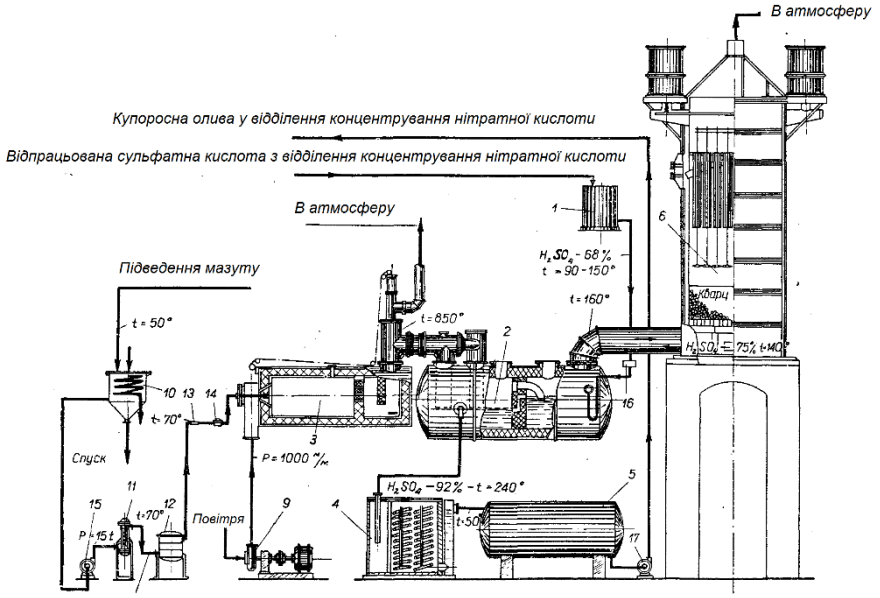


Рис. 5.19. Принципова схема концентрування сульфатної кислоти:
1 – напірний бак відпрацьованої сульфатної кислоти; *2* – концентратор; *3* – топка; *4* – холодильник купоросної оливи; *5* – збірник купоросної оливи; *6* – електрофільтр; *7* – санітарний електрофільтр (на рис. не показаний); *8* – вентилятор (на рис. не показаний) вихлопних газів; *9* – повітродувка; *10* – напірна судина для мазуту; *11* – підігрівач мазуту; *12* – фільтр для мазуту; *13* – контрольний підігрівач; *14* – контрольний фільтр для мазуту; *15* – насос для мазуту; *16* – контрольна коробка; *17* – насос купоросної оливи

Для випарювання відпрацьованої сульфатної кислоти використовують топкові гази, що утворюються при спалюванні природного газу, мазуту або деяких інших горючих газів чи рідин.

Гарячі гази після камери змішування з додатково поданим повітрям при температурі 650–680°С футерованими газоходами та барботажними трубами поступають спочатку в другу по ходу кислоти камеру концентратора. Барботуючи через кислоту й розпилюючи її в об'ємі, гази інтенсивно нагрівають розчин, одночасно охолоджуючись та насичуючись водяною парою. Далі гази поступають в першу по ходу кислоти камеру, в якій додатково насичуються водяною парою і з температурою 155–160°С через електрофільтр викидаються в атмосферу. Іноді застосовують додатковий електрофільтр, так званий санітарний, який зволожується водою.

В цих газах такий опосередкований вміст кислих домішок (г/м^3) — сульфатної ї кислоти 0,1–0,3; оксидів сірки — 0,2–0,6; оксидів нітрогену — 0,15.

Деякі установки обладнані трикамерними концентраторами або додатковим скрубером, який встановлюється на дільниці між концентратором та електрофільтром. Через скрубер проходить вихідний розчин сульфатної кислоти, тут він нагрівається до 100–120°С й концентрується на 5–6%.

Розчин сульфатної кислоти з напірного бака надходить в першу камеру концентратора. Сюди ж повертається й конденсат сульфатної кислоти, зібраний на дні електрофільтру.

Після попереднього упарювання в першій камері розчин через внутрішні чи зовнішні перетоки надходить в другу камеру, де концентрується до 91–95% H_2SO_4 і далі через холодильник спрямовується на склад.

У топці концентратора підтримують температуру 1000–1050°С, на вході в першу камеру — 700–900°С, на вході в другу камеру — 220–250°С, на виході з холодильника — 45–55°С.

За даними (*Атрощенко & Каргин*, 1970) на концентрування 1 т сульфатної кислоти (в перерахунку на безводну) на такій установці витрачають:

– природного газу, м^3 ~60;
– електроенергії, кВт·год 15–20;
– повітря, м^3 1400–1500;
– оборотної води, м^3 ~8.

Втрати сульфатної кислоти становлять близько 0,2–0,5%.

Концентрування відпрацьованої сульфатної кислоти до 92–93% пов'язане із застосуванням порівняно високих температур, складного устаткування та значними витратами паливних газів. Крім того підвищення екологічних вимог потребує значних додаткових витрат на знешкоджування чи попередження викидів шкідливих речовин. Через це виробників приваблюють способи, в яких концентрування відпрацьованої сульфатної кислоти проводиться при нижчих температурах чи взагалі не проводиться.

Так в схемі фірми "ШОТТ" (*Plessen & Schalles*, 1987), (Techniques for producing concentrated nitric acid., 1981) застосовується вакуумний випаровувач із залишковим тиском 0,08 бар, що дозволяє концентрувати сульфатну кислоту до 82% при температурі не вище 150–160°С.

В розробках російських спеціалістів (*Ким, Никандров, Иошпа & Малин*, 1983), (*Ким, Перетрутов & Пастухова*, 1998), (*Ким, Тимин, Казанцев & Пастухова*, 2002), (*Мамонтов, Косинцев & Пьянко*в, 2003) пропонується вдосконалення системи вловлювання оксидів сірки та бризок сульфатної кислоти шляхом встановлення після електрофільтру ежекційного скрубера, який зрошується циркулюючою аміачною водою з pH 4,5–6,5. Повідомля-

ється про високу ефективність вловлювання сполук сірки, але проблемною є утилізація відпрацьованих сорбентів, особливо тих, які містять органічні нітросполуки.

Останнього часу повідомляють про використання нових матеріалів та апаратів для ефективного уловлювання бризок та туману сульфатної кислоти (*РФ Патент № 2106899*, 1994), (*Карабасов*, 2002). Так використання фільтрів з витканими перетинками для очищення від сульфатної кислоти технологічного газу захищає устаткування від корозії, забезпечує повернення сульфатної кислоти в технологічний ланцюжок, захищає навколишнє середовище від шкідливих викидів. Тканини фільтрувальних перетинок виготовлені з фторопласту-2М (кополімер вініліденфториду з тетрафторетиленом), що має високу корозійну стійкість, зокрема, до мінеральних кислот і концентрованих лугів.

Для уловлювання бризок і туману сульфатної кислоти використовується фільтрувальний комплект, що складається з переплетених мононіток діаметром 0,4...0,5 мм і комплексної нитки 60 текс, який розташовується в опорній конструкції. Фільтрувальні елементи можна збирати секціями будь-яких розмірів.

Принципова новизна розроблених матеріалів полягає в певній просторовій орієнтації волокнистого матеріалу способом трикотажного переплетення мононитки або в комбінації мононитки з комплексною ниткою.

Матеріал, створений таким чином, утворює осередки однакових розмірів і має велику поверхню на одиницю об'єму.

Фільтр-бризковловлювач є сучасним текстильним фільтром сухого типу, за допомогою якого досягаються виключно гарні результати по очищенню аерозолів. Фільтр істотно дешевший за зарубіжні відомі конструкції, легко вмонтовується, не вимагає додаткових витрат по ремонту.

Далі наведені його основні технічні характеристики:

Маса шару, що фільтрує (фільтр-роздільник)	675 кг
Товщина шару, що фільтрує	300 мм
Концентрація сульфатної кислоти …	93–94%
Температура	100–110°С
Розташування шару, що фільтрує	горизонтальне
Напрям руху газу в шарі	від низу до гори
Ефективність очищення від бризок	95...98%
Тривалість використання фільтру	4–5 років

Структура фільтру забезпечує велику пропускну спроможність, дозволяє підтримувати в допустимих межах рівновагу між ефективністю очищення і втратою тиску, тривалий час працювати в умовах корозії при температурі до 120°С. Для порівняння вкажемо, що англійські фільтри аналогічного призначення, виготовлені з неіржавіючої сталі, виходять з ладу і ви-

магають заміни приблизно вже за 1 рік, причому вартість їх значно вище ніж описаних.

В деяких виробництвах використовують сульфатну кислоту 60–70%-вої концентрації. Наприклад, для розкладання фосфоритів (*Кириллова & др*., 1984), (*Андреев & Бродский*, 1987), (*Агаев, Алосманов & Абдулаев*, 1990) (при одержанні екстракційної фосфатної кислоти) та в виробництвах складних добрив.

В таких випадках доцільно продавати відпрацьовану сульфатну кислоту для використання в означених виробництвах. Звичайно ця кислота повинна бути звільнена від нітрози.

5.11. Виробництво концентрованої нітратної кислоти нітратномагнієвим способом

При перегонці розведених водних розчинів нітратної кислоти за присутності водовіднімальних речовин (концентрована сульфатна кислота, фосфатна кислота, концентровані розчини нітратів тощо) тиск пари води над сумішшю значно знижується (*Ципарис*, 1966), (*Шнеерсон, Миниович, Филиппова & др*., 1965), (*Чернышев, Заичко & Ципарис*, 1974), (*Руткова, Заичко & Ципарис*, 1975).

Склад рідинної суміші нітратної кислоти, води і нітрату магнію (потрійна суміш) можна представити на діаграмі у вигляді рівностороннього трикутника. На рис. 5.20 наведена трикутна діаграма з нанесеними рівноважними концентраціями нітратної кислоти в парі над потрійними сумішами, що містять в одному випадку HNO_3–H_2O–$Mg(NO_3)_2$, в іншому — HNO_3–H_2O–H_2SO_4 (пунктирні лінії).

За допомогою цієї діаграми можна визначити склад парової фази, яка містить кислоту і воду. Якщо задатися певною кінцевою концентрацією нітратної кислоти, то для кожної початкової концентрації цієї кислоти витрачається певна кількість $Mg(NO_3)_2$. Наприклад, необхідно визначити склад потрійної суміші, що складається з 50%-вої нітратної кислоти і безводної солі для отримання в рівноважній паровій фазі 95%-вої нітратної кислоти. Сполучаємо вершину трикутника $Mg(NO_3)_2$ на рис. 5.20 з точкою на протилежній стороні, яка відповідає 50%-вій нітратній кислоті. Пряма перетинає криву 95%-вої нітратної кислоти в парі в точці А. Через точку А проводимо лінію, еквідистантну стороні трикутника, на якій була відкладена точка, сполучена з вершиною трикутника. При перетині з основою трикутника (точка Б) вона дає масову частку $Mg(NO_3)_2$ в початковій потрійній суміші 43%. Отже, початкова потрійна суміш складається з 43% $Mg(NO_3)_2$, 28,5% HNO_3 і 28,5% H_2O (відповідно точки Б, С та Д).

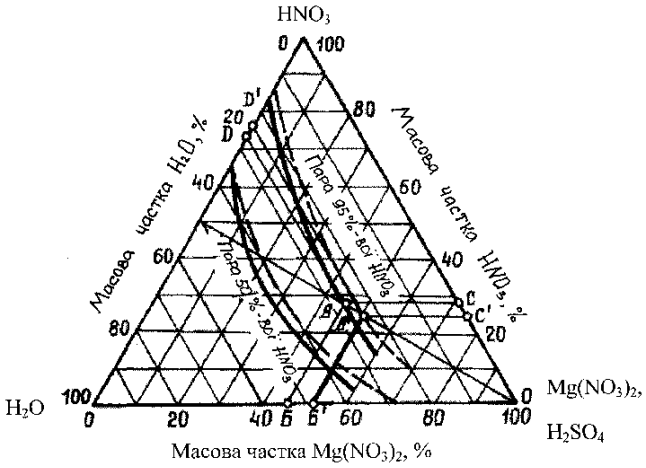


Рис. 5.20. Рівноважна концентрація пари нітратної кислоти над потрійною сумішшю HNO_3–H_2O–$Mg(NO_3)_2$ (H_2SO_4)

Таким чином, для отримання 95%-вої нітратної кислоти мінімальне співвідношення $Mg(NO_3)_2$:HNO_3 складе 43:28,5 = 1,5. З наведеної діаграми також видно, що при використанні безводного нітрату магнію замість безводної сульфатної кислоти необхідно вводити меншу кількість солі в порівнянні з сульфатною кислотою (початкова потрійна суміш HNO_3–H_2O–H_2SO_4 складається з 51% H_2SO_4, 24,5% HNO_3 і 24,5% H_2O, їм відповідають точки Б', С' та Д'. Співвідношення H_2SO_4:HNO_3 складе 51:24,5 = 2,08).

На рис. 5.21 визначені склади потрійних сумішей, що складаються з 60%-вої нітратної кислоти і 78%-вого нітрату магнію (92% H_2SO_4), для отримання 95%-вої нітратної кислоти методом перегонки. Сполучаємо точку, що знаходиться на основі трикутника і відповідну 78%-вому нітрату магнію (92%-вій H_2SO_4), з точкою на протилежній стороні, відповідній 60%-вій нітратній кислоті. Пряма перетинає криву 95%-вої нітратної кислоти в точці А (А'). Точки Б, С, Д (Б', С', Д') визначаються аналогічно. Отже, початкова потрійна суміш складається з 58% $Mg(NO_3)_2$ (43% H_2SO_4), 14% HNO_3 (31% HNO_3), 28% H_2O (26% H_2O). Співвідношення $Mg(NO_3)_2$:HNO_3 складе 58:14 = 4,14, співвідношення H_2SO_4:HNO_3 — 43:31=1,4.

З прикладів, наведених на рис. 5.20 і 5.21, витікає, що абсолютна водовіднімальна здатність нітрату магнію вище водовіднімальної здатності сульфатної кислоти приблизно в 1,4 рази (2,08:1,5 = 1,39).

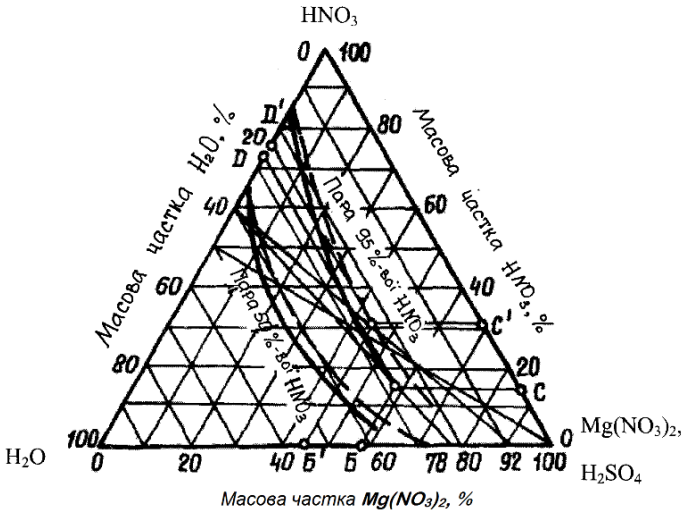


Рис. 5.21. Рівноважна концентрація пари нітратної кислоти над потрійною сумішшю HNO_3–H_2O–$Mg(NO_3)_2$

На практиці співвідношення нітрату магнію і нітратної кислоти підтримується залежно від концентрації початкових розчинів. Одержувана при висолюванні за присутності нітрату магнію пару нітратної кислоти надазеотропної концентрації (85–90%) піддають ректифікації (як подвійну суміш HNO_3–H_2O) з подачею як флегми частини концентрованої нітратної кислоти (продукту). Відпрацьований в зоні висолювання розчин нітрату магнію в суміші з нітратною кислотою, що залишилася, піддається денітрації потоком сокової пари, що є продуктом попереднього концентрування відпрацьованого (денітрованого) розчину нітрату магнію.

Процес одержання концентрованої нітратної кислоти з використанням як водовіднімальної речовини нітрату магнію включає стадії:

– концентрування нітратної кислоти;

– регенерація відпрацьованого розчину нітрату магнію;

– очищення вихлопних газів стадії концентрування від пари нітратної кислоти та оксидів нітрогену;

– підготовка гріючої пари;

– приготування розчину нітрату магнію для початкового пуску та поповнення втрат (*СССР Патент* № 1380154), (*Справочник азотчика*, 1987), (*Бескаравайный, Воропаев, Лямин & др.,* 1988), (*Лямин, Воропаев & Мелехова*, 1988), (*Хитерер*, 1988), (*РФ Патент* № 2082669, 1990), (*Німеччина Патент* № 10302955, 2003), (*Winterhaber*, 2004).

В практиці промислового виробництва застосовуються установки з агрегатами концентрування малої одиничної потужності, а також з колонами концентрування збільшеної одиничної потужності (*Бескаравайный, Воропаев, Лямин & др*., 1988), (*Лямин, Воропаев & Мелехова*, 1988), (*Хитерер*, 1988).

Технологічна схема виробництва КНК нітратно-магнієвим способом з агрегатами малої одиничної потужності показана на рис. 5.22.

ННК через напірний бак **1** двома потоками надходить в середню частину колони концентрування **3** (зона висолювання). Плав нітрату магнію з масовою долею $Mg(NO_3)_2$ 74–76% також двома потоками надходить в колону **3** з баку **6** вище введення ННК.

Із потрійної суміші HNO_3–H_2O–$Mg(NO_3)_2$ відбувається виділення (висолювання) пари подвійної суміші HNO_3–H_2O з вмістом HNO_3 85–90%, яка піддаються ректифікації в верхній частині колони концентрування. Сконденсована в конденсаторі **4** КНК повертається у верхню частину колони **3.** Тут здійснюється віддування продукційної кислоти, яка виводиться з колони, від оксидів нітрогену парою, що піднімається знизу. Далі продукційна кислота охолоджується в холодильнику **2** та видається на склад. Інша частина сконденсованої КНК повертається в колону **3,** а флегма перетікає на нижні тарілки зони ректифікації.

Оскільки плав нітрату магнію, що вводиться в колону концентрування має температуру до 170°С, то значна частина нітратної кислоти при змішуванні з ним розкладається. Оксиди нітрогену, що при цьому утворюються, виводяться через конденсатор **4** для вловлювання. З метою зниження в продукційній нітратній кислоті вмісту оксидів нітрогену в зону їх віддування в колоні **3** підсмоктується атмосферне повітря.

Нітрозні гази з конденсатору **4** поступають на вловлювання у вузол кислотної промивки (промивачі **21**, **23**, **25**) та далі газодувкою **24** подаються на утилізацію у виробництво ННК із конверсією аміаку при атмосферному тиску чи на установку обеззаражування. Промивання нітрозних газів в промивачах **21**, **23**, **25** проводиться відповідно 50–60%-вою, 20–25%-вою та 5–10%-вою HNO_3. Підживлення циклів промивних розчинів в промивачах виконується конденсатом сокової пари зі стадії регенерування (випарювання) нітрату магнію.

На нижніх тарілках колони концентрування **3** відбувається денітрація відпрацьованого плаву нітрату магнію шляхом продування його соковою парою з кип'ятильника **5** за рахунок попереднього випарювання плаву.

Відпрацьований після стадії концентрування нітратної кислоти розчин нітрату магнію з вмістом $Mg(NO_3)_2$ 66–69% та HNO_3 до 0,6% з куба колони **3** перетікає у вакуум-випарник **8**. За рахунок зниження його тиску від 0,13 МПа в кубі колони до 0,065 МПа в вакуум-випарнику **8** відбувається

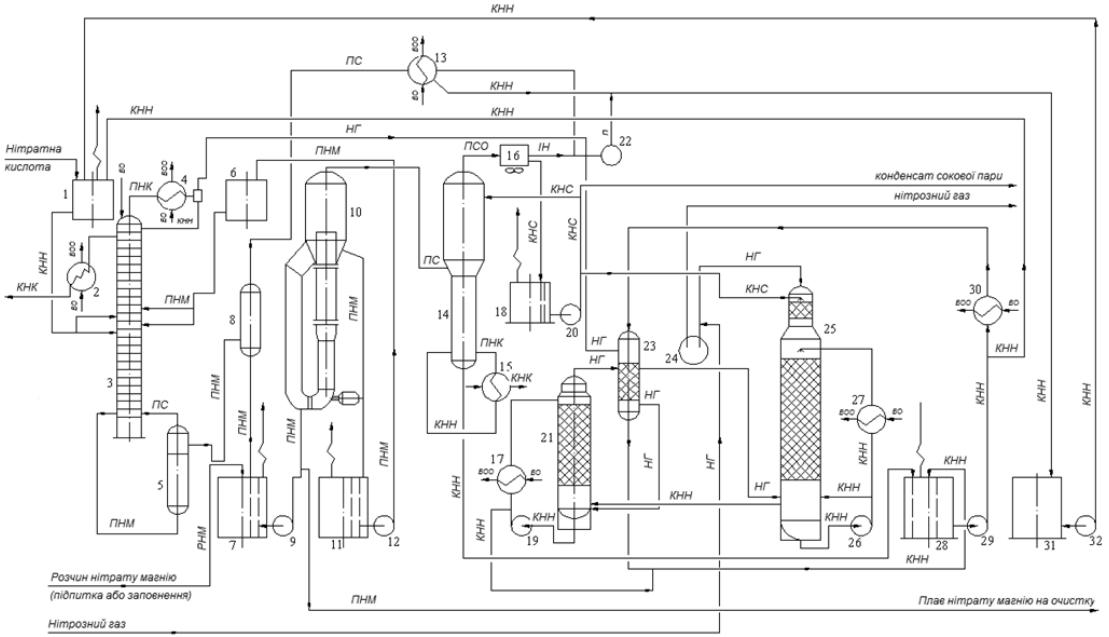


Рис. 5.22. Принципова схема виробництва концентрованої нітратної кислоти за допомогою плаву нітрату магнію:
1, 6 – напірний бак; *2, 17, 27, 30* – холодильник; *3, 14* – колона; *4, 13* – конденсатор; *5, 15* – кип'ятильник; *7, 11, 18, 28, 31* – збірник; *8* – вакуум-випарник; *9, 12, 19, 20, 26, 29, 32* – відцентровий насос; *10* – випарний апарат; *16* – апарат повітряного охолоджування; *21, 23, 25* – промивач; *22* – водокільцевий вакуум-насос; *24* – газодувка; *КНК* – кислота нітратна концентрована; *КНН* – кислота нітратна неконцентрована; *ПНМ* – плав нітрату магнію; *РНМ* – розчин нітрату магнію; *КНС* – конденсат сокової пари; *НГ* – нітрозний газ; *ПС* – пара сокова; *ПСО* – пара сокова очищена; *ВО* – вода оборотна; *ВОО* – вода оборотна відпрацьована; *ПНК* – пара нітратної кислоти; *ІН* – інерти; *П* – повітря

закипання розчину, додаткова його денітрація та випаровування вологи. Утворена сокова пара з вмістом HNO_3 15–20% конденсується в конденсаторі **13** і через приймальний збірник **31** повертається в напірний бак **1**. Охолоджений у випарнику **8** розчин нітрату магнію зливається в збірник **7** й далі насосом **9** подається у випарний апарат **10.**

Упарювання (регенерація) відпрацьованого розчину нітрату магнію проводиться у випарному апараті з примусовою циркуляцією при залишковому тиску 0,026–0,034 МПа за рахунок тепла конденсації гріючої насиченої пари з тиском 1,5–1,7 МПа. Регенерований розчин нітрату магнію з вмістом $Mg(NO_3)_2$ 74–76% через збірник **11** насосом **12** і напірний бак **6** повертається в колону концентрування **3.**

Сокова пара з випарного апарату **10** з вмістом нітратної кислоти 3–5% поступає в колону ректифікації **14** і після промивання на тарілках верхньої частини pH її доводиться до 1,0–0,5.

Очищена в колоні **14** сокова пара направляється в конденсатор повітряного охолодження **16**, після якого конденсат сокової пари через збірник **18** насосом **20** видається на утилізацію у виробництво ННК. Тепло в нижню частину колони ректифікації **14** підводиться при впарюванні кубової нітратної кислоти в кип'ятильнику **15** за рахунок тепла конденсації гріючої насиченої водяної пари тиском 0,6–0,8 МПа.

Розчин з вмістом HNO_3 40–50% з куба колони **14** надходить на змішування кислот в збірник **28**, після якого насосом **29** повертається в напірний бак **1** вихідної ННК. Вакуум в системі регенерації відпрацьованого розчину нітрату магнію підтримується водокільцевим вакуум-насосом **22** з виведенням інертів в атмосферу.

Через обмежену потужність колони концентрування **3** на один випарний апарат **10** об'єднано поагрегатно декілька колон **3**, конденсаторів **4**, кип'ятильників **5**, холодильників **2**, вакуум-випарників **8** та конденсаторів **13.**

Інші апарати стадії регенерації нітрату магнію, промивання нітрозного газу, підготовки пари, а також напірний бак **1** вихідної нітратної кислоти — загальноцехові. Розбивка схеми виробництва за випарками на нитки виконана тільки для плаву, виходячи з якої збірник відпрацьованого плаву **7** з насосом **9**, збірник упареного плаву **11** з насосом **12** та напірний бак плаву **6** віднесені до загальноцехових.

Застосування нових конструкційних матеріалів (висококремнистих легованих сталей, сплавів титану, фторопласту-4, ніобію) дозволило відмовитись від традиційних конструкцій колон концентрування (царги відлиті з феросиліцію) та створити колони концентрування збільшеної одиничної потужності. Це дало можливість спростити та удосконалити схему агрегату й забезпечити автономність технологічного ланцюжка, виключити вплив режиму однієї нитки на іншу.

Підживлення систем концентрування кислоти та регенерації розчину нітрату магнію виконується свіжим розчином 30–40%-вого $Mg(NO_3)_2$, що подається з установки його приготування (рис. 5.23).

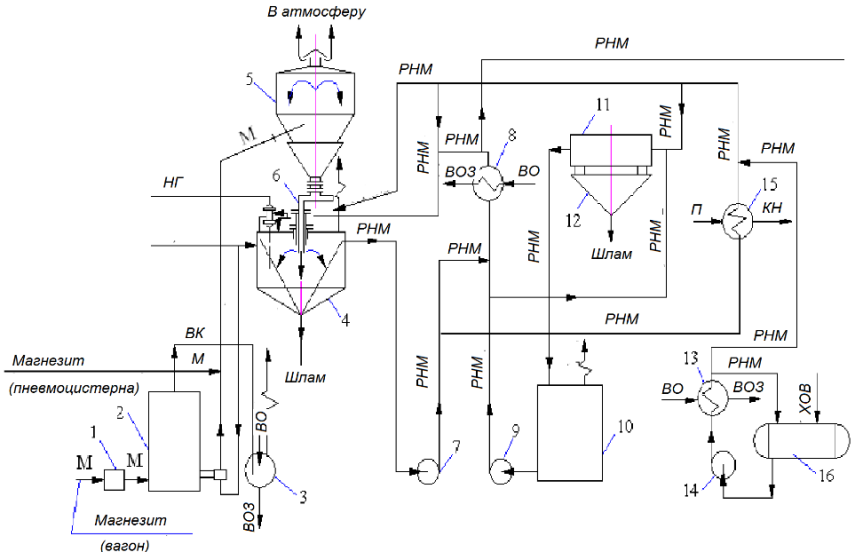


Рис. 5.23. Установка приготування розчинів нітрату магнію:
1 – пневморозвантажувач; *2* – камера аерації порошку; *3* – вакуум-насос; *4* – реактор приготування РНМ; *5* – бункер порошкового магнезиту; *6* – гвинтовий живильник; *7, 9, 14* – відцентровий насос; *8, 13* – водяний холодильник; *10* – збірник відфільтрованого *РНМ*; *11* – фільтр-прес; *12* – накопичувач шламу; *15* – теплообмінник; *16* – збірник *РНМ*; *М* – магнезит; *ВК* – вакуум; *ВО* – вода оборотна; *ВОЗ* – вода оборотна зворотна; *П* – пара гріюча; *КН* – конденсат паровий; *НГ* – нітрозний газ; *РНМ* – розчин нітрату магнію; *ПНМ* – плав нітрату магнію

За необхідності відпрацьований розчин нітрату магнію окремими порціями очищується від продуктів корозії устаткування та трубопроводів. Попередньо плав розводиться конденсатом сокової пари або хімочищеною водою в збірнику **16**.

Теплота розведення розчину нітрату магнію відводиться оборотною водою в холодильнику **13** при циркуляції розведеного розчину насосом **14** по контуру: збірник **16** – насос **14** – холодильник **13** – збірник **16**. Розведений розчин спрямовується в реактор **4** або в сховище складу. Розчин в реакторі **4** очищується дозуванням живильником **6** порошкового магнезиту із бункера **5** з доведенням в кінці операції pH розчину до 6,3–6,5. Для інтен-

сифікації гідролізу нітратів заліза, алюмінію та інших лужноземельних металів в слабокислому середовищі розчину останній нагрівається до 100–110°С шляхом подачі в теплообмінник **15** гріючої пари тиском 0,6–0,8 МПа. Продукти гідролізу нітратів металів, а також нерозчинні механічні домішки порошкового магнезиту з розчину, що знаходиться в реакторі **4**, відділяються на фільтр-пресі **11** після охолодження оборотною водою порції очищеного розчину до температури 50–60°С в теплообміннику **8**. Відфільтрований розчин нітрату магнію повертається в системи агрегатів концентрування кислоти через збірник очищеного розчину **10**. Перед приготуванням порції свіжого розчину з нітратної кислоти та порошкового магнезиту в реакторі **4** установки приготування подається конденсат сокової пари (хімічно очищена вода) та вихідна ННК з доведенням в суміші вмісту HNO_3 до 28–32%. При постійній циркуляції розчину по контуру: реактор **4** — насос **7** — теплообмінник **8** — реактор **4**, живильником **6** проводиться дозування магнезиту. Тепло розчинення відводиться в теплообміннику **8** оборотною водою. Коли кислотність розчину досягне слабокислого середовища (pH 6,3–6,5) та вмісту нітрату магнію 30–40%, виконується очищення свіжоприготованого розчину від домішок заліза, алюмінію, лужноземельних металів, що поступають з магнезитом. Послідовність та режим операцій очищення свіжого розчину ідентичні операціям очищення забрудненого розчину в системах, розглянутих вище.

В процесі одержання нітрату магнію відбувається часткове розкладання кислоти. Для відсмоктування продуктів розкладання кислоти реактор **4** знаходиться під незначним розрідженням газодувок основного виробництва. Для підвищення повноти розчинення магнезиту в кислоті в період закінчення операції очищення розчину в нижню частину реактору **4** підводиться стиснене повітря.

Порошковий магнезит зберігається в бункері **5**. Бункер **5** завантажується порошковим магнезитом із залізничних вагонів пневмотранспортом за допомогою розвантажувача цементу **1**, осаджувальної камери з гвинтовим насосом та камерою аерації порошку **2**. Вузол розвантаження магнезиту в установці приготування обладнаний додатковою системою пневмовивантаження магнезиту з залізничних пневмоцистерн, що використовуються для перевезення цементу або соди.

Технологічна схема виробництва КНК нітратно-магнієвим способом з агрегатами збільшеної одиничної потужності показана на рис. 5.24.

ННК через напірний бак **1** надходить у середню частину колони концентрування **4**. Водовідбираюча добавка — розчин нітрату магнію з вмістом $Mg(NO_3)_2$ 74–76% — поступає в цю ж зону колони вище вводу кислоти з напірного баку **7**. З потрійної суміші HNO_3–H_2O–$Mg(NO_3)_2$ в колоні **4** відбувається висолювання пари подвійної суміші HNO_3–H_2O з вмістом HNO_3 80–90%, котра поступає в зону ректифікації верхньої частини колони.

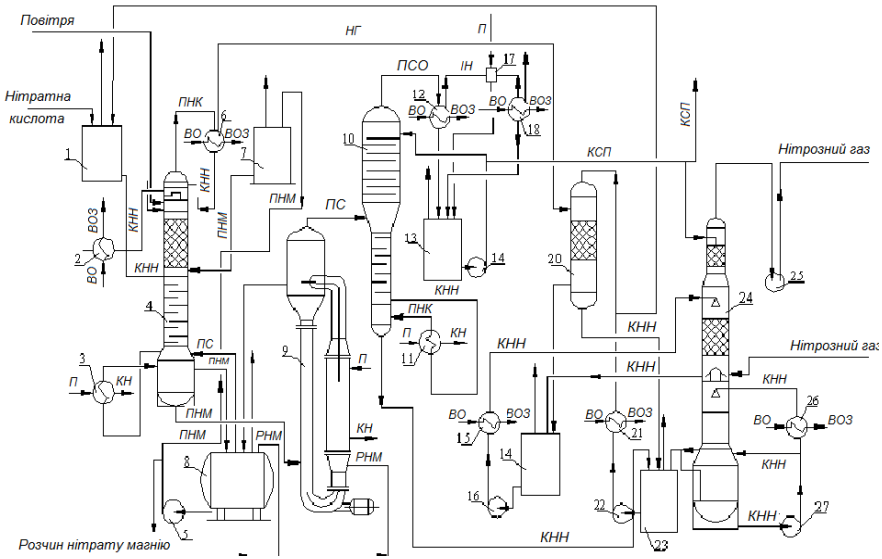


Рис. 5.24. Принципова схема виробництва КНК
з агрегатами збільшеної одиничної потужності (АКК-М-80):
1, 7 – напірний бак; *2, 15, 21, 26* – холодильник; *3, 11* – кип'ятильник; *4, 10* – колона;
5, 14, 16, 22, 27 – відцентровий насос; *6, 12, 18* – конденсатор; *8, 13, 19, 23* – збірник;
9 – випарний апарат; *17* – пароежекційний вакуум-насос; *20, 24* – промивач;
25 – газодувка;
ВО – вода оборотна; *ВОЗ* – вода оборотна зворотна; *П* – пара гріюча;
КН – конденсат паровий; *КСП* – конденсат сокової пари; *ПС* – пара сокова;
ПСО – пара сокова очищена; *НГ* – нітрозний газ; *РНМ* – розчин нітрату магнію;
ПНМ – плав нітрату магнію; *КНН* – кислота нітратна неконцентрована;
КНК – кислота нітратна концентрована; *ПНК* – пара нітратної кислоти; *ІН* – інерти

КНК після конденсатора **6** повертається в колону **4** на віддування оксидів нітрогену. Частина цієї кислоти — продукційна кислота — після колони **4** поступає в холодильник **2** й видається на склад, інша ж частина — флегма — з віддувочної тарілки перетікає на нижчерозташовані тарілки зони ректифікації. Для зниження вмісту оксидів нітрогену в продукційній кислоті в зону віддування колони **4** подається повітря.

Нітрозні гази з конденсатора **6** надходять у вузол кислотної промивки (промивачі **20**, **24**) й далі газодувкою **25** подаються у виробництво ННК або на установку знешкодження. Нітрозні гази промиваються відповідно 50–60%-вою, 20–25%-вою та 5–10%-вою HNO_3. Підживлення промивачів виконується конденсатом сокової пари зі стадії регенерації нітрату магнію.

Денітрація відпрацьованого розчину нітрату магнію після зони змішування проводиться на нижніх тарілках колони **4** шляхом продувки його сковою парою з кип'ятильника **3** за рахунок попереднього упарювання нітрату магнію. Відпрацьований після стадії концентрування розчин нітрату магнію зі вмістом $Mg(NO_3)_2$ 66–69% та HNO_3 до 0,6% з сепараційної зони колони **4** перетікає у випарний апарат **9**. Регенерований розчин нітрату магнію з вмістом $Mg(NO_3)_2$ 74–76% з випарного апарату через збірник **8** насосом **5** подається в напірний бак **7** і повертається в колону концентрування **4**. Упарювання відпрацьованого розчину нітрату магнію проводиться у випарному апараті з примусовою циркуляцією при залишковому тиску 0,026–0,034 МПа за рахунок тепла конденсації гріючої насиченої пари з тиском 1,6–1,8 МПа.

Сокова пара з випарного апарату **9** з вмістом HNO_3 до 5% поступає в колону ректифікації **10** і після промивання на тарілках верхньої частини pH її доводиться до 1,0–0,5.

Очищена сокова пара направляється в конденсатор **12**, після якого конденсат сокової пари через збірник **13** насосом **14** видається на утилізацію у виробництво ННК, а також на живлення колони **10** як флегма та на підживлення системи стадії промивки газу. Тепло в нижню частину колони ректифікації **10** підводиться при упарюванні кубової нітратної кислоти в кип'ятильнику **11** за рахунок тепла конденсації гріючої насиченої пари тиском 0,6–0,9 МПа.

ННК з вмістом HNO_3 40–50% з куба колони **10** надходить на змішування кислот у збірник **23**, після якого насосом **22** в суміші з кислотою зі стадії очищення газів повертається в напірний бак **1** вихідної ННК.

Інерти й несконденсована пара з системи регенерації розчину нітрату магнію відсмоктується пароежекційним вакуум-насосом **17** з виведенням інертів в атмосферу.

Як ежектуюче середовище в вакуум-насосі **17** використовується насичена пара з тиском 0,8–1,0 МПа. Конденсат пари після вакуум-насосу **17** зливається в приймальний бак **12.**

Підживлення системи концентрування кислоти та регенерації розчину нітрату магнію виконується свіжим розчином 30–40%-вого $Mg(NO_3)_2$ з установки приготування через випарний апарат **9** або збірник **8.**

Робота вузла регенерування плаву у виробництві зі збільшеними агрегатами ідентична роботі такого вузла у виробництві з агрегатами малої одиничної потужності. Ідентичний і процес приготування свіжого розчину з порошкового магнезиту та очищення забрудненого розчину гідролітичним методом із надлишком магнезиту в слабокислому середовищі.

Виробництво концентрованої нітратної кислоти за допомогою нітрату магнію на агрегатах збільшеної одиничної потужності характеризується такими витратними коефіцієнтами:

ННК 58% (100% HNO_3), т	1,011
Магнезит, кг	0,369
Пара, Гкал	1,61
Вода охолоджуюча, $м^3$	132
Електроенергія, кВт·год	22,8

Колона концентрування збільшеної одиничної потужності (рис. 5.25) призначена для концентрування нітратної кислоти є вертикальним тарільчасто-насадковим циліндричним апаратом. Нижня частина колони виготовлена зі сплаву титану ВТ1-0 й призначена для денітрування відпрацьованого плаву на ковпачкових тарілках типу ТСКР.

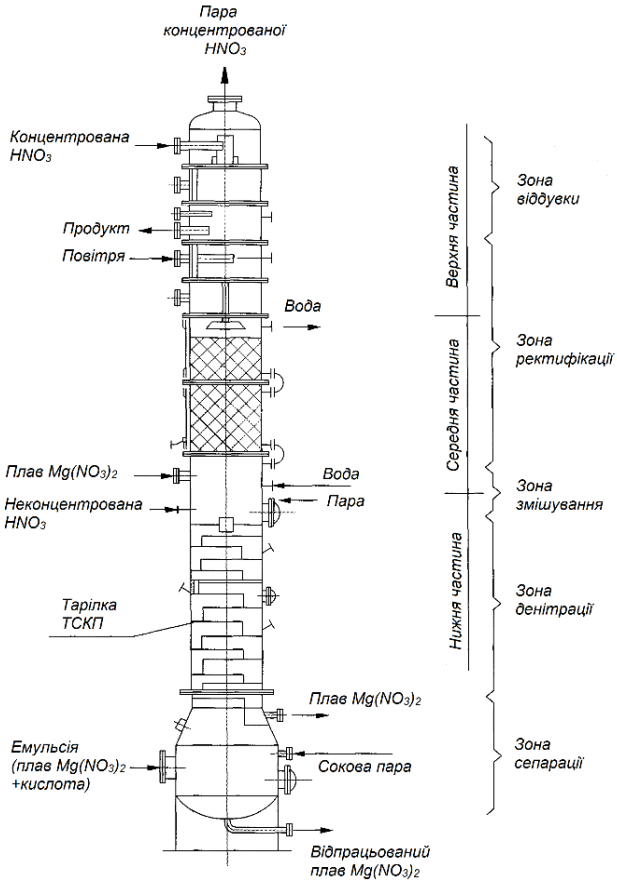


Рис. 5.25. Колона концентрування збільшеної одиничної потужності

У верхній частині колони, виготовленій із сталі 02Х8Н22С6 (ЕП-794), ніобію, фторопласту-4 та фарфору, відбувається ректифікація пари нітратної кислоти та віддування з продукційної нітратної кислоти оксидів нітрогену.

Для контролю режиму в обичайці колони передбачені допоміжні штуцери для:

- заміру температури та тиску;
- заміру рівнів в дільнику флегми й кубі колони;
- відбору проб.

Колона ректифікації сокової пари (рис. 5.26) призначена для розгонки сокової пари після випарного апарату. Ступінчастий циліндричний апарат, виготовлений із титану ВТ1-0, який складається з двох частин: вичерпної (нижньої) та зміцнюючої (верхньої) з ковпачковими тарілками типу ТСКР. Колона обладнана виносним кип'ятильником, що обігрівається вторинною парою. Пара нітратної кислоти з кип’ятильника надходять у низ колони.

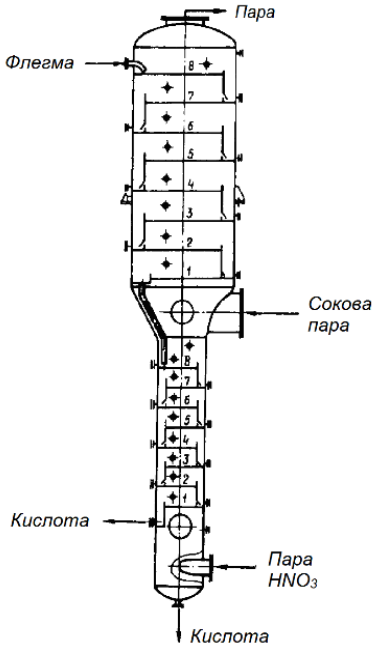


Рис. 5.26. Колона ректифікації сокової пари

Для контролю роботи колони ректифікації передбачені допоміжні штуцери для:

- заміру тиску (вакууму);
- заміру температури на характерних тарілках колони;
- відбору проб.

Випарний апарат (рис 5.27) призначений для концентрування відпрацьованого розчину нітрату магнію. Це апарат з примусовою циркуляцією, винесеною гріючою камерою **5** і зоною кипіння з тангенціальним введенням труби закипання **4** в сепаратор **2**. Випарний апарат виготовлений із титану ВТ1-0 за винятком осьового циркуляційного насосу **6**, виконаного із сталі 12Х18Н10Т. На ряді підприємств працюють випарні апарати з співвісною гріючою камерою.

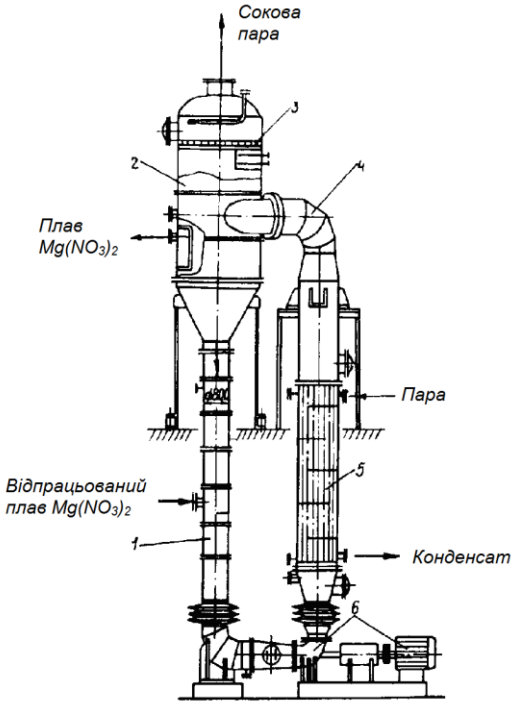


Рис. 5.27. Апарат випарний:
1 – труба циркуляційна; *2* – сепаратор; *3* – відбійник жалюзійний;
4 – труба закипання; *5* – гріюча камера; *6* – осьовий циркуляційний насос

Промивач нітрозних газів призначений для очистки нітрозних газів від оксидів нітрогену і являє собою вертикальний циліндричний апарат, виконаний із сталі 08Х18Г8Н2Т, з трьома насадковими ступенями, заповненими керамічними кільцями Рашига.

Конденсатор пари кислоти призначений для конденсації й охолодження КНК оборотною водою, що проходить по трубному пучку конденсатора. Являє собою кожухотрубний теплообмінник, виконаний із сталі 02Х8Н22С6 (ЕП-794).

Ємність для розчинення магнезиту (рис. 5.28) являє собою циліндричний апарат з пласкою верхньою покришкою та конічним днищем, виконаний із сталі 03Х18Н11. Конічне днище передбачено для зручності вивантаження шламу.

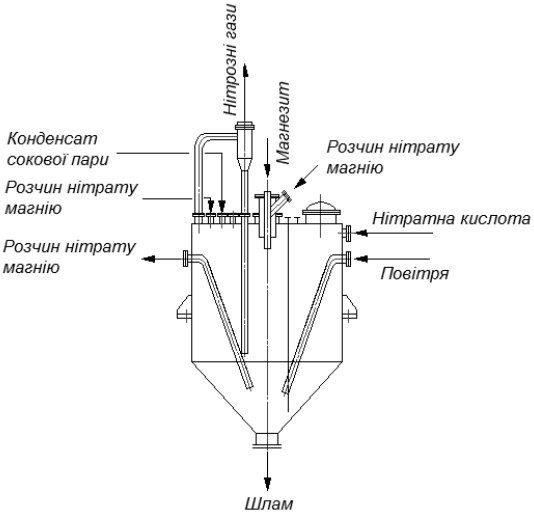


Рис. 5.28. Ємність для розчинення магнезиту

Концентрування нітратної кислоти за допомогою плаву нітрату магнію з метою виробництва КНК має цілу низку переваг, але має й недоліки, до яких відносяться високі температури кипіння сумішей, що містять HNO_3, наявність закислених відходів, підвищені енерговитрати тощо. Тому продовжуються роботи з вдосконалення цього перспективного способу виробництва концентрованої нітратної кислоти (*Хитерер, Шпинель & Иванов*, 1987), (*Дубинский & Дорфман*, 1987), (*Хитерер & Иванов*, 1988), (*Пахомова, Захарченко & Кочеткова*, 1988), (*РФ Патент* № 2082669, 1990), (*Німеччина Патент* № 10302955, 2003), (*Winterhaber*, 2004).

Нітрат магнію не єдиний водовіднімальний агент, що може застосовуватись для концентрування нітратної кислоти. На нашу думку, варто використовувати нітрат кальцію, особливо на підприємствах, де експлуатуються виробництва кальцієвої селітри. Нітрат кальцію хоч і поступається за водовіднімальними властивостями нітрату магнію, але має нижчу температуру кипіння та ширшу сировинну базу.

5.12. Виробництво концентрованої нітратної кислоти через отримання і ректифікацію кислоти надазеотропної концентрації

Аналіз патентної інформації і літературних джерел показує, що розробка процесів отримання 75–90%-вої нітратної кислоти ведеться з метою створення нових багатотоннажних виробництв концентрованої нітратної кислоти.

При отриманні 75–90%-вої нітратної кислоти використовуються технологічні процеси, які відрізняються за рядом параметрів від вживаних при виробництві неконцентрованої й концентрованої нітратних кислот традиційними способами. До них відносяться фізичні процеси абсорбції і десорбції оксидів нітрогену, процес взаємодії оксидів з водою і киснем. У цих процесах беруть участь 70–90%-ва нітратна кислота і гази з вмістом оксидів нітрогену і кисню значно більшим, ніж при отриманні неконцентрованої нітратної кислоти і значно меншим, ніж при синтезі концентрованої.

Істотно відрізняється процес ректифікації надазеотропної кислоти від екстрактивної дистиляції при концентруванні нітратної кислоти з водовідніймальними речовинами. Процеси масообміну, як правило, здійснюються в колонних апаратах з тарілчастою насадкою.

Установки виробництва концентрованої нітратної кислоти з одержанням та ректифікацією кислоти надазеотропної (проміжної) концентрації впроваджувались у кінці 70-х на початку 80-х років. За своїми потенційними можливостями вони вигідно відрізнялись від розповсюджених в той час установок прямого синтезу та концентрування з допомогою водовідніймальних речовин. Їх переваги стають особливо відчутними при потужностях більше 100 т/добу (*Marzo R.L. & Marzo R.J.,* 1980), (*Ищенко, Шестозуб, Караваев & др.*, 1985).

Оригінальний вітчизняний енерготехнологічний агрегат вказаного типу в той період був розроблений на основі численних досліджень (*Удовенко*, 1978), (*Мироненко*, 1981), (*Кутовой*, 1982), (*Пинскер, Гордеев, Арутюнян & др.*, 1987), (*Шестозуб, Хохлов, Арутюнян & др*., 1987), спеціалістами УкрДІАП та побудований в Дніпродзержинському ПО "Азот". Продукційна концентрована нітратна кислота (ГОСТ 701-89) отримана на агрегаті вперше в 1991 році.

При створенні цього агрегату використано ряд найновіших на той час рішень з технології та устаткування. Це зокрема:

– синтез 85%-вої нітратної кислоти в колонному апараті шляхом обробки повітрям розчину оксидів нітрогену в 75–80%-вій кислоті; абсорбція оксидів нітрогену 80–85%-вою нітратною кислотою під тиском біля 7,3 ата (0,716 МПа);

– виділення оксидів нітрогену з 85%-вої нітратної кислоти під таким же тиском; знешкодження кислого конденсату каталітичним відновлюванням при його попередній сатурації в хвостовий газ;

– застосування в кислотних теплообмінниках біметалічних трубних дощок, виготовлених "зварюванням вибухом";

– застосування на кислотних насосах торцевих ущільнювачів;

– використання нових сталей та сплавів для устаткування й арматури;

– встановлення відсічних клапанів Ду 600 та Ду 250 для запобігання аварійним викидам оксидів нітрогену в довкілля.

Вказані технічні рішення дозволили створити енерготехнологічний, безвідходний, багатотоннажний агрегат виробництва концентрованої нітратної кислоти світового рівня й захищені 17 авторськими свідоцтвами СРСР.

В основу технології агрегату положено спосіб одержання надазеотропної нітратної кислоти шляхом оброблення стисненим повітрям розчинів оксидів нітрогену в 77–82%-вій кислоті (*СССР Патент* № 1061389), (*Україна Патент* № 26836, 1999). З урахуванням найменших енерговитрат, необхідної потужності, надійності та патентної чистоти в технологічній схемі агрегату максимально використано устаткування добре освоєних в СРСР агрегатів з виробництва неконцентрованої нітратної кислоти серії УКЛ-7. При цьому основні стадії технологічного процесу, включаючи синтез надазеотропної кислоти, здійснюють під тиском близько 7,3 ата, а одержання концентрованої нітратної кислоти — ректифікацією при невеликому розрідженні.

Технологічна схема агрегату наведена на рис. 5.29.

Процес отримання КНК через кислоту проміжної концентрації складається з таких стадій:

– підготовка і компримування повітря;

– підготовка газоподібного аміаку;

– підготовка аміачно-повітряної суміші;

– конверсія аміаку. Окиснення і охолоджування нітрозних газів із одержанням ННК (побічний продукт);

– концентрування ННК дистиляцією до 60–65% HNO_3;

– нітроолеумна абсорбція;

– синтез нітратної кислоти надазеотропної (проміжної) концентрації. Десорбція оксидів нітрогену;

– ректифікація нітратної кислоти надазеотропної (проміжної) концентрації з одержанням КНК (продукт);

– сатурація надлишкової реакційної води (кислого конденсату) у хвостові гази;

– каталітичне очищення хвостових газів від залишкових оксидів нітрогену та сатурованої пари нітратної кислоти;

– рекуперація енергії тепла очищених хвостових газів;

– забезпечення виробництва допоміжними матеріалами і енергетичними засобами.

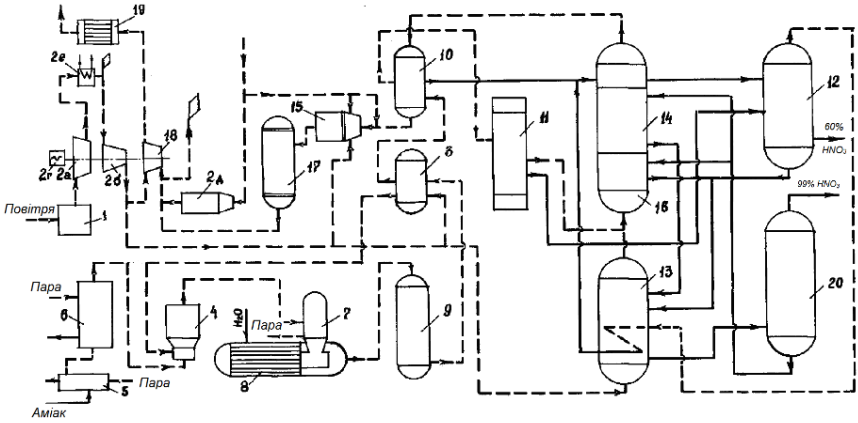


Рис. 5.29. Принципова технологічна схема виробництва концентрованої нітратної кислоти через кислоту проміжної концентрації:
1 – блок очищення повітря; *2* – газотурбінна установка (*а* – осьовий компресор, *б* – відцентровий компресор, *г* – електродвигун-генератор, *д* – пускова камера, *е* – проміжний холодильник); *3* – підігрівач-окиснювач; *4* – змішувач; *5* – випарник; *6* – підігрівач; *7* – реактор окиснення аміаку; *8* – котел-утилізатор; *9* – окиснювач; *10* – підігрівач-сатуратор; *11* – холодильник-конденсатор; *12* – колона ректифікації; *13* – суміщений апарат-реактор; *14* – колона абсорбції; *15* – камера спалювання; *16* – окиснювач-осушувач; *17* – реактор каталітичного очищення; *18* – газова турбіна; *19* – котел-утилізатор; *20* – колона ректифікації надазеотропної кислоти

Атмосферне повітря, очищене від пилу в блоці очищення **1**, стискають компресором **2** до тиску 0,6–0,8 МПа, підігрівають від 140 до 240°С за рахунок тепла нітрозних газів у підігрівачі **3**, вбудованому в окиснювач, і подають у змішувач з фільтром **4**. Сюди також подають аміак з випарника **5** через підігрівач **6.**

Очищену аміачно-повітряну суміш направляють в реактор окиснення аміаку **7**, де при температурі 890–910°С відбувається окиснення аміаку до монооксиду нітрогену. Тепло реакції окиснення використовують для отримання перегрітої водяної пари в котлі-утилізаторі **8**, після якого нітрозні гази з температурою 300°С направляють в окиснювач **9**. Далі нітрозні гази охолоджують в підігрівачі повітря **3**, підігрівачі-сатураторі **10** і холодильнику-конденсаторі **11** до 60°С.

ННК (42–47%), що утворюється при охолоджуванні, подають у вузол дистиляції доазеотропної кислоти **12**. З метою використання тепла конденсації дистиляту, ректифікацію ведуть при надлишковому тиску 0,04 МПа. Пари з колони дистиляції **12**, що містять до 1% мас. нітратної кислоти, подають в змійовики суміщеного апарату **13** для використання їх тепла на ста-

дії виділення оксидів з надазеотропної кислоти. Конденсат, що утворюється, частково повертають на дистиляцію як флегму та спрямовують в санітарну зону колони абсорбції **14**. Решту конденсату подають в підігрівач-сатуратор **10** для насичення ним хвостового газу. Такий прийом дозволяє уникнути витрати на очищення закисленого конденсату, а також використовувати пару конденсату як додаткове робоче тіло в газовій турбіні **18.**

Продукційну ННК (60%) виводять із третьої тарілки колони дистиляції **12**. Кислоту з куба колони **12** (65% HNO_3) подають у верхню частину суміщеного апарату **13.**

Нітрозний газ після холодильника-конденсатора **11** змішують з газом, що виходить із зони кислотоутворення суміщеного апарату **13**, і подають на доокиснення в окиснювач-осушувач **16**, а потім у нижню частину колони абсорбції **14**. Тут проводять підготовку нітрозного газу його контактуванням з 80%-вою кислотою на семи барботажних тарілках.

У зоні абсорбції колони **14** при **5–10°С** оксиди нітрогену з нітрозного газу практично повністю переходять в розчин 80%-вої кислоти. У верхній зоні колони **14 —** санітарній здійснюють відмивання нітрозного газу до вмісту в нім оксидів 0,11–0,15**%** об. конденсатом із вузла дистиляції **12.** Вихлопні гази після колони абсорбції **14** подають через підігрівач-сатуратор **10,** камеру згорання **15** в реактор каталітичного очищення **17.** Енергію стиснення і тепла вихлопних газів рекуперують в газовій турбіні **18** і котлі-утилізаторі **19**, а гази з вмістом оксидів нітрогену не більше 0,005% об. викидають в атмосферу.

Оксиди нітрогену у вигляді 12–14%-го розчину у 80%-вій нітратній кислоті з колони абсорбції **14** подають на верхню тарілку суміщеного апарату **13.** Повітря вводять під його нижню тарілку. Переробку оксидів нітрогену здійснюють в реакційній зоні апарату **13** при тиску близько 0,7 МПа і температурі, що змінюється зверху вниз від 5–10 до 55–60°С. Концентрація кислоти в реакційній зоні підвищується до 85% мас. Оксиди, що не прореагували, десорбують повітрям при 60°С у нижній зоні і абсорбують при 10°С у верхній зоні апарату **13.** За рахунок цього здійснюється циркуляція оксидів нітрогену у середині апарату і їх концентрація в розчині реакційної зони досягає 30–35% мас., що створює умови для проходження процесу кислотоутворення з прийнятними інтенсивностями.

Вихлопний газ апарату **13,** що містить 5–6% об. оксидів, змішують з основним потоком нітрозного газу перед абсорбцією.

85%-ву нітратну кислоту, яка виходить із зони десорбції та містить не більше 0,1% мас. розчинених оксидів, направляють в колону ректифікації надазеотропної нітратної кислоти **20.** Ректифікацію здійснюють під вакуумом 500 мм рт. ст. при температурі низу колони ректифікації **20** 114°С. Отриману як кубовий залишок 80%-ву кислоту повертають в процес для абсорбції оксидів в колоні **14.** Оскільки ця кислота практично не містить роз-

чинених оксидів нітрогену, досягають вищого ступеню їх абсорбції з нітрозного газу. Продукційну концентровану нітратну кислоту відводять з верхньої частини колони **20** через холодильник-конденсатор-дефлегматор (на схемі не показаний).

Характеристика основного колонного обладнання агрегату виробництва КНК через отримання та ректифікацію кислоти надазеотропної концентрації наведена в таблиці 5.7.

Таблиця 5.7

Характеристика основного колонного обладнання агрегату виробництва КАК

Позиція апарату за схемою	Найменування та призначення апарату	Діаметр, м	Висота, м	Кількість тарілок, шт	Поверхня теплообміну, $м^2$
13	Реактор синтезу з зоною десорбції	2,4	53	38	320
14, 16	Колона нітроолеумної абсорбції з підготовчою та санітарною зонами	3,2	54	47	692
20	Колона ректифікації для отримання КНК	2,2	17	22	-

Проектом передбачалось досягнути таких витратних коефіцієнтів (на 1 т КНК):

Аміак	293 кг;
Електроенергія	223 МДж;
Природний газ	120 $м^3$;
Вода охолоджуюча	147 $м^3$;
Вода демінералізована	2,14 $м^3$;
Холод (+5°С)	89,18 МДж;
Відходи:	
Пара перегріта (1,4 МПа, 230°С)	0,375 т;
Конденсат водяної пари	1,46 $м^3$.

В процесі освоєння виробництва в дослідно-промислових умовах в агрегат були внесені зміни, які підвищували експлуатаційну надійність та спрощували обслуговування. Так з технологічної схеми виключено вузол одержання 60–65%-вої кислоти (побічний продукт) дистиляцією нітратнокислого конденсату (~50% HNO_3), який утворюється при охолодженні нітрозного газу. Це було викликано тим, що титанові апарати та труби вузла руйнувались в результаті сильної корозії. Нажаль, поглибленого дослідження причин такого рівня корозії титанових сплавів, які рекомендувались для

цього процесу (*Справочник азотчика*, 1987), провести не вдалося. На наш погляд, ймовірною причиною підвищеної корозії титанових сплавів ВТ1-0 в умовах вищезгаданого вузла може бути наявність в конденсаті, що подавався на ректифікацію, розчинених оксидів нітрогену (до 1,5%).

Це та ряд інших спрощень технологічної схеми агрегату, викликане необхідністю освоєння введеного в дію устаткування, призвело, з одного боку, до підвищення експлуатаційної надійності та стабільності виробництва, а з іншого — до зменшення долі концентрованої нітратної кислоти в загальному випуску кислоти агрегатом. Останнє суттєво погіршило економічну ефективність виробництва, яка знизилась ще й через те, що потреба в неконцентрованій та концентрованій нітратній кислоті в Придніпровському регіоні значно скоротилась і агрегат часто простоює через відсутність збуту вказаної продукції. Значні організаційні труднощі пов'язані із зростанням цін на природний газ і, відповідно, аміак та їх придбанням на умовах попередньої оплати.

Крім того в процесі освоєння встановлено, що намагання при проектуванні створити певні реакційні запаси в основних стадіях та апаратах, призвели до негативних наслідків, пов'язаних із збільшенням гідравлічного опору та часу перебування компонентів. Так наявність надмірних об'ємів на стадії охолодження нітрозного газу та конденсації реакційної води сприяло переробці оксидів нітрогену в неконцентровану нітратну кислоту та зменшенню долі продукційної концентрованої, особливо при знижених навантаженнях. А "запас" тарілок в реакторі синтезу надазеотропної нітратної кислоти обмежив можливість збільшення витрати повітря і, відповідно, продуктивності з кислотоутворення.

Вищевказані моменти не дозволили досягти передбачені проектом показники виробництва концентрованої нітратної кислоти на дослідно-промисловому агрегаті, але за декілька років його експлуатації накопичений значний досвід. В той же час за період від розроблення агрегату проведені дослідження та виконані розробки з вдосконалення багатьох його процесів, апаратів та вузлів. Таким чином на кінець 90-х років назріла необхідність модернізації агрегату концентрованої нітратної кислоти на основі накопиченого досвіду та досягнень науки й техніки (*Шестозуб, Алексанов, Свистунов & ін*., 2000).

Метою модернізації було підвищення продуктивності агрегату з концентрованої нітратної кислоти, зменшення енергоматеріальних витрат та викидів шкідливих речовин у довкілля, а також подальше підвищення надійності роботи агрегату.

На час початку робіт з модернізації (1999 р.) виробництва нітратної кислоти в Дніпродзержинську ввійшли до складу Державного підприємства "Екоантилід".

Зважаючи на велику відповідальність прийняття правильних технічних рішень, деякі з них попередньо випробовувались в промислових умовах експлуатації агрегату шляхом створення тимчасових переключень, відключень та з'єднань апаратів. Разом з великим обсягом експериментів за математичними моделями та програмами, створеними в УкрДІАП, це дозволило розробити якісні вихідні дані на проектування модернізації. На кінець 1999 р. розроблено необхідну проектну документацію та виконано 2 перших етапи модернізації. Третій етап було заплановано на 2000 р., але через відсутність стабільного попиту на КНК в обсягах, які б забезпечували ефективну експлуатацію виробництва, відкладений на невизначений термін.

Порівняння основних технічних рішень початкового проекту, агрегату до модернізації, агрегату після модернізації наведено в табл. 5.8 (*Шестозуб, Алексанов, Свистунов & ін*., 2000).

Таблиця 5.8

Характеристики основних технічних рішень агрегату концентрованої нітратної кислоти з одержанням та ректифікацією надазеотропної кислоти

Стадія, процес	За початковим проектом	До модернізації	Після 1 та 2 етапів модернізації	Після 3 етапу модернізації
1	2	3	4	5
Охолодження нітрозного газу з одержанням ННК	Послідовне охолодження в котлі-утилізаторі, теплообмінниках, конденсаторі; ректифікація конденсату з одержанням 60–62%-вої HNO_3, сатурація кислого конденсату в хвостовий газ	Послідовне охолодження в котлі-утилізаторі, теплообмінниках, конденсаторі; продувка конденсату повітрям при 7,3 ата й одержання 48–52%-вої HNO_3	Послідовне охолодження в котлі-утилізаторі, теплообмінниках, конденсаторі; виключення з газового тракту окиснювача V = 50 $м^3$, продувка конденсату повітрям при 7,3 ата й одержання 45–48%-вої HNO_3	Послідовне охолодження в котлі-утилізаторі, теплообмінниках, конденсаторі; продувка конденсату гарячим нітрозним газом при 7,3 ата й одержання 48–52%-вої HNO_3 ректифікацією в потоці хвостового газу
Одержання розчину оксидів нітрогену в надазеотропній кислоті	Подача надазеотропної кислоти в підготовчу зону та конденсату в санітарну зону, температура 5–10°С	Без подачі надазеотропної кислоти в підготовчу зону та конденсату в санітарну зону, температура мінус 2÷2°С	Без подачі надазеотропної кислоти в підготовчу зону та конденсату в санітарну зону, температура мінус 2÷2°С	Подача конденсату в санітарну зону, температура 0–4°С

Продовження табл. 5.8

1	2	3	4	5
Одержання надазеотропної (78–85% HNO_3) кислоти	Проведення процесу в 2-х колонах, подача неконцентрованої кислоти в зону синтезу, охолодження верхніх тарілок розсолом	Проведення процесу в 2-х колонах, подача неконцентрованої кислоти перед абсорбцією, без охолодження верхніх тарілок	Проведення процесу в 2-х колонах з виключенням частини тарілок зверху й знизу, подача неконцентрованої кислоти перед абсорбцією, без охолодження верхніх тарілок, виключення 1 теплообмінника	Проведення процесу в 1 колоні, подача неконцентрованої кислоти перед абсорбцією, без охолодження верхніх тарілок, виключення 1 теплообмінника
Очищення хвостових газів та рекуперація енергії	Неселективна, високотемпературна, каталізатор АПК-2, 2 камери спалювання природного газу, вприск в потік хвостових газів кислого конденсату	Селективна, низькотемпературна під атмосферним тиском після турбіни, каталізатор АВК-10М, 2 камери спалювання природного газу	Селективна, низькотемпературна під тиском 7 ата до турбіни, каталізатор АВК-10М, 1 універсальна камера спалювання природного газу	Селективна, низькотемпературна під тиском 7 ата до турбіни, каталізатор АВК-10М, 1 універсальна камера спалювання природного газу

Експлуатація агрегату після перших двох етапів модернізації підтвердила її ефективність. Так досягнуто зменшення питомих витрат природного газу більше ніж на 20 $нм^3$/т, електроенергії — на 30 кВт·год/т, спростився пуск агрегату. Водночас виявлено ряд питань, які потребують подальшого вдосконалення та вирішення. Зокрема, вкрай необхідно замінити морально застарілу та фізично зношену систему КВП та А на сучасну систему з інтелектуальними датчиками, автоматичними аналізаторами, мікропроцесорами та іншими приладами підвищеної надійності та класу точності.

Таким чином досвід впровадження, багаторічної експлуатації та модернізації агрегату концентрованої нітратної кислоти з одержанням та ректифікацією надазеотропної кислоти доводять його суттєві переваги в порівнянні з найбільш розповсюдженими установками виробництва концентрованої нітратної кислоти. Такий агрегат можна рекомендувати підприємствам як універсальну установку з виробництва не тільки концентрованої нітратної кислоти, а й неконцентрованої та надазеотропної (75–85%). Крім того при незначних дообладнаннях агрегат можна використовувати для виробництва нітратнокислотних окиснювачів та деяких інших продуктів, що важливо в сучасних умовах мінливої ринкової економіки.

Перспективи використання нітратної кислоти надазеотропної концентрації як кінцевого продукту пов'язують з виробництвом селітр — калієвої (*Справочник азотчика*, 1987), (*Товажнянський, Лобойко, Гринь & ін*., 2007) та кальцієвої (*Олійник, Шестозуб, Багно & ін*., 2009), (*Україна Патент* № 91463, 2009). При виробництві особливо чистої нітратної кислоти використання нітратної кислоти надазеотропної концентрації дозволяє зменшити енерговитрати.

Застосування 75–90%-вої нітратної кислоти для нітрування, зокрема, в лакофарбовій промисловості замість КНК, яка має значно вищий вміст залишку при прожарюванні, позитивно вплине на технології згаданої галузі. Крім того вказана кислота буде на 10–15% дешевшою від КНК.

Транспортування надазеотропної нітратної кислоти можливе цистернами, які мають котли із легованої сталі 12Х18Н10Т, а обладнання її виробництва потребує значно менше дорогих (дефіцитних) матеріалів.

5.13. Прямий синтез концентрованої нітратної кислоти

Наразі установки виробництва концентрованої нітратної кислоти при обробці рідинної суміші оксидів нітрогену з водою киснем під тиском біля 5 МПа — "прямого синтезу" експлуатуються в багатьох країнах і будуть працювати ще значний час (*Атрощенко & Каргин*, 1970), (*Ефимов*, 1972), (*Ищенко, Шестозуб, Караваев & др*., 1985), (*Справочник азотчика*, 1987), (*Товажнянський, Лобойко, Гринь & ін*., 2007). Не дивлячись на складність технології, значні витрати енергії такі виробництва гарно освоєні в експлуатації та мають відповідне забезпечення обладнанням з боку машинобудівників.

Для цих виробництв основною вихідною сировиною як і для виробництв неконцентрованої нітратної кислоти є синтетичний аміак. Тому виведення води, утвореної при окисненні аміаку і надлишкової для переробки нітрозних газів у КНК, є обов'язковою стадією.

З промислових схем отримання концентрованої нітратної кислоти прямим синтезом найбільшого поширення на теренах колишнього СРСР набула схема, в якій окиснення аміаку здійснюють при атмосферному тиску, а абсорбцію оксидів нітрогену — під тиском 0,343 МПа (рис. 5.30). Відділення конверсії аміаку в цій схемі оформлено так само, як і в схемі виробництва неконцентрованої нітратної кислоти під тиском 0,343 МПа.

У холодильнику-промивачі (на схемі не вказаний) з нітрозних газів виділяється частина реакційної води. Оскільки ця стадія виробництва працює при атмосферному тиску, то втрати (для переробки в КНК) оксидів нітрогену від взаємодії з реакційною водою порівняно невеликі. Далі гази з вмістом 11,7% (об.) оксидів нітрогену при температурі 45–50°С поступають на

всмоктування турбокомпресора **1**, де стискаються до 0,412 МПа і нагріваються до 280–290°С. У всмоктувальний патрубок турбокомпресора вводиться також додаткове повітря з атмосфери.

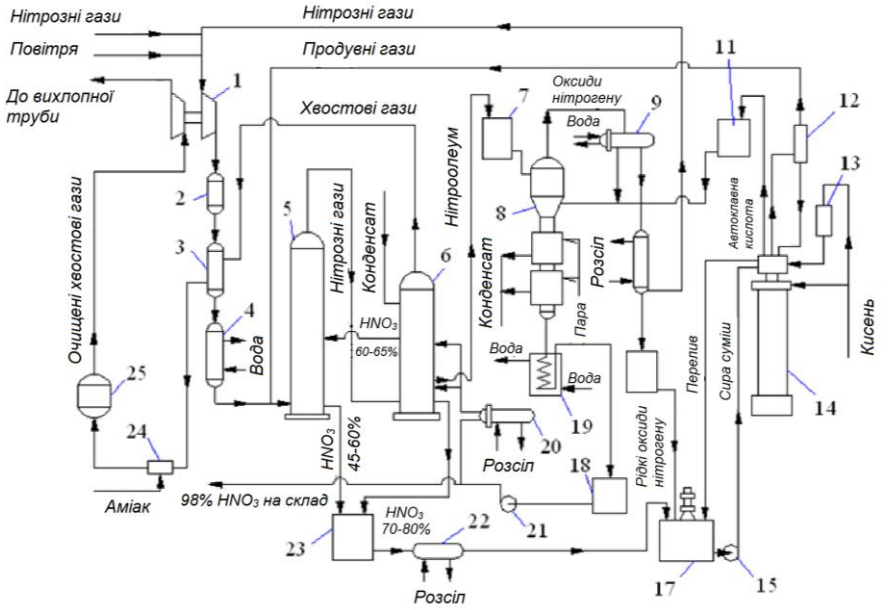


Рис. 5.30. Схема виробництва концентрованої нітратної кислоти методом прямого синтезу при абсорбції оксидів нітрогену під тиском 0,343 МПа:
1 – турбокомпресор з газовою турбіною рекуперації; *2* – окиснювач; *3* – підігрівач хвостових газів; *4* – газовий холодильник; *5* – окиснювальна колона; *6* – нітроолеумна колона; *7, 11* – напірні баки нітроолеуму і автоклавної кислоти; *8* – відбілювальна колона; *9* – головний холодильник; *10* – конденсатор оксидів нітрогену; *12* – пастка; *13* – ресивер; *14* – автоклав; *15, 21* – насоси; *16, 18, 23* – збірники зріджених оксидів нітрогену, концентрованої і неконцентрованої нітратної кислоти; *17* – мішалка сирої суміші; *19* – змійовиковий холодильник; *20, 22* – холодильники розсільні; *24* – змішувач; *25* – реактор каталітичного очищення

Після турбокомпресора **1** стиснені нітрозні гази спрямовують в окиснювач **2**, де відбувається окиснення оксиду нітрогену (II) до NO_2 та нагрівання нітрозних газів до 320–340°С. Тепло нітрозних газів використовується в підігрівачі **3** для підігріву хвостових газів від 35 до 250–270°С. При цьому нітрозні гази охолоджуються до 110–130°С.

З підігрівача **3** нітрозні гази поступають в газовий холодильник **4**, де охолоджуються водою до 60–65°С, а потім разом з ННК, що утворилася, спрямовуються в окиснювальну колону **5**, де залишковий оксид нітрогену (II) окиснюється киснем, який знаходиться в нітрозних газах, до NO_2**.**

Для відведення тепла реакції окиснення на тарілках окиснювальної колони встановлені охолоджуючі змійовики. Якщо колона **5** має охолоджуючу поверхню 500 $м^2$, в змійовики, які встановлюють на тарілках із першої по двадцять шосту, подається охолоджуюча (оборотна) вода. Якщо охолоджуюча поверхня — 360 $м^2$, в змійовики нижніх тарілок (1–9) подається вода, а в змійовики верхніх (11–25) — розсіл.

Для подальшого виділення реакційної води і запобігання взаємодії оксидів з нею на 21-шу тарілку окиснювальної колони подається 60–65%-ва нітратна кислота із зони промивки нітроолеумної колони **6**.

З окиснювальної колони окиснені на 98–99% нітрозні гази поступають у нижню частину нітроолеумної колони **6** у зону доокиснення й охолоджування. Для доокиснення використовується концентрована нітратна кислота. Гази охолоджуються до 0°С розсолом, що проходить змійовиками, які встановлені на тарілках зони доокиснення, а потім спрямовуються в зону нітроолеумної абсорбції. На зрошування зони нітроолеумної абсорбції і зони доокиснення подається концентрована нітратна кислота, охолоджена в розсільному холодильнику **20.**

Нітроолеум, який утворюється при поглинанні оксиду нітрогену (IV) концентрованою нітратною кислотою, і, який містить 35–40% N_2O_4, з нітроолеумної колони поступає далі під тиском в напірний бак **7**. Тепло поглинання NO_2 відводиться розсолом, що проходить змійовиками, які розташовані на 8-й–21-й тарілках зони нітроолеумної абсорбції.

Потім нітрозний газ із зони нітроолеумної абсорбції направляється у верхню промивну зону колони, де промивається кислим конденсатом або конденсатом водяної пари. При промивці відбувається поглинання пари кислоти з утворенням 60–65%-вої нітратної кислоти, яка самопливом поступає на 21-шу тарілку окиснювальної колони.

Очищення хвостових газів від оксидів нітрогену аналогічне очищенню, вживаному в системах, неконцентрованої нітратної кислоти під тиском 0,343 МПа. Хвостові гази, що виходять з колони, підігріваються до 250–270°С в підігрівачі **3** за рахунок тепла нітрозних газів, що поступають з турбокомпресора, і спрямовуються в змішувач **24**, де змішуються з підігрітим до 90–110°С газоподібним аміаком. Суміш хвостових газів і аміаку поступає в каталітичний реактор **25**. Тут на ванадієвому каталізаторі АВК-10 протікає реакція відновлення оксидів нітрогену аміаком до азоту. З реактора очищені гази через газову турбіну рекуперації турбокомпресора **1** та далі через вихлопну трубу викидаються в атмосферу.

Розчини нітратної кислоти з окиснювальної колони **5** (45–60%) та із зони доокиснення нітроолеумної колони **6** (70–80%) збираються в збірник **23**, звідки через розсільний холодильник **22** направляються в мішалку сирої суміші **17** або на склад неконцентрованої нітратної кислоти.

Нітроолеум і автоклавна кислота з напірних баків **7** і **11** подається у відбілювальну колону **8** тарілчасто-каскадного типу, в якій відбувається відгонка оксидів нітрогену шляхом нагрівання розчину водяною парою через парові сорочки двох нижніх царг.

Вибілена нітратна кислота (не нижче 98% HNO_3), що містить не більше 0,3% оксидів нітрогену, при температурі не вище 85°С з нижньої частини відбілювальної колони поступає в змієвиковий холодильник **19**, де охолоджується водою до 35–40°С, потім спрямовується в збірник КНК **18**, з якого насосом **21** видається на склад готової продукції; частина кислоти через розсільний холодильник **20** подається в нітроолеумну колону **6.**

Газоподібні оксиди нітрогену з верхньої частини відбілювальної колони **8** поступають в головний холодильник **9**, охолоджуваний водою (рідше розсолом), в якому конденсуються пара кислоти і частина оксидів. Конденсат з головного холодильника повертається у відбілювальну колону як флегма. Після головного холодильника оксиди нітрогену зріджуються в розсільному конденсаторі **10** і направляються в збірник **16** та в мішалку для приготування сирої суміші, а гази, що не сконденсувалися, подаються на всмоктування турбокомпресора **1**. У мішалці **17** із зріджених оксидів нітрогену та ННК, що поступає в неї через холодильник розсолу **22**, готується сира суміш, яка насосом високого тиску **15** подається в автоклав **14**. Тут сира суміш обробляється киснем під тиском 4,905 МПа. Кисень через ресивер **13** поступає в реакційний простір автоклава під нижню тарілку насадки та в кільцевий простір автоклава між корпусом і реакційним стаканом для зрівнювання тиску.

Процес автоклавної обробки ведуть при температурі біля 80°С. Одержана 98%-ва автоклавна кислота, що містить до 23–27% розчинених оксидів нітрогену, безупинно видається з автоклава в збірник 11, звідки поступає у відбілювальну колону 8.

Продувочні гази в пастці 12 відділяються від бризок нітратної кислоти. Кислота з пастки повертається в автоклав. Продувні гази з тиском до 0,343 МПа спрямовуються в окиснювальну колону 5.

Для описаного варіанту виробництва концентрованої нітратної кислоти прямим синтезом характерні такі витратні коефіцієнти (на 1 т 100%-вої нітратної кислоти):

Аміак (100%), кг	286
Кисень (100%), $м^3$	125
Платиноїдний каталізатор (незворотні втрати), г	0,049

Холод, МДж	1,8–2,0
Електроенергія, кВ·год	250
Вода оборотна, м^3	180
Хімічно очищена вода, т	1,1
Пара (тиск 0,343 МПа і t = 240 °С), т	0,6
Пара насичена (тиск 1,078 МПа), т	0,1

Як відхід одержують 1 т перегрітої пари під тиском 3,822 МПа і при 450°С, а також 0,5 т конденсату водяної пари.

Основне технологічне устаткування.

Окиснювальна колона є вертикальним циліндричним апаратом, виготовленим з легованої сталі Х18Н9Т, діаметром 3000 мм і заввишки 46400 мм. Насадка колони складається з 40 ситчастих тарілок, в полотні яких розташовані в шаховому порядку з кроком 9 мм отвори діаметром 2 мм.

Колона нітроолеумна (рис. 5.31) виконана із сталі ЭИ-654 (15Х18Н12С4ТЮ) діаметром 2400 мм і заввишки 27010 мм, в якій встановлено 25 ситчастих тарілок, з них в нижній частині колони — в зоні доокиснення, 7 тарілок, в середній частині — в зоні нітроолеумної абсорбції — 14 тарілок (8–21) і в зоні промивки — 4 тарілки (22–25).

На п'яти тарілках зони доокиснення і всіх 14 тарілках зони нітроолеумної абсорбції встановлені охолоджуючі змійовики загальною поверхнею 397 м^2. В змійовики подається розсіл; чотири тарілки в зоні промивки без охолоджуючих змійовиків.

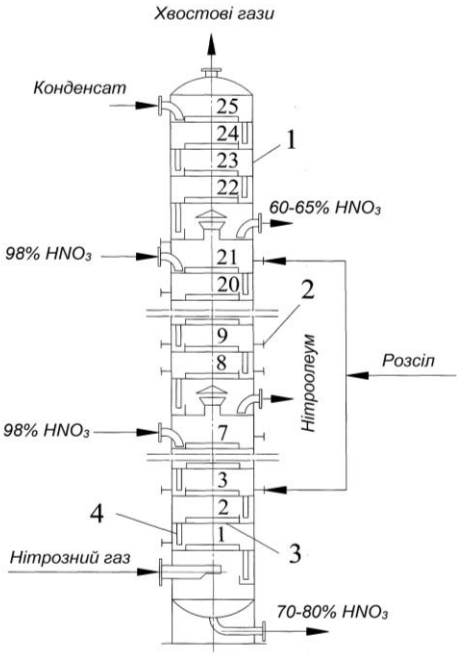


Рис. 5.31. Нітроолеумна колона:
1 – корпус; *2* – штуцери охолоджуючих змійовиків;
3 – ситчасті тарілки;
4 – переливні труби

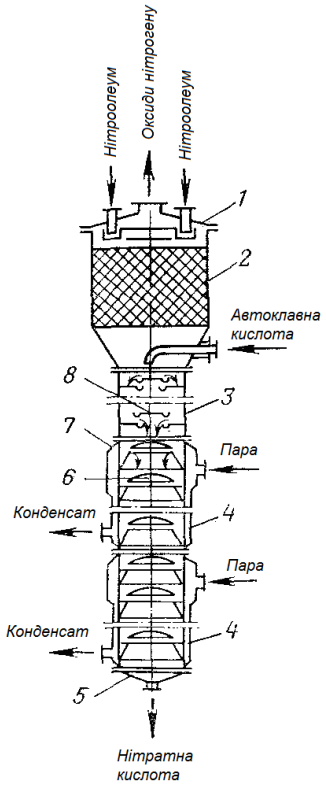


Рис. 5.32. Відбілювальна колона:
1 – кришка; *2* – дефлегматор з насадкою;
3 – каскадна царга; *4* – тарільчаста царга;
5 – нижня кришка; *6* – тарілки;
7 – сальникове ущільнення;
8 – каскадні перетинки

Відбілювальна колона (рис. 5.32) тарілчасто-каскадного типу виконується з алюмінію. Вона складається з трьох царг з внутрішнім діаметром 800 мм і дефлегматора діаметром 1200 мм, встановленого на верхній царзі колони. Загальна висота колони 9550 мм.

У дефлегматорі розміщена насадка з алюмінієвих або керамічних кілець 25×25×4 мм заввишки 1300 мм, яку зрошують нітроолеумом. У верхній царзі заввишки 1900 мм встановлені каскадні перетинки, що є напівтарілками. Дві нижні царги, заввишки 2670 мм кожна, забезпечені сорочками для підігріву рідини парою під тиском 0,07 МПа. В цих царгах розміщено 6–8 конічних тарілок, встановлених вузькою частиною вгору, зі сферичними ковпаками. Поверхня нагрівання кожної царги 8 м^2.

Застосовуються також вдосконалені тарілчасті відбілювальні колони з високочистого алюмінію.

Тарілчаста відбілювальна колона (рис. 5.33) складається з двох труб діаметром 0,345 м, з'єднаних на фланцях. Нижня труба висотою 2,67 м, що має сім ковпачкових тарілок, поміщена у стальну оболонку діаметром 0,41 м для обігріву парою та обладнана теплоізоляцією товщиною 40 мм, відстань між тарілками 0,325 м. Кислота, що перетікає через край кишені, потрапляє на ковпак, який перекриває тарілку, а звідти стікає у концентричну кишеню, яка утворена конусом тарілки та стінкою колони.

У верхній трубі висотою 2,1 м кислота по каскадних поперемінних напівтарілках, перетікає згори донизу тонким шаром. Ця частина колони працює як дефлегматор та не обігрівається парою. Холодний розчин кислоти з розчиненим у ній оксидом нітрогену (IV) подається у верхню частину колони.

Для виготовлення відбілювальних колон описаного типу застосовуються цільнотягнуті труби з алюмінію високої чистоти або зі спеціальної сталі.

При створенні виробництв концентрованої нітратної кислоти прямим синтезом у 80-х роках минулого сторіччя (*Казаков*, 2007) запроваджені тарілчасті *відбілювальні колони великої потужності*, виготовлені зі сталі ЭП-794 (02Х8Н22С6). Такі колони працюють разом з винесеними кип'ятильниками. Устрій колони великої потужності наведений на рис. 5.34.

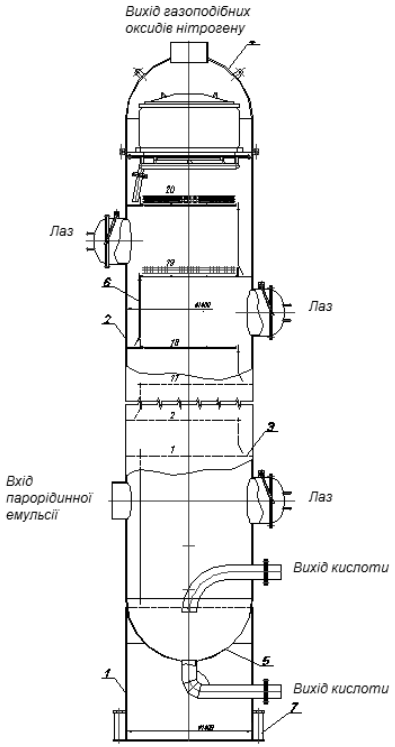


Рис. 5.34. Тарілчаста відбілювальна колона великої потужності:
1 – корпус; *2* – переливна кишеня; *3* – ситчасті тарілки, *4* – сферична кришка; *5* – сферичне днище; *6* – перетинка; *7* – опора

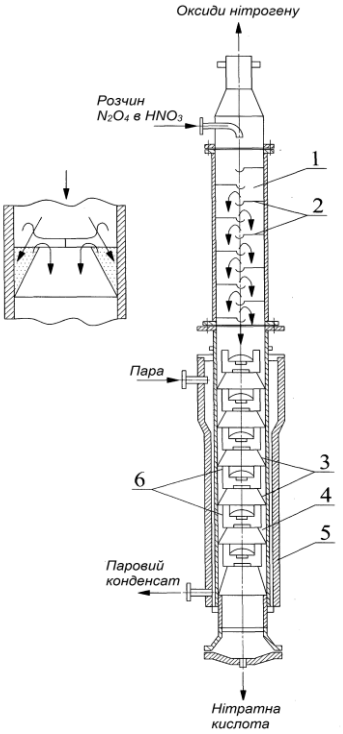


Рис. 5.33. Відбілювальна колона алюмінієва з ситчастими тарілками:
1 – теплообмінна частина (дефлегматор); *2* – каскадні напівтарілки; *3* – ковпачкові тарілки, *4* – нагрівальна частина з кишенями; *5* – стальна сорочка; *6* – ущільнення

Колона з внутрішнім діаметром 1,4 м має 20 протитечійних ситчастих тарілок з периливними пристроями. Загальна висота колони

18,1 м. Продуктивність такої відбілювальної колони в 4–5 разів вища ніж алюмінієвих.

Вказана відбілювальна колона працює з кип'ятильником, що має поверхню теплообміну 143 м^2. Це вертикальний кожухотрубчастий апарат, який має теплообмінні труби 25×2 мм зі сталі ЭП-794 (02Х8Н22С6). Трубна дошка кип'ятильника виготовлена з двох листів: товщиною 40 мм із сталі 12Х18Н10Т та 11 мм із сталі ЭП-794 (02Х8Н22С6) з'єднаних зварюванням вибухом (*Вильдт, Тинякова, Василенко & др.*, 1988).

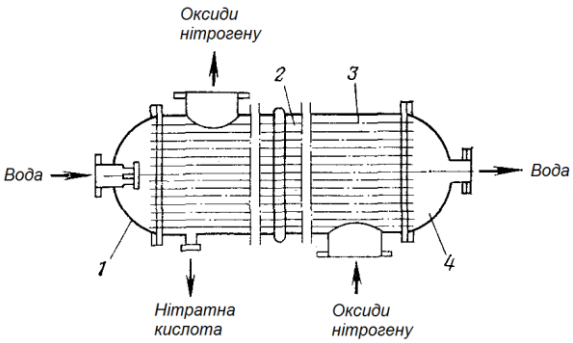


Рис. 5.35. Головний холодильник: *1,4* – кришки; *2* – корпус; *3* – труби

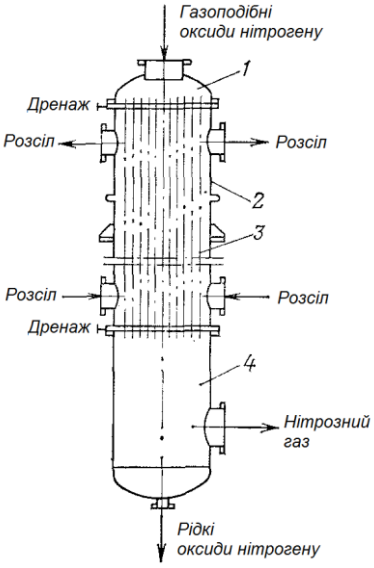


Рис. 5.36. Конденсатор оксидів нітрогену: *1* – кришка; *2* – корпус; *3* – трубки; *4* – сепаратор

Головний холодильник (рис. 5.35), призначений для попереднього охолоджування оксидів нітрогену після відбілювальних колон, є горизонтальним (рідше вертикальним) теплообмінником кожухотрубчастого типу з поверхнею теплообміну 106 м^2. Діаметр труб 25×8 мм, трубні грати і кожух виготовлені із сталі ЭИ-654 (15Х18Н12С4ТЮ), бічні кришки — із сталі 12Х18Н10Т. В міжтрубний простір поступають оксиди нітрогену, в трубний — вода (рідше розсіл).

Конденсатор оксидів нітрогену (рис. 5.36) є вертикальним кожухотрубчастим апаратом діаметром 1000 мм і заввишки 5390 мм; діаметр трубок 25×1,8 мм, поверхня теплообміну 172 м^2. Гази поступають в трубний простір, а в міжтрубний простір — розсіл.

Автоклав (рис. 5.37) складається з товстостінного стакана, виконаного з вуглецевої сталі та розрахованого на тиск 5 МПа. Внутрішній діаметр апарата 1,14 м, висота близько 8,5 м, товщина стінки 36 мм; габаритна висота автоклава з головкою та підставкою становить 9,86 м. В стальний стакан вставлено два стакани з чистого алюмінію. Зовнішній стакан із алюмінію марки АДО товщиною 6 мм слугує для захисту стального корпусу автоклава від корозії реакційною сумішшю (у випадку порушення щільності центрального стакана). Центральний (реакційний) стакан із алюмінію марки А-85 закріплюється між фланцями корпусу та кришки і, завдяки цьому, утримується у звисаючому положенні; товщина стінки реакційного стакана становить 25 мм, внутрішній діаметр — 1 м, робоча місткість — 6 м^3.

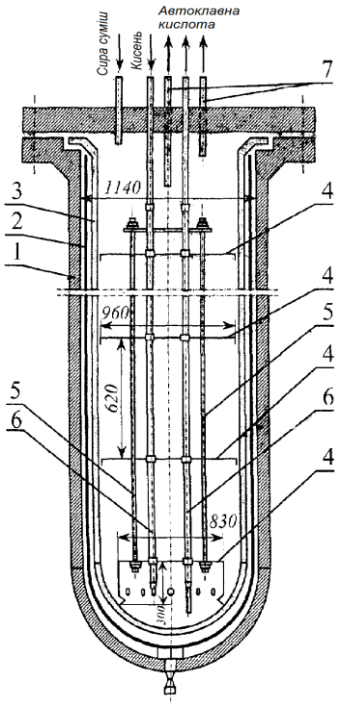


Рис. 5.37. Автоклав з насадкою для одержання концентрованої нітратної кислоти: *1* – корпус; *2* – захисний стакан; *3* – реакційний стакан; *4* – ситчасті тарілки; *5* – розпірні штанги; *6* – чохольні труби; *7* – переливні труби

Через кришку автоклава проходить шість труб різного діаметру, які призначені для наповнення автоклава, переливання надлишку суміші у змі-

шувач, відводу газів при продуванні, з'єднання апарата з манометром, відводу готової кислоти та подавання кисню. Кисень подається у нижню частину автоклава через пористу керамічну перегородку та одночасно через штуцер на фланці корпуса, у простір між корпусом автоклава та реакційним стаканом (для урівноваження тиску всередині та ззовні реакційного стакана, запобігаючи його розриву). Нижня частина корпусу обладнана штуцером із відвідною трубкою для контролю захисного та реакційного стаканів.

Насадка автоклава, що забезпечує безперервний режим його роботи, являє собою ситчасті тарілки, зібрані та скріплені між собою у вигляді етажерки, яка вільно вставляється всередину реакційного стакана. Дев'ять тарілок насадки діаметром 0,83 м, що розташовані на відстані 0,62 м одна від одної, утримуються чотирма алюмінієвими штангами, утворюючи жорстку конструкцію висотою біля 5,5 м. Насадку повністю залито реагуючою сумішшю, тарілки не мають переливних патрубків. Тарілка товщиною 8 мм має 900 отворів діаметром 2 мм, що розташовані з кроком 30 мм. У верхній частині автоклава через кришку проходять ще дві труби довжиною 1,5 та 0,8 м, призначені для переливу надлишку рідини у приймальну ємність. Продуктивність такого автоклава в 3–5 разів більша, ніж продуктивність автоклаву, який працює у періодичному режимі.

Виробництва, які вводились в експлуатацію у 80-ті роки минулого сторіччя вже комплектувались автоклавами збільшеної потужності. Вони мають внутрішній діаметр робочого стакану 1280 мм і об'єм 8 м^3.

Слід зазначити, що алюміній навіть високої чистоти (А99), який використовують для виготовлення реакційного стакану та насадки автоклаву піддається досить сильній корозії вже при регламентованих температурах (80°С) синтезу КНК. Це призводить, зокрема, до збільшення діаметрів отворів у тарілках насадки й погіршення гідродинамічного режиму в автоклаві. Як наслідок, зниження продуктивності та збільшення витрат кисню, погіршення якості продукційної кислоти.

Розроблені та запроваджені пропозиції (*Вильдт, Тинякова, Василенко & др.*, 1988), (*Сараджев, Драгункин, Соболев & др*., 1984) з виготовлення насадки та футерування елементів автоклаву зі стійких в КНК матеріалів фторопласту та ніобію. Останній в умовах прямого синтезу КНК має швидкість корозії 0,0009–0,002 мм/рік. Слід зазначити, що ніобій, на відміну від титану, не схильний до піроформних реакцій в КНК з вмістом оксидів нітрогену більше 1%. Використання, вдосконалених описаним чином автоклавів, дозволяє підвищити температуру синтезу і, відповідно, продуктивність процесу.

До переваг виробництв концентрованої нітратної кислоти з окисненням аміаку під атмосферним тиском та абсорбцією нітрозних газів під тиском 0,343 МПа відносяться високій ступінь конверсії аміаку та можливість

використання оксидів нітрогену з газів різноманітних продувань шляхом їх всмоктування турбокомпресором нітрозного газу.

Суттєвою вадою таких виробництв є порівняно невелика потужність технологічної лінії, обмежувана продуктивністю турбокомпресора, а також значні витрати холоду на стадії нітроолеумної абсорбції через порівняно невисокий тиск.

Значно підвищити продуктивність установок прямого синтезу дозволяє використання обладнання агрегату виробництва неконцентрованої нітратної кислоти серії УКЛ-7 для отримання нітролеуму.

Схема такого отримання нітроолеуму під тиском 0,716 МПа показана на рис. 5.38.

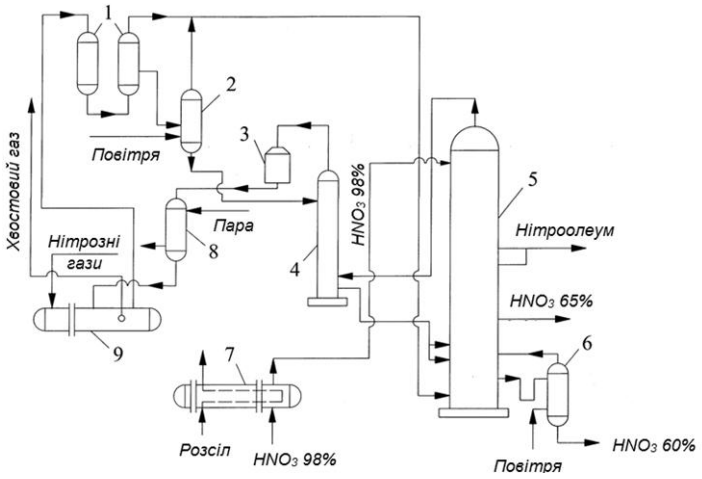


Рис. 5.38. Схема отримання нітроолеуму під тиском 0,716 МПа:
1 – холодильники-конденсатори; *2, 6* – продувальні колони; *3* – сепаратор;
4 – промивач; *5* – колона нітроолеумної абсорбції; *7* – розсільний холодильник;
8 – підігрівач газу; *9* – газовий теплообмінник (підігрівач хвостового газу)

Нітрозний газ, одержаний окисненням аміаку повітрям під тиском 0,716 МПа, проходить котел-утилізатор, окиснювач, підігрівач повітря, підігрівач хвостових газів **9** і поступає в холодильники-конденсатори **1**. В них при охолоджуванні до 50–60°С конденсується водяна пара з утворенням 40–50%-вої нітратної кислоти. Видалення з такої кислоти оксидів нітрогену здійснюється в продувальній колоні **2**, після чого конденсат використовується для відмивання хвостових газів від пари концентрованої нітратної кислоти в промивачі **4**, а повітря з видаленими оксидами нітрогену змішується з нітрозним газом і сприяє окисненню NO. Потім 40–50%-ва кислота подається на 6-ту або 8-му тарілки в нижній частині нітроолеумної колони **5**, де

її концентрація зростає до 58–60% HNO_3. Звільнена від оксидів нітрогену в продувальній колоні **6** ця кислота як побічний продукт спрямовується на склад неконцентрованої нітратної кислоти. Кількість цієї кислоти така, що з нею виводиться надлишок реакційної води, що необхідно при отриманні концентрованої нітратної кислоти із газів окиснення аміаку повітрям.

Нітрозний газ після холодильників-конденсаторів **1** поступає під 1-шу тарілку нітроолеумної колони де на 9 тарілках відбувається хемосорбція NO_2 40–50%-вою нітратною кислотою і її концентрація зростає до 58–60% HNO_3. Після цього нітрозний газ проходить зрошувану нітроолеумом доокиснювальну зону нітроолеумної колони. При цьому 98%-ва кислота, що міститься в нітроолеумі, при окисненні оксидів (II, III) розбавляється до 65% і використовується для приготування сирої суміші.

Далі нітрозний газ поступає в зону нітроолеумної абсорбції, яка зрошується 98%-вою нітратною кислотою, охолодженою до 0°С в розсольному холодильнику **7**. Одержаний нітроолеум направляється на подальшу переробку поглинутих оксидів нітрогену в автоклавне відділення.

Хвостовий газ в промивачі **4** звільняється від пари концентрованої нітратної кислоти, проходить сепаратор **3**, підігрівається в підігрівачах **8** та **9** і направляється на каталітичне очищення від залишкових оксидів нітрогену та рекуперацію енергії.

До недоліків отримання КНК прямим синтезом з нітрозних газів окиснення аміаку повітрям під тиском 0,6–0,8 МПа слід віднести значні затрати на виведення надлишку реакційної води, витрати технологічного повітря на виділення оксидів нітрогену з їх розчинів в ННК, неможливість використання газових здувок зі зниженим тиском.

Нижче наведені характеристики обладнання установок отримання нітроолеуму під тиском 0,716 МПа, що відрізняються від розглянутого раніше для установок при абсорбції оксидів нітрогену під тиском 0,343 МПа.

Нітроолеумна колона — вертикальний циліндричний апарат діаметром 3200 мм і заввишки 49690 мм, в якому розташовані 50 ситчастих тарілок. Тарілки забезпечені охолоджуючими змійовиками з поверхнею теплообміну 1106 м^2. В нижній частині колони, в зоні доукріплення, розташовано дев'ять тарілок, в середній, доокиснювальній, зоні — 15, а в зоні нітроолеумної абсорбції — 26 тарілок. Корпус колони, тарілки і охолоджуючі змійовики нижньої, доукріпляючої, зони колони виготовлені зі сталі 08Х22Н6Т, середньої і верхньої зон — зі сталі ЭИ-654 (15Х18Н12С4ТЮ).

Промивач хвостових газів — вертикальний циліндричний апарат діаметром 3200 мм і заввишки 5960 мм з чотирма ситчастими тарілками.

Продувочна колона — вертикальний циліндричний апарат діаметром 1600 мм і заввишки 3940 мм із трьома ситчастими тарілками.

Холодильник-конденсатор діаметром 2000 мм і заввишки 6725 мм, поверхнею теплообміну 495 м^2.

5.14. Отримання нітратної кислоти особливої чистоти

Одним із цінних хімічних продуктів, що виробляється на основі концентрованої нітратної кислоти є нітратна кислота особливої чистоти. Її можна віднести до засобу "високих технологій" та й технологія виробництва особливо чистої нітратної кислоти використовує низку науково-технічних досягнень високого рівня.

Особливо чиста нітратна кислота застосовується як компонент електролітів для хімічного й електролітичного травлення та полірування напівпровідників (вище за 10-й клас чистоти); для афінажу ядерного пального; для селективного виявлення кристалічних граней, дислокацій структурних дефектів і *p*-*n*-переходів; для виготовлення радіоактивних джерел Месбауерівського випромінювання; для збільшення магнітної проникності; зниження високочастотних втрат, автоелектронної емісії; для виробництва мікромініатюрної електронної і радіоапаратури, квантових генераторів, оптикоелектронних пристроїв, надпровідних і надчистих матеріалів, каталізаторів, іонообмінних смол та в багатьох інших галузях науки та техніки (*Степин & др*., 1969), (*Справочник азотчика*, 1987).

Показники якості нітратної кислоти особливої і вищих марок чистоти регламентують вміст: основної речовини 70–100% і відповідно оксидів нітрогену не більше 0,1–0,4%; нелетких речовин від 10^{-4} до 10^{-7}% (мас.) і до 42 елементів від мільйонних до мільярдних часток відсотка маси кожного (табл. 5.9).

Всі стадії процесу отримання нітратної кислоти особливої чистоти (ос. ч.), починаючи від вибору сировини і закінчуючи упаковкою готової продукції, в СРСР були вивчені і розроблені переважно працівниками науково-дослідного і проектного інституту азотної промисловості (ДІАП) (*Сараджев*, 1978), (*Сараджев, Людковская, Миниович & др*., 1974), (*Талалаев, Сараджев, Кузина & др*., 1978), (*Телешова & Сараджев*, 1975).

Вибір сировини та матеріалів для обладнання ґрунтувався на мінімальному вмісті в них домішок, регламентованих технічними вимогами. На час розробки цим умовам, а також надазеотропній концентрації продукту відповідали по сировині — концентрована нітратна кислота, що отримується методом прямого синтезу, а по матеріалах — кварцове скло — продукт переробки гірського кришталю. Перевага останнього полягає у високій термо- і корозійній стійкості, малому вмісті шкідливих домішок (~$2 \cdot 10^{-3}$%) і в можливості виготовлення з нього суцільнозварних і герметичних вакуумних установок та агрегатів. В окремих місцях застосовувався фторопласт-4.

Таблиця 5.9

Показники якості нітратної кислоти реактивної кваліфікації та особливої чистоти

Показник, % мас.	Реактивна ГОСТ4461-77			Особливої чистоти ГОСТ 11125-84 зі зм. № 1			Особливої чистоти ТУ 113-03-366-89		
	ч.	ч. д. а.	х. ч.	ос. ч. 18-4	ос. ч. 27-4	ос. ч. 27-5	ос. ч. 33-4	ос. ч. 33-5А	ос. ч. 33-5
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Нітратна кислота	65(56)	65(56)	65(56)	70	70	70	70	70	70
Оксиди нітрогену (NO_2)	–	–	–	0,1	0,1	0,1	–	–	–
Алюміній	–	–	–	$8\cdot10^{-6}$	$4\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-7}$	$2\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$
Барій	–	–	–	–	–	–	$1\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$
Бор	–	–	–	$5\cdot10^{-6}$	$3\cdot10^{-7}$	$2\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$	$5\cdot10^{-8}$	$2\cdot10^{-8}$
Вісмут	–	–	–	–	$1\cdot10^{-6}$	$8\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$	$5\cdot10^{-8}$	$2\cdot10^{-8}$
Галій	–	–	–	–	–	–	$1\cdot10^{-7}$	$6\cdot10^{-8}$	$2\cdot10^{-8}$
Залізо	$3\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-5}$	$8\cdot10^{-6}$	$3\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-7}$	$2\cdot10^{-7}$
Золото	–	–	–	–	$1\cdot10^{-6}$	$2\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$	$5\cdot10^{-8}$	$2\cdot10^{-8}$
Індій	–	–	–	–	–	–	$1\cdot10^{-7}$	$5\cdot10^{-8}$	$2\cdot10^{-8}$
Кадмій	–	–	–	–	$1\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-7}$	$5\cdot10^{-7}$	$2\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$
Калій	–	–	–	–	$2\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-6}$	$3\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$
Кальцій	$1\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-4}$	–	$5\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-6}$	$2\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$
Кобальт	–	–	–	–	$5\cdot10^{-7}$	$5\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$	$7\cdot10^{-8}$	$4\cdot10^{-8}$
Кремній	–	–	–	$4\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-6}$	$2\cdot10^{-6}$
Магній	–	–	–	–	$3\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$7\cdot10^{-7}$	$4\cdot10^{-7}$
Марганець	–	–	–	$1\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-7}$	$2\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$	$5\cdot10^{-8}$	$2\cdot10^{-8}$
Мідь	–	–	–	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$2\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$	$5\cdot10^{-8}$	$2\cdot10^{-8}$
Арсен	$3\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$4\cdot10^{-7}$	$2\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$	$5\cdot10^{-8}$	$2\cdot10^{-8}$
Натрій	–	–	–	–	$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-5}$	$7\cdot10^{-6}$	$4\cdot10^{-6}$
Нікель	–	–	–	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$	$7\cdot10^{-8}$	$2\cdot10^{-8}$
Олово	–	–	–	$5\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$2\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$	$5\cdot10^{-8}$	$3\cdot10^{-8}$
Ртуть	–	–	–	$5\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-7}$	$2\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$	$5\cdot10^{-8}$	$2\cdot10^{-8}$
Свинець	–	–	–	$2\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$	$6\cdot10^{-8}$	$3\cdot10^{-8}$
Сірка (SO_4)	$2\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-5}$	$7\cdot10^{-6}$
Срібло	–	–	–	$1\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-7}$	$2\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$	$5\cdot10^{-8}$	$2\cdot10^{-8}$
Стронцій	–	–	–	–	–	–	$1\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-7}$	$2\cdot10^{-7}$

Продовження табл. 5.9

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Стибій	–	–	–	$1\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-7}$	$2\cdot10^{-7}$
Талій	–	–	–	–	–	–	$1\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$
Тантал	–	–	–	–	–	–	$1\cdot10^{-6}$	$7\cdot10^{-7}$	$4\cdot10^{-7}$
Титан	–	–	–	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$	$5\cdot10^{-8}$	$2\cdot10^{-8}$
Фосфор (PO_4)	$2\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-7}$	$2\cdot10^{-7}$
Хлор	$5\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-6}$
Хром	–	–	–	$5\cdot10^{-6}$	$2\cdot10^{-6}$	$8\cdot10^{-7}$	$5\cdot10^{-7}$	$2\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$
Цинк	–	–	–	–	$3\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-7}$	$5\cdot10^{-7}$	$2\cdot10^{-7}$	$2\cdot10^{-7}$
Важкі метали	$2\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-5}$	–	–	–	–	–
Нелеткі речовини	$5\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$	$8\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-5}$

Вибір як вихідної сировини концентрованої нітратної кислоти, що отримувалась на установках прямого синтезу, був виправданий на той час, оскільки вона хоч і була забруднена регламентованими домішками (переважно продуктами корозії обладнання), все ж була "чистіша" за кислоту установок концентрування з сульфатною кислотою. З освоєнням виробництв концентрованої нітратної кислоти за допомогою плаву нітрату магнію, мабуть, перевага буде надаватись цій кислоті. А найкращою сировиною для отримання особливо чистої нітратної кислоти, на нашу думку, потенційно є кислота надазеотропної концентрації, через отримання якої створюються перспективні виробництва КНК (*Ищенко, Шестозуб, Караваев & др*., 1985), (*Справочник азотчика*, 1987), (*Шестозуб, Алексанов, Свистунов & ін*., 2000). Вона виробляється з аміаку та повітря, а технологічні умови, з погляду корозії, значно ліпші ніж в інших методах отримання концентрованої нітратної кислоти. Звичайно, що технологія виробництва особливо чистої нітратної кислоти розроблялась під конкретну сировину з притаманними їй домішками, тому використання іншої сировини потребуватиме значного доопрацювання і технології, і обладнання, і засобів аналітичного контролю.

В основу методу виробництва особливо чистої нітратної кислоти розробники заклали метод перегонки — дистиляції-ректифікації, що ґрунтується на поєднанні можливості досягнення необхідної чистоти з великою продуктивністю.

Дослідження співробітників ДІАП (*Справочник азотчика*, 1987) розширили і поглибили традиційні уявлення про ці процеси на основі відкритих закономірностей, специфічних для проблеми отримання особливо і надчистих речовин:

– встановлений механізм перенесення домішок газами, які розчинені в нітратній кислоті або утворюються в процесі її термічного розкладання, на основі прямої залежності вмісту домішок і нелеткого залишку від вмісту оксидів нітрогену, а отже, й інших розчинених газів; наслідком цього була розроблена стадія попередньої дегазації сировини перед її переробкою;

– встановлена необхідність безупинного відведення із сфери випаровування не менше 50% від кислоти, що подається, з метою усереднювання вмісту домішок і виключення накопичення їх в рідкій фазі; на відміну від традиційних методів розділення з куба відводиться той же або нижчого сорту продукт, а не важколеткий компонент суміші, що розділяється;

– встановлений вплив концентрації на ступінь очищення від домішок; показано, що система HNO_3–H_2O евтектичного складу (≈90% HNO_3) має мінімальну розчинювальну здатність, а дистилят, отриманий при перегонці цієї кислоти, містить мінімальну кількість домішок;

– в результаті рентгеноструктурних досліджень осадів показаний вплив форми існування домішок в рідкій фазі на їх рухливість і летючість; встановлено, що за нормальних умов домішки в сировині знаходяться у вигляді гідратованих сольватів, в основному у вигляді 9 водних нітратів алюмінію та заліза; приєднання груп гідратів, що є функцією температури, змінює рухливість сольватованих гідратів і дозволяє науково обґрунтувати теплофізичний режим випаровування по температурі і тиску для забезпечення оптимальної малорухливості іонів домішок і мінімальне їх винесення;

– встановлений вплив теплового напору, інтенсивності пароутворення, напруженості парового простору, конфігурації теплообмінних поверхонь, форми апаратів та інших чинників на перенесення домішок;

– розроблений процес ефективного очищення парової фази в кварцових колонах, що відрізняється від процесу в традиційних ректифікаційних: багатокомпонентністю (до 40 елементів); граничною розведеністю, за що названий "псевдоректифікацією"; наявністю в апараті охолоджуваних ковпачків, у внутрішній сфері яких пара кислоти, охолоджуючись і конденсуючись на домішках та іонах, утворює гідрозолі, що уловлюються в процесі барботажу і масообміну та виносяться на нижні тарілки кислотою; наявністю шару насадки з кварцових кілець Рашига, які негативно заряджені і взаємодіють з позитивно зарядженими домішками, що змиваються чистішою зрошуючою кислотою, що дозволяє підтримувати на поверхні насадки ненасичений за домішками стан;

– встановлена оптимальна область числа зрошування колони псевдоректифікації в межах 0,2–0,9, чисельне значення якого аналогічне флегмовому числу в ректифікації;

– розроблений метод і апарат пінного очищення речовин, в основу якого покладена різна розчинність домішок в твердій і рідкій фазах. У апараті утворюється піна, що складається з бруднішого рідкого прошарку і внутрі-

шньої і зовнішньої чистіших квазікристалічних "стінок" цієї ж речовини. Збираючи рідкий прошарок в один потік, а квазікристалічне — в інший, який багатократно очищається на тарілках, що розташовані нижче, з колони виводять два потоки, які відрізняються за чистотою один від одного в 20 разів.

На базі перерахованих положень та результатів досліджень і були розроблені технологія та обладнання виробництва нітратної кислоти особливої чистоти.

На рис. 5.39 наведена принципова схема установки виробництва нітратної кислоти особливої чистоти.

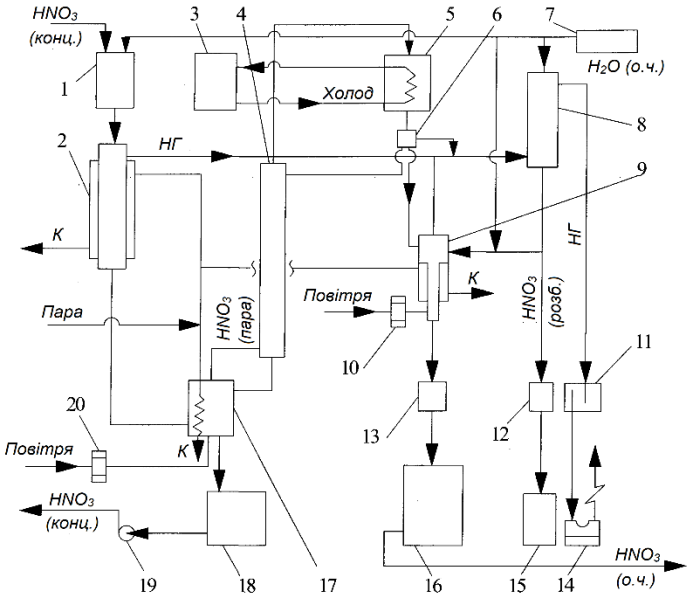


Рис. 5.39. Схема отримання нітратної кислоти особливої чистоти (о. ч.):
1 – напірний бак; *2* – дегазатор; *3* – холодильна установка; *4* – колона псевдоректифікації; *5* – конденсатор; *6* – розподільник; *7* – ємність (напірний бак); *8* – колона абсорбції; *9* – апарат для розведення; *10, 20* – фільтри; *11* – нейтралізатор; *12, 13* – збірники; *14* – вакуум-насос; *15* – відділення хімічної обробки бутлів; *16* – відділення розливу товарної кислоти; *17* – випарник; *18* – бак дренажний; *19* – насос;
НГ – нітрозний газ; *К* – конденсат;
о.ч. – особливої чистоти; *конц.* – концентрована; *розб.* – розбавлена

Концентровану нітратну кислоту з напірного бака **1** піддають термічному дегазуванню в колоні з обігрівом (дегазаторі) **2** та випаровують під вакуумом 26,6 кПа (200 мм рт. ст.) у випарнику **17** за допомогою насиченої водяної пари. Більше половини кислоти, яку подають, дренують в бак **18** і насосом **19** повертають у виробництво концентрованої нітратної кислоти як товарний продукт нижчого ґатунку. Пару нітратної кислоти піддають псевдоректифікації в колоні **4**, яку зрошують кислотою, котру частково повертають із конденсатора **5** через розподільник **6**. Решту конденсату зливають у апарат для розведення **9**, де його розводять до 70%-вої концентрації бідистилятом води або неконцентрованою нітратною кислотою, отриманою при абсорбції в колоні **8** бідистилятом води нітрозних газів із апаратів **2**, **6**, **9** й ін. Надлишок нітратної кислоти направляють через збірник **12** у відділення для хімічної обробки (протравлювання) бутлів **15**, а нітратну кислоту особливої чистоти, звільнену від оксидів нітрогену термічно, або очищеним у фільтрі **10** повітрям подають в збірник **13** та розливають в тару. Нітрозні гази з колони **8** нейтралізують содовим розчином в апараті **11**, а інертні гази вакуум-насосом **14** подають в колектор вихлопних газів або викидають в атмосферу. Для стабілізації режиму конденсації використовують холодильну установку **3**.

Щоб зберегти чистоту внутрішніх поверхонь апаратури при зупинках агрегатів передбачена подача в систему через випарник **17** очищеного на фільтрі **20** повітря.

Воду особливої чистоти отримують за аналогічною схемою і збирають в ємності **7**, звідки вона поступає на зрошування колони **8**, в апарат для розведення **9**, в напірний бак **1** для розведення КНК до оптимальної концентрації, в лабораторію і для миття тари. По викладеній вище схемі діють агрегати з двократною й однократною перегонкою, де застосовується стабілізована сировина, що отримується в цеху прямого синтезу. Стабілізацію сировини — КНК здійснюють її насиченням озоно-кисневою сумішшю, що гальмує розпад HNO_3.

Схема установки, в якій передбачається отримання продукції надвисокої чистоти (нітратної кислоти вищих марок чистоти), зображена на рис. 5.40.

У таких установках повинні максимально виключатися застосування різноманітних матеріалів і речовин (води, холодагентів і ін.), які є джерелами постачання домішок у продукти.

Стабілізовану сировину з напірного бака **1** направляють в конденсатор **2**, де вона піддається дегазації при нагріванні за рахунок конденсації пари, яка поступає з псевдоректифікатора 2-го ступеня (колони) **5**. Потім сировину зливають у випарник **3**, який обігрівають насиченою водяною парою особливої чистоти з колони **8** — ректифікатора пари. Остання частково конденсується в змійовиках випарника **3**. Більше половини від кислоти, яку по-

дають, зливають в апарат для розведення **9**, а з нього як товарну реактивну кислоту спрямовують у відділення розливу. Пару, очищену в колоні псевдоректифікації 1-го ступеня **4** конденсують у змійовиках випарника-конденсатора **6**; конденсат через гідрозатвор **7** заповнює міжзмійовиковий простір апарату **6** і випаровується. Пару піддають псевдоректифікації в колоні **5**, після чого її конденсують у змійовиках конденсатора **2** і спрямовують до апарату для розведення **10**, з якого після розведення особливо чистою водою як готовий продукт відправляють на розлив.

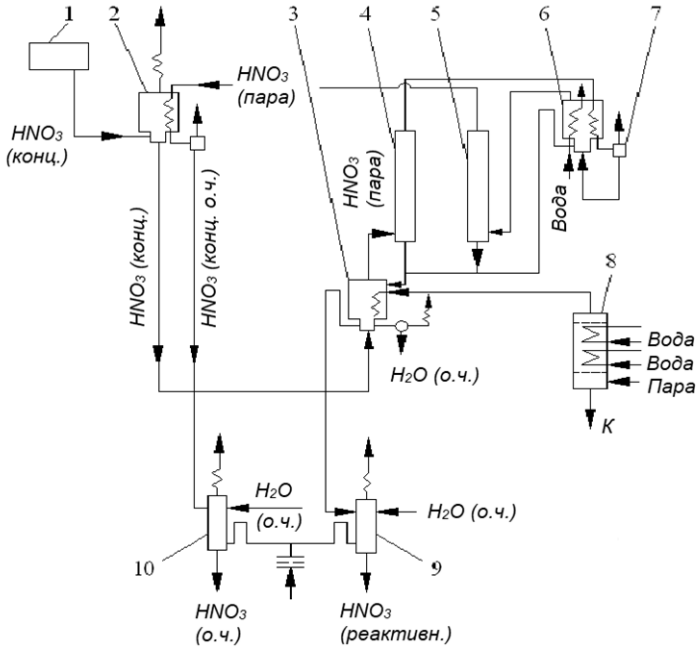


Рис. 5.40. Схема виробництва нітратної кислоти особливої і вищих марок чистоти: *1* – напірний бак; *2, 6* – конденсатори; *3* – випарник; *4, 5* – колони насадково-тарілчасті; *7* – гідрозатвор; *8* – ректифікатор пари; *9, 10* – апарати для розведення; *о.ч.* – особливої чистоти; *конц.* – концентрована; *реактивн.* – реактивна; *к* – конденсат

Характеристики деяких основних апаратів виробництва нітратної кислоти особливої чистоти наведені далі.

Випарник призначений для випаровування КНК. Виготовлений з непрозорого кварцу. Циліндричний вертикальний апарат змійовикового типу

діаметром 430 мм, висотою 900 мм. Трубками змійовика (25×2 мм) проходить гріюча насичена водяна пара.

Колона насадково-тарільчаста — діаметр 140 мм, висота 2000 мм з непрозорого кварцу. Насадка — кварцові кільця Рашига.

Конденсатор — вертикальний циліндричний апарат з непрозорого кварцу, діаметр 380 мм, висота 900 мм. Всередині два змійовики з кварцових труб 25×2 мм.

Апарат для розведення — вертикальний циліндричний апарат з прозорого кварцу, діаметр внутрішньої труби 70 мм, зовнішньої — 140 мм, висота 900 мм.

Холодильник готового продукту зануреного типу, корпус з легованої сталі, з трьома змійовиками з кварцових труб 25×2 мм, поверхня теплообміну 0,42 м^2.

Збірник готового продукту — вертикальна циліндрична ємність з непрозорого кварцу, діаметр 380 мм, висота 900 мм, місткість 80 дм^3.

Нижче наведені значення витрат основних видів сировини — матеріалів та енергоресурсів на 1т (в натурі) особливо чистої нітратної кислоти (ОСЧ18-4 та ОСЧ 27-4 за стандартом (*ГОСТ* 11125-84, 2006)):

Нітратна кислота концентрована (100% HNO_3), т	2,47
Пара насичена, т	2,9
Вода охолоджуюча, м^3	143
Електроенергія, МДж	635,4
Хлористий кальцій, т	0,041
Сода кальцинована, т	0,0134
Конденсат на миття, м^3	7,9
Повернення нітратної кислоти (100% HNO_3), т	1,74

Контроль виробництва нітратної кислоти особливої чистоти здійснюється за допомогою традиційних контрольно-вимірювальних приладів, а також спеціально розробленим приладом (*Справочник азотчика,* 1987), який встановлюють в кварцовій апаратурі. За його допомогою заміряють одночасно температуру, витрату, густину, тиск, омічний опір; можна також відбирати пробу на аналіз в спеціальну ємність.

Для проведення більшості методів аналізу передбачається попереднє концентрування препарату зі ступенем збагачення два-три порядки. Для цієї мети розроблені оригінальна апаратура, прилади, пристрої, маніпуляційні пристосування. Чутливість методів аналізу більшості елементів досягає $10^{-9} \div 10^{-10}$ % мас., хлору — до 10^{-7} %, сірки — до 10^{-6} %, прожареного при 600°С залишку речовин нелетких — до 10^{-5} %.

Для проведення аналізів в стерильних умовах, як це передбачається сучасними вимогами у виробництві особливо чистих речовин (*Дьяков, Лукичев & Тимофеев*, 1986), (*Хаякава*, 1990), розроблені лабораторії і методи централізованого відбору проб з тонким очищенням повітря від хімічних і механічних домішок, що забезпечують вміст окремих домішок 10^{-14} г/см^3 і менше.

Для промислового втілення розроблених процесів, автоматизації виробництва та зменшення енерговитрат проведені дослідження по підбору сировини, методам його переробки і апаратурному оформленню, що забезпечило створення і освоєння оригінальних транспортабельних конструкцій крихкого тепло- і масообмінного устаткування, приладів, арматури і інших пристроїв з кварцового скла і політетрафторетилену (фторопласту-4) (*СССР Патент* № 453162, 1974), (*СССР Патент* № 438427, 1974), (*Справочник азотчика*, 1987), (*Сараджев, Вячеславов, Алексеенко & др*., 1988), (*Сараджев, Кузина, Седова & др*., 1988).

Збереження якості нітратної кислоти особливої чистоти на період, що обчислюється, за умовами експорту, чотирма місяцями, представляє значні труднощі, оскільки за цей період в продукт при його зіткненні з поверхнею споживчої тари потрапляють домішки, що часто перевищують регламентований рівень. Для запобігання цього розроблені спеціальні методи обробки внутрішньої поверхні тари, виготовленої з силікатного і кварцового скла.

Для максимального запобігання потрапляння домішок із зовнішнього середовища через нещільності, а також для перевезення такої кислоти в райони з різними кліматичними умовами, розроблені і освоєні в промисловості різні види споживчої тари (скляні бутелі, фторопластові контейнери та ін. різної місткості) (*Сараджев, Кузина, Седова & др*., 1988) зі спеціальними "дихаючими" замковими пристроями двосторонньої дії, в яких внутрішній тиск на стінки тари врівноважується із зовнішнім. Ці пристрої забезпечують також тонке очищення вхідного ззовні повітря, знешкодження пари нітратної кислоти, оксидів нітрогену та інших газів, що виходять із тари, та тривале збереження якості продукції за будь-яких кліматичних умов.

Маніпуляції з нітратною кислотою вищих марок чистоти повинні проводитися в умовах, що виключають зіткнення її із зовнішнім середовищем. Для цієї мети в ДІАП розроблені п'ятипозиційні бюретки для фінішного обполіскування внутрішньої її поверхні, заповнення її продуктом і витягання продукту із споживчої тари (*Справочник азотчика*, 1987) із забезпеченням необхідної для цих операцій стерильності. Також розроблені процеси одночасного отримання нітратної кислоти реактивної та особливої чистоти.

В даний час нітратну кислоту особливої чистоти випускають відповідно до (*ГОСТ* 11125-84, 2006) три марки — ос. ч. 18-4, ос. ч. 27-4 і ос. ч. 27-5. У вимогах указуються нормативи точності для 21 елементу. Реактивну кис-

лоту випускають відповідно до (*ГОСТ* 4461-77, 2006) та (*ТУ* У 24.1-33270581-028:2008, 2008).

Досягнута продуктивність агрегатів по виробництву нітратної кислоти особливої чистоти становить в даний час декілька сотень тонн на рік. Вона є самим багатотоннажним і важливим продуктом серед речовин особливої чистоти. Досягнутий рівень дослідницьких і проектних робіт та створена на їх основі промислова база забезпечують продаж ліцензій, постачання устаткування, тари, комплексних виробництв нітратної кислоти і води особливої чистоти, а також експорт готової продукції.

5.15. Технологічна схема отримання N_2O та нітратної кислоти з молекулярного N_2

Суттєвими недоліками промислового виробництва неконцентрованої нітратної кислоти є використання як сировини аміаку, отримуваного з природного газу, і коштовного платинового каталізатора.

Відомий термічний метод зв'язуванням молекулярного азоту (дуговий) не є конкурентоспроможним, оскільки потребує високих температур ~3500 К і більше при низькій концентрації отримуваного продукту — 4% об. NO. Отже, метою удосконалення термічного способу є пошук шляхів зниження температури ендотермічного процесу синтезу NO при одночасному збільшенні його виходу і концентрації до 10–12% й більше.

Пропонується отримувати нітратну кислоту зв'язуванням молекулярного азоту через утворення оксиду динітрогену. Для запобігання накопичення домішок у технологічному циклі використовується азот, отриманий ректифікацією рідкого повітря.

Облаштування стадії абсорбції нітрозних газів не відрізняється від промислового виробництва нітратної кислоти за методом Оствальда. Але в термічному способі викидні гази після колони абсорбції можна повертати в цикл окиснення азоту, що є суттєвою перевагою перед аміачним методом.

Зниження температури нижче 1800 К ендотермічного синтезу доцільно не тільки з точки зору скорочення енерговитрат, а і для підвищення виходу NO через гальмування реакції його дисоціації. Це можливо здійснити, якщо синтез NO провести не за один реакційний щабель ($T \approx 3500$ К для розриву зв'язку N≡N)

$$N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO + 180{,}6 \text{ кДж}, \qquad (5.17)$$

а за два реакційних щабля з послідовним ослабленням зв'язку N≡N при $T \leq 1800$К, а потім його руйнування:

$$N_2 + O_2 \leftrightarrow N_2O + O, \quad (5.18)$$

$$N_2O + O \leftrightarrow 2NO. \quad (5.19)$$

Для перебігу першого реакційного щабля необхідна дисоціація молекулярного кисню при температурі до 1800 К (до якої NO майже не розкладається), що робить процес повільним і практично неможливим. На другому щаблі також потрібен атомарний оксиген, адже кисень оксид динітрогену не окиснює. Тому як джерело атомарного оксигену пропонується використовувати оксид нітрогену (IV), який починає дисоціювати при температурі 413 К і до 873 К дисоційований на NO та O_2 повністю.

Ймовірні механізми за температури 1133 К такі:

перший щабель

$$NO_2 \leftrightarrow NO + O, \quad (5.20)$$

$$O + N_2 \leftrightarrow N_2O, \quad (5.21)$$

$$O + NO_2 \leftrightarrow NO + O_2. \quad (5.22)$$

другий щабель

$$NO_2 \leftrightarrow NO + O, \quad (5.23)$$

$$O + N_2O \leftrightarrow 2NO, \quad (5.24)$$

$$O + N_2O \leftrightarrow N_2 + O_2, \quad (5.25)$$

$$O + NO_2 \leftrightarrow NO + O_2. \quad (5.26)$$

Сумарне стехіометричне рівняння набуває вигляду:

$$10NO_2 + 2N_2 \leftrightarrow 12NO + 4O_2 + N_2, \quad (5.27)$$

де у 12 моль NO міститься 2 моль NO, що утворився з N_2, тобто його концентрація на виході з термічної печі становить 11,76%. Перед стадією абсорбції газова суміш охолоджується, під час чого відбувається окиснення оксиду нітрогену (II) до оксиду нітрогену (IV) киснем з цієї ж суміші за реакцією, що йде зі зменшенням об'єму:

$$2NO + O_2 \leftrightarrow 2NO_2, \quad (5.28)$$

тобто після охолодження стехіометричний склад газової суміші становить $8NO_2 + 4NO + N_2$, а концентрація NO, що утворився з N_2, підвищується до 15,38% об.

Принципова технологічна схема одержання оксиду динітрогену та нітратної кислоти з молекулярного азоту показана на рис. 5.41.

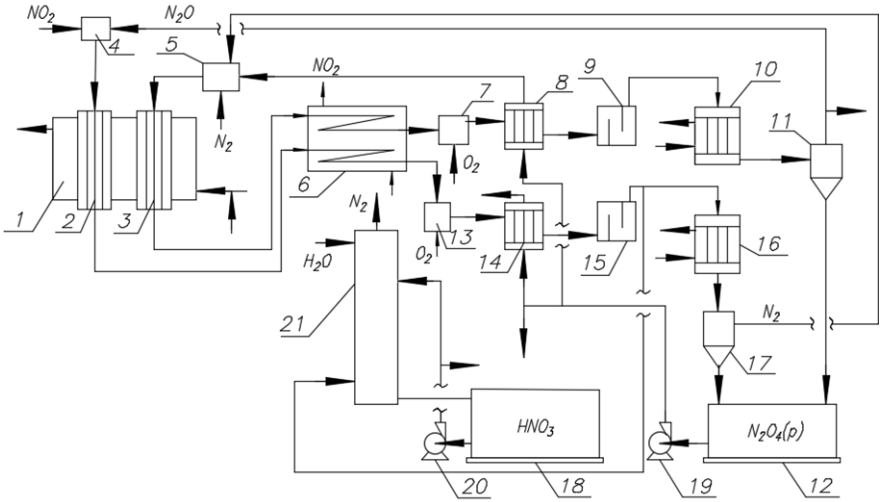


Рис. 5.41. Технологічна схема одержання N_2O та нітратної кислоти з молекулярного N_2:
1 – топка; *2, 3* – реактор; *4, 5, 7, 13* – змішувач; *6* – котел-утилізатор; *8, 14* – теплообмінник; *9, 15* – окиснювальний об'єм; *10, 16* – холодильник-конденсатор; *11, 17* – сепаратор; *12, 18* – збірник; *19, 20* – насос; *21* – абсорбер

Газоподібний азот з цеху розділення повітря подають у змішувач **5**, в який з теплообміннику **8** надходить оксид нітрогену (IV). Зі змішувача **5** гази подають в реактор **3**, розташований в топці **1**. Нітрозні гази з температурою 855–865°С направляють з реактора **3** у котел-утилізатор **6**, де тепло реакції окиснення азоту використовують для отримання пари. З котла-утилізатора **6** нітрозні гази з температурою 300–350°С надходять у змішувач **7**, куди подають технічний кисень з цеху розділення повітря. Потім нітрозні гази вводять у міжтрубний простір теплообмінника **8**, що охолоджується рідким оксидом динітрогену, який за допомогою насосу **19** подається зі збірника **12**. З теплообмінника **8** нітрозні гази з температурою 50–60°С направляють в окиснювальний об'єм **9**, де відбувається окиснення NO до NO_2, в результаті якого температура підвищується до 80–90°С. Потім нітрозні гази направляються у холодильник-конденсатор **10**, що охолоджується розсолом з температурою –10°С. Газорідинна суміш з холодильника-конденсатора **10** з температурою 5–8°С подають в сепаратор **11**, де відокремлюють рідкий оксид динітрогену і спрямовують у збірник **12**. Газова фаза, вміщуюча переважно N_2O, N_2, O_2 та домішки оксидів нітрогену (II) і (IV), з сепаратора **11**

подається на стадію виробництва нітратної кислоти у змішувач **4**. В разі необхідності дана газова суміш може бути перероблена в оксид динітрогену.

Оксид нітрогену (IV) подають у змішувач **4** з теплообмінника **14**. Газову суміш, утворену в змішувачі **4**, спрямовують в реактор **2**, розташований в топці **1**. У результаті взаємодії N_2O з атомарним оксигеном, що утворюється з оксиду нітрогену (IV), отримують NO. Нітрозні гази з температурою 855–860°С з реактора **2** подають в котел-утилізатор **6**, в якому тепло реакції окиснення оксида динітрогену використовують для одержання пари. З котла-утилізатора **6** нітрозні гази з температурою 300–350°С надходять у змішувач **13**, куди подають технічний кисень з цеху розділення повітря. Далі нітрозні гази вводять у між трубний простір теплообмінника **14**, що охолоджується рідким оксидом нітрогену (IV), який подається насосом **19** зі збірника **12**. З теплообмінника **14** нітрозні гази з температурою 50–60°С направляють у окиснювальний об'єм **15**, де відбувається окиснення NO до NO_2, в результаті чого температура підвищується до 80–90°С. Потім нітрозні гази ділять на два потоки, один з яких поступає у холодильник-конденсатор **16**, що охолоджується розсолом з температурою −10°С. Газорідинна суміш з холодильника-конденсатора **16** з температурою 5–8°С подають в сепаратор **17**, де відокремлюють рідкий оксид динітрогену і спрямовують у збірник **12**. Рідкий оксид нітрогену (IV) використовують для одержання N_2O, спрямовуючи насосом **19** через теплообмінник **8** у змішувач **5** і далі в реактор **3**; а також для отримання неконцентрованої нітратної кислоти, спрямовуючи насосом **19** через теплообмінник **14** у змішувач **4** і далі в реактор **2**. Крім того, рідкий оксид нітрогену (IV) може бути використаний у виробництві концентрованої нітратної кислоти методом прямого синтезу.

Другий потік нітроз них газів з окиснювального об'єму **15** подають в нижню частину абсорбера **21**, зрошуваного глибоко знесоленою водою. Для інтенсифікації масообміну проводять циркуляцію в абсорбері **21** водного розчину нітратної кислоти. З нижньої частини абсорбера **21** виводять 55%-ву нітратну кислоту у збірник **18**, звідки насосом **25** подають у верхню частину абсорбера **21**, а також відправляють у сховище.

З верхньої частини абсорбера **21** газ, вміщуючий переважно N_2 та O_2, подають у змішувач **5**, в який поступає азот, вміщуючий кисень та домішки оксидів нітрогену, з сепаратора **17**.

Таким чином, розроблена та запропонована технологічна схема отримання оксиду динітрогену та неконцентрованої нітратної кислоти з молекулярного азоту і показана доцільність застосування в якості джерела атомарного оксигену оксида нітрогену (IV).

5.16. Фотохімічне виробництво нітратної кислоти

Дослідження можливостей щодо застосування фотохімічних реакцій для зв'язування атмосферного азоту до NO, а також скорочення викидів N_2O у виробництвах нітратної та адипінової кислот проводились Кравченко І., Дишловим В., Мілоцьким В. та ін.

Зв'язування молекулярного азоту може здійснюватись фотохімічно в атмосфері за допомогою атомарного оксигену синглетної конфігурації (*Леонтьев, Фомичева, Проскурнина & др*., 2001), (*Chemical Kinetics and Photochemical Data*, 2011):

$$O_2 + h\nu \rightarrow O(^3P) + O(^1D) \quad (5.29)$$

$$N_2 + O(^1D) \rightarrow N_2O \quad (5.30)$$

Оксид динітрогену, який утворюється за реакцією (5.30), може далі окиснюватись до цільового оксиду нітрогену та відновлюватись знову до азоту майже з рівними селективностями (*Kummer*, 1999):

$$N_2O + O(^1D) \rightarrow 2NO \quad (5.31)$$

$$N_2O + O(^1D) \rightarrow N_2 + O_2 \quad (5.32)$$

Джерелом синглетного атому оксигену серед доступних окисників може бути діоксид нітрогену, здатний до двофотонного поглинання з переходом у збуджені стани та утворенням $O(^1D)$ (*Crowley & Carl*, 1997), (*Кравченко*, 2013):

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO_2^*, \quad \lambda = 430–435 \text{ нм} \quad (5.33)$$

$$NO_2^* + h\nu \rightarrow NO + O(^1D), \quad \lambda = 435–449 \text{ нм} \quad (5.34)$$

Вивчення процесів фотоокиснення N_2 та N_2O здійснювалось на лабораторній установці безперервної дії у кварцових реакторах при опроміненні газових сумішей ртутними лампами (діапазон довжин хвиль 365–579 нм). Приріст кількості NO_2, що утворюється від окиснення азоту повітря при опромінюванні, складав до 18%, що значно перевищує відомі досягнення зв'язування азоту різними методами (2–8%) (*Кравченко & Широва*, 2015).

На рис. 5.42 наведено технологічну схему безвідходного фотохімічного виробництва неконцентрованої нітратної кислоти окисненням N_2.

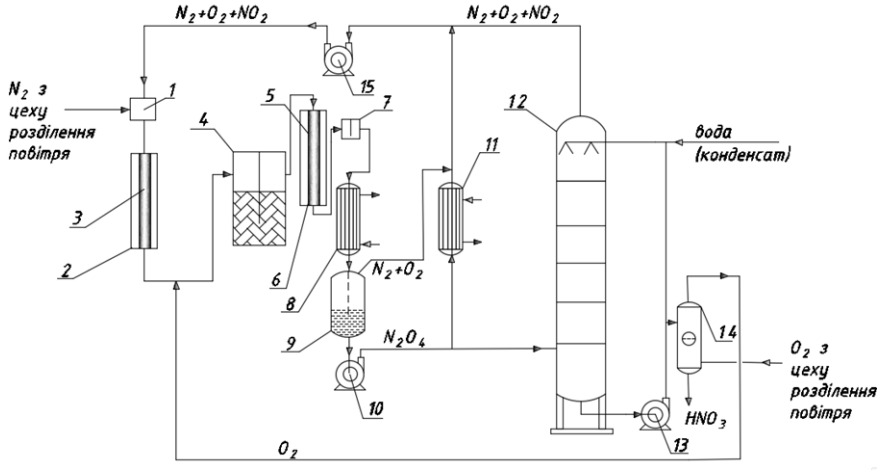


Рис. 5.42. Технологічну схема фотохімічного виробництва неконцентрованої нітратної кислоти окисненням N_2:
1 – змішувач; *2, 6* – реактор; *3, 5* – лампа; *4* – доокиснювач; *7* – окиснювач; *8* – холодильник-конденсатор; *9* – сепаратор; *10, 13* – насос; *11* – теплообмінник; *12* – абсорбційна колона; *14* – продувна колона; *15* – газодувка

Газова суміш $N_2+O_2+NO_2$ в необхідному співвідношенні готується у змішувачі **1**, куди молекулярний азот дозується з цеху розділення повітря, тобто інертні домішки аргону відсутні, що дозволяє нітрозні гази, які не поглинулися при абсорбції, повернути на стадію окиснення N_2, і стадія каталітичної очистки викидних газів виключається. У трубі **2**, що виготовляється з кварцу, реакційна газова суміш опромінюється ртутними лампами **3**, де в результаті фотоокиснення N_2 збудженими частками утворюється NO за послідовністю реакцій (5.33, 5.34, 5.31, 5.32).

На виході з реактора опромінення **2** виходить суміш газів $NO+N_2O+N_2+O_2$. У доокиснювачі **4** оксид нітрогену NO окиснюється у NO_2 киснем, який дозується також з цеху розділення повітря. Далі у кварцовій трубці **6** в результаті опромінення суміші газів $NO_2+N_2O+N_2+O_2$ ртутною лампою **5** проходить окиснення N_2O за реакціями (5.33, 5.35, 5.36):

$$NO_2^* + N_2O \rightarrow 3\ NO, \qquad (5.35)$$

$$NO_2^* + N_2O \rightarrow N_2 + O_2 + NO. \qquad (5.36)$$

Суміш газів $NO+N_2+O_2$ з реактора **6** йде у окиснювач **7** і перетворюється у суміш $NO_2+N_2+O_2$, яка охолоджується у холодильнику-конденсаторі **8**, де NO_2 конденсується у рідкий N_2O_4 та в сепараторі **9** N_2+O_2 відокремлю-

ється від N_2O_4. Гази направляються на циркуляцію в змішувач **1** через газодувку **15**, а рідкий N_2O_4 насосом **10** подається у теплообмінник **11** та в колону абсорбції **12**. У теплообміннику **11** частина рідкого N_2O_4 розкладається до газоподібного NO_2 і далі через газодувку **15** йде на циркуляцію у змішувач **1**. У колоні **12** рідкий N_2O_4 і газоподібний NO_2 реагують з водою і утворюють нітратну кислоту. Для набуття товарного виду нітратна кислота з низу абсорбційної колони **12** подається у колону видування розчинених нітрозних газів **14** за допомогою кисню, що надходить з цеху розділення повітря. Знизу колони **14** нітратна кислота видається споживачеві.

Таким чином, технологія одержання нітратної кислоти відрізняється від існуючої відсутністю стадії окиснення аміаку, але доповнена вузлами змішування NO_2 з повітрям у заданому співвідношенні та фотоокиснення суміші, а також конденсації NO_2 у N_2O_4. Частка сконденсованого N_2O_4 рециркулює на стадію фотоокиснення, а решта направляється на абсорбцію та видування оксидів нітрогену.

Сировиною для такого процесу можуть бути як азот та кисень, очищені від аргону, так і атмосферне повітря (але за наявності системи каталітичної очистки викидних газів).

Розділ 6.

ТЕХНОЛОГІЇ УТИЛІЗАЦІЇ НІТРОЗНИХ ГАЗІВ ТА МЕТАЛОВМІСНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

Аналіз світових обсягів виробництва і утилізації каталізаторів та способів утилізації відпрацьованих каталізаторів і відходів їх виробництва показав, що світовий ринок каталізаторів на сьогодні оцінюється в 15−20 млрд дол., проте в промисловому обігу знаходиться не більше як 35% металів, що входять до складу каталізаторів. Найбільш поширеній в світовій практиці металургійній переробці піддають Fe-, Cr-, Ni-, Cu-, Zn-вмісні каталізатори з отриманням металів або сплавів, які не є традиційною каталізаторною сировиною. Гідрометалургійні технології реалізовані, в основному, для вилучення з відпрацьованих каталізаторів металів платинової групи, W, Mo, Co, Ni та Cu з одержанням сульфатів, хлоридів, карбонатів, гидроксокарбонатів і рідше — нітратів, які можуть бути використані як традиційна каталізаторна сировина.

Одержання з металів традиційної каталізаторної сировини — розчинів нітратів металів, пов'язано з витратами товарної HNO_3. При цьому не менш, як 20% мольн. HNO_3 за рахунок протікання хімічних реакцій перетворюється на, переважно, NO та NO_2, які потребують утилізації. Крім того, більшість технологій каталізаторів нанесеного типу включають стадію термороскладання, яка також супроводжується утворенням нітрозних газів, що відходять. На нейтралізацію зазначених оксидів нітрогену необхідно витратити еквімолярну кількість товарного аміаку. Внаслідок цього, аніонна складова традиційної каталізаторної сировини втрачається повністю, а сумарний ступінь використання сировини в каталізаторних виробництвах не перевищує 65%.

Суміщення процесів утилізації відпрацьованих каталізаторів і нітрозних газів, що відходять, дозволить утримувати в промисловому обігу каталізаторну сировину, що містить і катіонну, і аніонну складові та підвищить екологічну безпеку виробництв каталізаторів.

Наявність суттєвої різниці у фізико-хімічних властивостях і технічних характеристиках відпрацьованих каталізаторів обумовлено не лише розбіжностями складів та технологій приготування, але й умовами експлуатації. Комплексні дані про зміну основних характеристик каталізаторів залежно від умов їх експлуатації відсутні. Концентрація оксидів нітрогену в газах,

що відходять, у тому числі і каталізаторних виробництв, як правило, не перевищує 1–2% об. при ступеню окиснення 70–80%. Процеси і кінетика взаємодії оксидів нітрогену при такій їх низькій концентрації з компонентами відпрацьованих каталізаторів у присутності води з отриманням розчинів нітратів металів, які мають бути основою суміщеного процесу, досліджені недостатньо. Відсутність необхідних даних для розробки суміщених технологій подібного роду з'явилася предметом для широкої дискусії.

В роботах Суворіна О. зі співавторами приведені результати комплексного аналізу складу і фізико-хімічних властивостей проб відпрацьованих каталізаторів основного органічного та неорганічного синтезу нанесеного і змішаного типів, що містять Ni, Pd, Co та Ag. Хімічними і фізико-хімічними методами аналізу встановлено, що основними домішками, які вносяться при експлуатації, є сполуки Na, K, Ca, Fe, S, Cl, P, Si та вуглецеві відкладення. Їх кількість, в порівнянні зі свіжими каталізаторами, зростає від 3 до 40 разів і сягає 11,7% мас. Співвідношення основних компонентів каталізаторів в процесі їх експлуатації не змінюється. Сконцентровані домішки на зовнішній поверхні гранул каталізаторів. Частка домішок знаходиться в хімічно зв'язаному стані з макрокомпонентами каталізатора. Порівнянням даних про зміну фізико-хімічних і технічних характеристик каталізаторів встановлений взаємний вплив щільностей (мг/м^2) забруднення отрутами (m_o) та блокуючими ($m_{бл}$) домішками, а також рекристалізації каталітично активних компонентів (D) на залишкову активність відпрацьованих каталізаторів. Так, повна дезактивація каталізаторів нанесеного типу настає при співвідношеннях щільності забруднення отрутами і блокуючими домішками, описуваних залежностями:

$$\text{алюмонікелєві каталізатори: } m_o = 0{,}092 \cdot (1230 - m_{бл}), \qquad (6.1)$$

$$\text{алюмопаладієві каталізатори: } m_o = 0{,}084 \cdot (169{,}7 - m_{бл}), \qquad (6.2)$$

а каталізаторів СНП — при співвідношеннях щільності забруднення блокуючими домішками ($m_{бл}$) щільності навуглецювання (m_C):

$$m_{бл} = 0{,}698 \cdot (0{,}049 - m_C). \qquad (6.3)$$

Для каталізаторів змішаного типу граничні рівні дезактивації за рахунок отруєння (m_o), блокування ($m_{бл}$) та рекристалізації каталітично активних фаз (D) визначаються співвідношенням:

$$1 = 0{,}2D + 0{,}878m_o + 0{,}272m_{бл}. \qquad (6.4)$$

У відпрацьованих каталізаторах можна очікувати до 0,25–0,34% мас. отруйних домішок, переважно сполук сульфуру та хлору, й до 0,5–11,7% мас. суми блокуючих домішок, переважно сполук феруму, лужних і лужноземельних металів.

Показано, що наявність високої механічної міцності відпрацьованих каталізаторів нанесеного типу ГИАП-8, ГИАП-3-6Н, REFORMEKS-8, К-905, К-87, АПК-2 та СНП, наявність розвиненої пористої структури, характерної для носія, переважний металевий стан каталітично активних компонентів, створюють передумови для розробки технологій не лише отримання каталізаторної сировини, але й реактивації каталізаторів. Каталізатори ГИАП-16, НКМ-1, Н2-90 та інші змішаного (співосадженого) типу, зважаючи на значну втрату механічної міцності можуть бути перероблені тільки в каталізаторну сировину.

Експериментально встановлено, що трикратне водне промивання відпрацьованих каталізаторів ГИАП-8 та ГИАП-3-6Н протягом 20 хв. кожна при 353 К й масовому співвідношенні вода/каталізатор (P/T) = (6÷8) / 1 дозволяє досягти ступенів вилучення домішок (% мас.): $Na^+ + K^+$ — 85; Ca^{2+} — 41; SO_4^{2-} — 20; Cl^- — 15.

Спеціально проведеним експериментом методом диску, що обертається, встановлено, що для усунення зовнішньо-дифузійного опору лінійна швидкість руху газової або рідкої фаз відносно шару гранул каталізатора повинна становити не менш за 240 м/годину. Процеси екстракції традиційно розглядаються в рамках теорії «сфери, що стискається», в досліджуваних умовах екстракція водорозчинних домішок описується рівнянням

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k_0 \cdot e^{-\frac{770}{T}} (1-\alpha)^{2/3} \qquad (6.5)$$

де α — сумарний ступінь екстракції домішок ($Na^+ + K^+ + Ca^{2+} + SO_4^{2-} + Cl^-$);

T — температура активації, К.

Зменшення швидкості екстракції водорозчинних домішок з каталізатора АПК-2 (k_0 = 0,09 хв.$^{-1}$), порівняно з каталізаторів ГИАП-8, ГИАП-3-6Н, К-905 (k_0 = 0,36 хв.$^{-1}$) прямопропорційно зменшенню середнього еквівалентного діаметра пор у каталізатора АПК-2. Збільшення тривалості водного промивання більше 30–40 хв. не доцільно, оскільки приводить за рахунок сил адсорбційної взаємодії до зворотного просочення каталізатора раніше вимитими з нього сполуками Na^+, K^+ і Ca^{2+}.

Установлено, що трикратна водна промивка відпрацьованих каталізаторів дозволяє в 2–3 рази знизити щільність забруднення нанесеними при експлуатації домішками (формули 6.1–6.4), однак без диспергації активних

фаз їх активність залишається в 1,3–2 рази нижча, ніж регламентована по відповідним ТУ, що викликає необхідність подальшої більш глибокої переробки відпрацьованих каталізаторів.

Термодинамічними розрахунками, проведеними відповідно до узагальнених рівнянь, наведених у табл. 6.1, показана висока ймовірність хімічної взаємодії NO і NO_2, а також HNO_3 з компонентами відпрацьованих каталізаторів, що приводять до утворення розчинів нітратів металів. Термодинамічна ймовірність утворення відновлених форм нітрогену, обумовлених дією металу й S^{2-} як відновлювачів HNO_3, зменшується в ряду N_2, N_2O, NH_4NO_3, NO, NO_2. При вилученні металів з каталізаторів НКМ-1, ГИАП-3-6Н і подібних, крім Ni^{2+}, можна очікувати переходу в розчин Al^{3+}, а при вилученні із НКМ-4А або ГИАП-16 ще й Ca^{2+}, який входить до складу цементуючої добавки — талюму.

Таблиця 6.1.

Хімічні реакції в системі «компоненти відпрацьованих каталізаторів–вода–оксиди нітрогену» (*n* – валентність металу)

№	Хімічна реакція	ΔG^0_{298}, *кДж*/моль
(6.6)	$NO_2 + 0{,}5H_2O = 0{,}5HNO_3 + 0{,}5HNO_2$	49,0
(6.7)	$NO_2 + 0{,}33H_2O = 0{,}66HNO_3 + 0{,}33NO$	8,7
(6.8)	$NO + 0{,}75O_2 + 0{,}5H_2O = HNO_3$	18,6
(6.9)	$1 / nMe + NO + O_2 = 1 / nMe(NO_3)_n$	123,4–
(6.10)	$1 / nMe + NO_2 + 0{,}5O_2 = 1 / nMe(NO_3)_2$	221,9
(6.11)	$0{,}33 / nMe + NO = 0{,}33N_2 + 0{,}33 / nMe(NO_3)_n$	57,8–
(6.12)	$0{,}66 / nMe + NO_2 = 0{,}17N_2 + 0{,}66 / nMe(NO_3)_n$	141,7
(6.13)	$0{,}83 / nMe + HNO_3 = 0{,}084N_2 + 0{,}83 / nMe(NO_3)_n + 0{,}5H_2O$	
(6.14)	$0{,}8 / nMe + HNO_3 = 0{,}1N_2O + 0{,}8 / nMe(NO_3)_n + 0{,}5H_2O$	74,9–
(6.15)	$0{,}8 / nMe + HNO_3 = 0{,}1NH_4NO_3 + 0{,}8 / nMe(NO_3)_n + 0{,}3H_2O$	118,8
(6.16)	$0{,}75 / nMe + HNO_3 = 0{,}25NO + 0{,}75 / nMe(NO_3)_n + 0{,}5H_2O$	
(6.17)	$0{,}5 / nMe + HNO_3 = 0{,}5NO_2 + 0{,}5 / nMe(NO_3)_n + 0{,}5H_2O$	
(6.18)	$1 / 2nMe_2O_n + NO + 0{,}75O_2 = 1 / nMe(NO_3)_2$	62,1–
(6.19)	$1 / 2nMe_2O_n + NO_2 + 0{,}25O_2 = 1 / nMe(NO_3)_2$	116,1
(6.20)	$1 / 2nMe_2O_n + HNO_3 = 1 / nMe(NO_3)_2 + 0{,}5H_2O$	48,5– 67,2
(6.21)	$1 / 4nMe_2S_n + NO_2 = NO + 1 / 4nMe_2(SO_4)_n$	152,2–
(6.22)	$1 / 2nMe_2S_n + NO + 0{,}75O_2 + H_2O = 0{,}5NH_4NO_3 + 1 / 2nMe_2(SO_4)_n$	424,1
(6.23)	$1 / 2nMe_2S_n + NO_2 = 0{,}5N_2 + 1 / 2nMe_2(SO_4)_n$	
(6.24)	$1{,}25 / 2nMe_2S_n + HNO_3 = 0{,}5N_2 + 1{,}25 / 2nMe_2(SO_4)_n + 0{,}5H_2O$	34,1–
(6.25)	$1 / 2nMe_2S_n + HNO_3 = 0{,}5N_2O + 1 / 2nMe_2(SO_4)_n + 0{,}5H_2O$	403,1
(6.26)	$1{,}125 / 2nMe_2S_n + HNO_3 = 0{,}25NH_4NO_3 + 0{,}25N_2 + 1{,}125 / 2nMe_2(SO_4)_n$	

Проведеними розрахунками встановлено, що термодинамічна ймовірність реакцій компонентів каталізаторів з оксидами нітрогену та з HNO_3 в 1,8–3,3 рази більша, ніж реакцій утворення HNO_3, що дозволяє здійснювати суміщений хемосорбційно-екстракційний процес без накопичення значної кількості нітратної кислоти.

У розглянутих системах, термодинамічна ймовірність реакцій утворення нітратів металів убуває в ряду: Метал → Гідроксид металу → Карбонат металу → Оксид металу.

Показано, що в промислових умовах (T = 298–373 К, P = 0,1–0,5 МПа, $C_{NOx}^{вих}$ = 0,01–2% об.) відсутні термодинамічні обмеження проведенню суміщеного процесу хемосорбції NO, NO_2 і екстракції металів у виді нітратів з відпрацьованих каталізаторів у водний розчин.

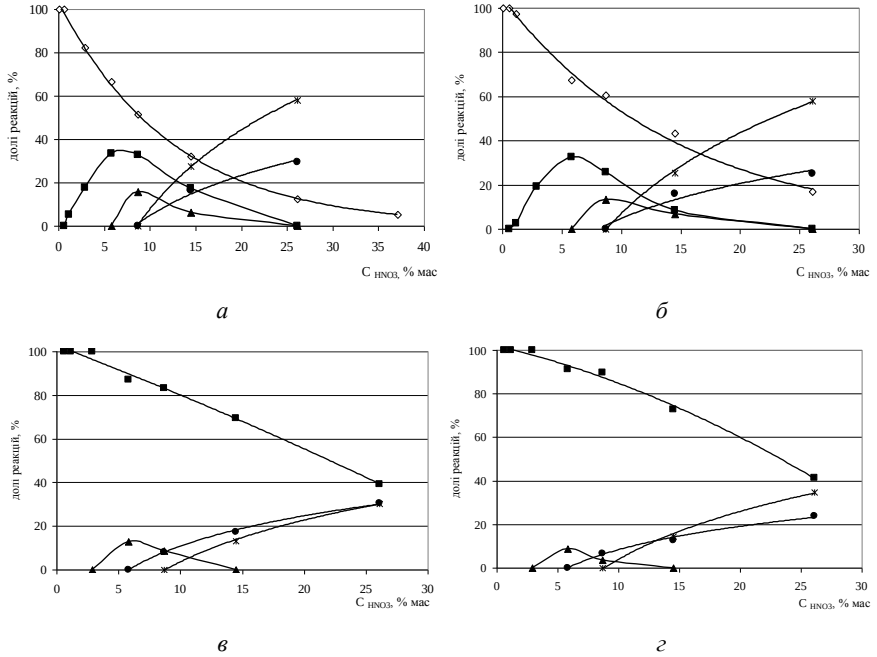


Рис. 6.1. Залежність часток реакцій утворення побічних продуктів взаємодії металів з HNO_3 від її концентрації:
а – Ni, *б* – Co, *в* – Ag, *г* – Pd.
Побічні продукти: ◊ – NH_4NO_3; ■ – N_2; ▲ – N_2O; ● – NO; * – NO_2

Виявлений вплив концентрації HNO_3 на швидкість і механізм реакцій взаємодії з металами Ni, Co, Pd та Ag. Показано (рис. 6.1), що в інтервалі

C_{HNO3} = 0,06–1,2% мас., характерному для суміщеного хемосорбційно-екстракційного процесу втрати вихідного зв'язаного азоту (у вигляді N_2 і N_2O) становлять 18–35%; зменшення частки NH^{4+} в розчині $Ni(NO_3)_2$ і $Co(NO_3)_2$ спостерігається при C_{HNO3} > 0,6% мас., а утворення N_2O можливо при C_{HNO3} = 6–15% мас. Взаємодія Ag і Pd з HNO_3 не супроводжується утворенням NH_4NO_3; при C_{HNO3} > 15% мас. взаємодія металів з HNO_3 супроводжується переважним утворенням NO і NO_2, як продуктів її відновлення, і тому в цій області не можна очікувати високого ступеня хемосорбції NO_x в суміщеному хемосорбційно-екстракційному процесі. Інтервал C_{HNO3} = 0,1–10% мас. в суміщеному хемосорбційно-екстракційному процесі слід вважати оптимальним з погляду уловлювання оксидів нітрогену, що містяться у відхідних газах.

Встановлено, що швидкість розчинення металів в HNO_3 описується кінетичним рівнянням, яке враховує зменшення поверхні за принципом «сфери, що стискається» з константами швидкостей, які зменшуються в ряду металів Ni → Co → Ag → Pd = 1,07 → 1,05 → 0,44м→ 0,103 год$^{-1}$. Швидкість процесу має перший порядок по концентрації HNO_3.

На підставі нової отриманої інформації, з використанням відомої методики розрахунку рівноважного складу газу при абсорбції, запропонованої Атрощенком В.І. із співробітниками, та теорії стаціонарних реакцій Тьомкіна–Хоріуті, розроблена методика розрахунку рівноважного складу газу в суміщеному хемосорбційно-екстракційному процесі, яка враховує не тільки концентрацію утворюваної HNO_3, а й швидкість її витрачання на екстракцію металів. Показано, що рівноважний склад газу можна розрахувати з рівняння

$$P_{NO_2} + 3 \cdot K_1 \cdot P_{NO_2}^3 + \frac{2 \cdot P_{NO_2}^2}{K_3} + S = b + 3 \cdot a + 2 \cdot c\,, \qquad (6.27)$$

де *a*, *b* та *c* — відповідно, парціальний тиск парів NO, NO_2 та N_2O_4 до поглинання;

P_{NO2} — рівноважний тиск NO_2;

K_1 — відома константа рівноваги реакції

$$NO_2 + 0{,}33H_2O \leftrightarrow 0{,}66HNO_3 + 0{,}33NO;$$

K_3 — відома константа рівноваги реакції $2NO_2 \leftrightarrow N_2O_4$.

S — відносна швидкість витрачання HNO_3 на екстракцію металів з каталізаторів. Розраховується за запропонованою формулою

$$S = 22{,}4 \cdot P \cdot \frac{W_{Me}}{V_г} \cdot (1 + 0{,}5 \cdot \eta_{NH_4NO_3} + 0{,}5 \cdot \eta_{N_2} + 0{,}5 \cdot \eta_{N_2O})\,, \qquad (6.28)$$

де W_{Me} — швидкість розчинення металів, кмоль/год;

$V_г$ — швидкість витрачання газової фази, що містить оксиди нітрогену, нм^3/год;

$\eta_{NH_4NO_3}$, η_{N_2}, η_{N_2O} — частки реакцій, що приводять до утворення побічних продуктів, відповідно NH_4NO_3, N_2 та N_2O в загальному процесі взаємодії металів з HNO_3.

В досліджуваних умовах вираз (6.28) для металів Ni, Co, Ag та Pd з урахуванням експериментальних даних, представлених на рис. 6.1, має вигляд:

$$S_{Ni} = 22{,}4 \cdot \frac{P}{V_г} \cdot k_{Ni} \cdot \frac{1}{r_0} \cdot C_{HNO_3}^{1{,}1} \cdot (1-\alpha_{Ni})^{2/3} \cdot 2 \cdot C_{Ni}^{поч} \times$$
$$\times (1 + 0{,}5 \cdot (1{,}05 \cdot C_{HNO_3}^{0{,}015} \cdot e^{-8{,}05 \cdot C_{HNO_3}} + 1{,}19 \cdot C_{HNO_3}^{0{,}028} \cdot e^{-1{,}92 \cdot C_{HNO_3}} +$$
$$+ 1{,}63 \cdot C_{HNO_3}^{0{,}064} \cdot e^{-4{,}94 \cdot C_{HNO_3}} - 1{,}14 \cdot C_{HNO_3}^{0{,}021} \cdot e^{-7{,}67 \cdot C_{HNO_3}} - 1)), \quad (6.29)$$

$$S_{Co} = 22{,}4 \cdot \frac{P}{V_г} \cdot k_{Co} \cdot \frac{1}{r_0} \cdot C_{HNO_3}^{1{,}1} \cdot (1-\alpha_{Co})^{2/3} \cdot 2 \cdot C_{Co}^{поч} \times$$
$$\times (1 + 0{,}5 \cdot (1{,}16 \cdot C_{HNO_3}^{0{,}018} \cdot e^{-6{,}72 \cdot C_{HNO_3}} + 1{,}14 \cdot C_{HNO_3}^{0{,}018} \cdot e^{-1{,}57 \cdot C_{HNO_3}} +$$
$$+ 1{,}71 \cdot C_{HNO_3}^{0{,}086} \cdot e^{-4{,}97 \cdot C_{HNO_3}} - 1{,}08 \cdot C_{HNO_3}^{0{,}012} \cdot e^{-6{,}71 \cdot C_{HNO_3}} - 1)), \quad (6.30)$$

$$S_{Ag} = 22{,}4 \cdot \frac{P}{V_г} \cdot k_{Ag} \cdot \frac{1}{r_0} \cdot C_{HNO_3}^{1{,}13} \cdot (1-\alpha_{Ag})^{2/3} \cdot 1 \cdot C_{Ag}^{поч} \times$$
$$\times (1 + 0{,}5 \cdot (1{,}11 \cdot C_{HNO_3}^{0{,}014} \cdot e^{-1{,}73 \cdot C_{HNO_3}} + 1{,}24 \cdot C_{HNO_3}^{0{,}034} \cdot e^{-2{,}05 \cdot C_{HNO_3}} - 1)), \quad (6.31)$$

$$S_{Pd} = 22{,}4 \cdot \frac{P}{V_г} \cdot k_{Pd} \cdot \frac{1}{r_0} \cdot C_{HNO_3}^{1{,}11} \cdot (1-\alpha_{Pd})^{2/3} \cdot 2 \cdot C_{Pd}^{поч} \cdot \times$$
$$\times (1 + 0{,}5 \cdot (1{,}08 \cdot C_{HNO_3}^{0{,}011} \cdot e^{-1{,}73 \cdot C_{HNO_3}} + 1{,}31 \cdot C_{HNO_3}^{0{,}038} \cdot e^{-2{,}05 \cdot C_{HNO_3}} - 1)), \quad (6.32)$$

де k_{Me} — константа швидкості екстракції металів:

$k_{Ni} = 1{,}76 \cdot 10^{-4}$, $k_{Co} = 1{,}65 \cdot 10^{-4}$, $k_{Ag} = 1{,}54 \cdot 10^{-4}$, $k_{Pd} = 1{,}13 \cdot 10^{-4}$ м/сек;

$C_{Me}^{поч}$ — початкова кількість металу, що екстрагується, кмоль;

C_{HNO3} — концентрація нітратної кислоти, масова доля;

r_0 — середній еквівалентний початковий радіус частинок металів, що розчиняються, $r_0 = (5–8)\cdot10^{-6}$ м.

Характерні графічні залежності, що відображають зміну ступеня екстракції металів і хемосорбції оксидів нітрогену від часу та залежність ступеня хемосорбції оксидів нітрогену від концентрації HNO_3, яка накопичується в системі, на прикладі систем з механічно маломіцними здрібненими каталізаторами співосадженого (змішаного) типів та, для порівняння з процесом хемосорбції при відсутності екстракції, у системах з інертною насадкою при $T = 298$ К й $P = 0{,}1$ МПа представлені на рис. 6.2 та 6.3 (витрата газу $V_г = 250$ м^3/(м^3·год)), а з механічно високоміцними каталізаторами нанесеного типу на прикладі каталізатора АПК-2 приведена на рис. 6.4 та 6.5 ($V_г = 48–55$ м^3/(м^2·год) — у перерахунку на порожній перетин хемосорбера-екстрактора). Ступінь окиснення нітрозного газу при проведенні лабораторних досліджень становив 75–85%.

Проведеними дослідженнями встановлено, що раціональними умовами проведення суміщеного хемосорбційно-екстракційного процесу в системах з механічно високо- і маломіцними здрібненими відпрацьованими Ni-, Pd-, Ag- і Co-вмісними каталізаторами є $T = 283–303$ К, $C_{NOx}^{вих} = 0{,}01 \div 3$ % об., $C_{HNO3} \le 1$ моль/л, масове співвідношення абсорбент / каталізатор (P/T) = 1/1÷8/1. Зниження температури до 275 К за всіх інших рівних умов приводить до збільшення ступеня хемосорбції оксидів нітрогену на 10–12%, але знижує швидкість екстракції металів з каталізаторів в 1,3–1,4 рази за рахунок збільшення в'язкості абсорбенту.

Підвищення температури більше за 303 К викликає зниження ступеня хемосорбції оксидів нітрогену і, як наслідок, зниження швидкості екстракції металів з каталізаторів. Збільшення витрати газової фази понад 270 м^3/м^3·год, у системах з подрібненими механічно маломіцними каталізаторами, приводить до зниження ступеня хемосорбції оксидів нітрогену внаслідок каналірування газового потоку в суспензіях та різкому зниженню поверхні розділу фаз рідина – газ.

Масове співвідношення P/T визначається вмістом компонента у каталізаторі, що вилучається. При $P/T < 3/1$ у системах з механічно маломіцними каталізаторами, що містять більше за 20% мас. компонента, що вилучається, і при $P/T < 1/1$ у системах з механічно високоміцними каталізаторами, що містять не більше за 7% мас. компонента, що вилучається, знижується ступінь екстракції металів з каталізаторів за рахунок утворення розчинів нітратів металів на рівні 300–350 г/л і зниження рушійної сили процесу, а при $P/T > 8/1$ приводить до одержання розчинів з низькою концентрацією нітратів металів, використання яких у виробництвах каталізаторів обмежено.

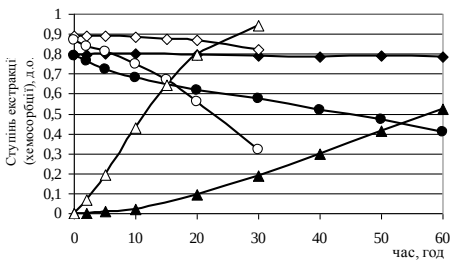


Рис. 6.2. Динаміка зміни ступеня екстракції Ni^{2+} і хемосорбції NO_x в системі з каталізатором НКМ-1

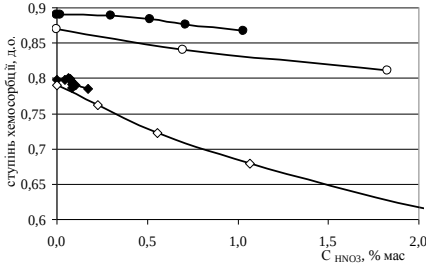


Рис. 6.3. Залежність α_{NOx} від концентрації HNO_3 при різних $C_{NOx}^{поч}$ в системі з каталізатором НКМ-1 і на інертній насадці

Δ і ▲ – Ni^{2+} відповідно при $C_{NOx}^{поч}$ = 0,9 і 0,3% об.;
♦ і ● – NO_x при екстракції відповідно для $C_{Nox}^{поч}$ = 0,9 і 0,3% об.;
◊ і ○ – NO_x на інертній насадці для $C_{Nox}^{поч}$ = 0,9 і 0,3% об.

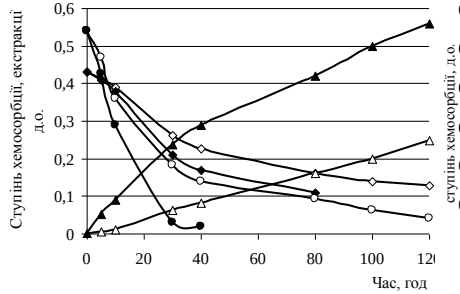


Рис. 6.4. Динаміка зміни ступеня екстракції Pd^{2+} и хемосорбції NO_x

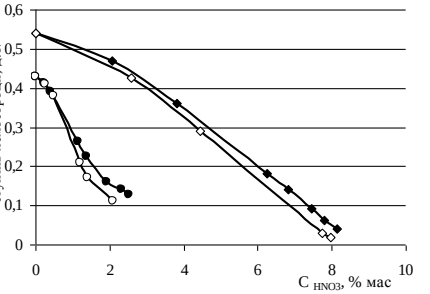


Рис. 6.5. Залежність α NO_x від концентрації HNO_3 при різних $C_{NO_x}^{вх}$ в системі з каталізатором АПК-2 і на інертній насадці

Δ і ▲ – Pd^{2+} відповідно при $C_{NO}^{поч}$ = 0,1 і 0,9% об.;
♦ і ● – NO_x при екстракції відповідно для $C_{NOx}^{поч}$ = 0,1 і 0,9% об.;
◊ і ○ – NO_x на інертній насадці для $C_{NOx}^{поч}$ = 0,1 і 0,9% об.

Випробуваннями укрупненої лабораторної установки, з можливістю одноразового завантаження каталізатора 40 кг, визначені кількісні гідродинамічні показники процесу в умовах протиточного контактування газу й рідини зі стаціонарним шаром каталізатора в умовах суміщеного хемосорбційно-екстракційного процесу в системах з механічно високоміцними відпрацьованими каталізаторами. Установлений взаємозв'язок граничного пи-

томого зрошування насадки абсорбентом V_p, м^3/(м^2·год), і граничного питомого навантаження по газовій фазі $V_г$, м^3/(м^2·год), при щільності абсорбенту ρ_p = 1–1,32 г/см^3, які не приводять до захлинання хемосорбера-екстрактора

$$V_p = \frac{\rho_p}{\rho_г} \cdot \left(\ln\left(\frac{V_p}{V_г}\right)^{0,013} + 0,12 \right) - 32,26 . \qquad (6.33)$$

В раціональних умовах швидкості екстракції металів з відпрацьованих каталізаторів описуються рівняннями, наведеними в табл. 6.2.

Встановлено, що перехід від режиму барботування газу через шар затопленого абсорбентом алюмонікелєвого каталізатора до режиму барботування газу через шар каталізатора, зрошуваного абсорбентом, що рециркулює, дозволяє збільшити навантаження на хемосорбер-екстрактор по газовій фазі в 20 разів і знизити гідравлічний опір в 2 рази.

Математична обробка отриманих експериментальних даних дозволила встановити, що швидкість процесу хемосорбції оксидів нітрогену описується рівнянням масопередачі:

$$W_{NO_2} = k \cdot (C^0_{NO_2} - C^*_{NO_2}) , \qquad (6.45)$$

де $k = k^* \cdot (1/\eta \cdot C^*_{HNO_3} - C_{HNO_3})$, значення k^*, що обчислене за експериментальними даними становить 2,52·10^{-6} кмоль/(м^2·сек) і не залежить від типу каталізатору (насадки);

$C^0_{NO_2}$ та $C^*_{NO_2}$ — відповідно початкова та рівноважна концентрація NO_2, що розраховується за формулою (6.27) при S = 0 — для інертної насадки та $S \geq 0$ — з урахуванням відносної швидкості витрачання HNO_3 на екстракцію металів з відпрацьованих каталізаторів, що розраховується за формулою (6.28), об. доля;

η — ступінь недосягнення рівноваги, долі од., в умовах експериментів, в середньому, становив 0,42;

$C^*_{HNO_3}$ та C_{HNO_3} — відповідно рівноважна, що розраховується за формулою (6.27) та фактична концентрація нітратної кислоти, мас. доля.

Таблиця 6.2

Рівняння швидкості екстракції металів з відпрацьованих каталізаторів

Каталізатор, раціональні умови	Кінетичні рівняння екстракції метала, кмоль/сек (k=[м/сек]); C_{NOx}=[об'ємна доля]; C_{HNO3}=[масова доля]; $C_{Me}^{поч}$=[кмоль]; r=[м])
Режим барботування газу крізь суспензію подрібненого маломіцного каталізатора	
НКМ-1, Н2-90 P/T = 4/1, T = 293–303 К; $V_г$=200–250 м^3/(м^3·год); $C_{NOx}^{вих}$ =0,013–0,4 моль/м^3 r_o = (1,0÷2,0)·10^{-3} м	$W_{Ni^{2+}} = 1{,}71\cdot10^{-4}\cdot\frac{1}{r_0}\cdot C_{Ni}^{поч}\cdot C_{HNO_3}^{1{,}02}\cdot(1-\alpha_{Ni^{2+}})^{2/3}$ (6.34) $W_{Co^{2+}} = 1{,}59\cdot10^{-4}\cdot\frac{1}{r_0}\cdot C_{Co}^{поч}\cdot C_{HNO_3}^{0{,}86}\cdot(1-\alpha_{Co^{2+}})^{2/3}$ (6.35)
ГИАП-16 P/T = 3/1; T°=°293–303 К; $V_г$ = 200–250 м^3/(м^3·год); $C_{NOx}^{вих}$ = 0,013–0,4 моль/м^3 r_o = (1,0÷2,0)·10^{-3} м	$\begin{cases} W_{Ni^{2+}} = 1{,}48\cdot10^{-4}\cdot\frac{1}{r_0}\cdot C_{Ni}^{поч}\cdot C_{HNO_3}^{1{,}2}\cdot(1-\alpha_{Ni})^{2/3} \\ W_{Ca^{2+}} = 0{,}59\cdot10^{-4}\cdot\frac{1}{r_0}\cdot C_{Ca}^{поч}\cdot C_{HNO_3}^{1{,}31}\cdot(1-\alpha_{Ca})^{0{,}8\cdot C_{NOx}^{0{,}22}}\cdot(1-\alpha_{Ni})^{0{,}22\cdot C_{NOx}^{-0{,}67}} \end{cases}$ (6.36)
Режим барботування газу крізь затоплений шар каталізатора	
ГИАП-8, ГИАП-3-6Н, АПК-2 (тип Ц-11), СНП P/T = 1/1; $V_г$ = 52 м^3/(м^2·год); $C_{NOx}^{вих}$ = 0,013–0,4 моль/м^3; T = 293–303 К	α_{Ni} < 60% мас.: $W_{Ni^{2+}} = 1{,}64\cdot10^{-4}\cdot C_{Ni}^{поч}\cdot\frac{1}{r_0}\cdot C_{HNO_3}^{0{,}81}\cdot(1-\alpha_{Ni^{2+}})^{2/3}$ (6.37) α_{Ni} > 70% мас.: $W_{Ni^{2+}} = 0{,}52\cdot10^{-5}\cdot C_{Ni}^{поч}\cdot\frac{1}{r_0}\cdot C_{HNO_3}^{0{,}1}\cdot\frac{(1-\alpha_{Ni^{2+}})^{1/3}}{1-(1-\alpha_{Ni^{2+}})^{1/3}}$ (6.38) α_{Pd} < 12% мас.: $W_{Pd^{2+}} = 1{,}1\cdot10^{-4}\cdot C_{Pd}^{поч}\cdot\frac{1}{r_0}\cdot C_{HNO_3}^{0{,}92}\cdot(1-\alpha_{Pd^{2+}})^{2/3}$ (6.39)

Продовження табл. 6.2

Каталізатор, раціональні умови	Кінетичні рівняння екстракції метала, кмоль/сек (k=[м/сек]); C_{NOx}=[об'ємна доля]; C_{HNO3}=[масова доля]; $C_{Me}^{поч}$=[кмоль]; r=[м])	
	$\alpha_{Pd} > 20\%$ мас.: $W_{Pd^{2+}} = 0{,}48 \cdot 10^{-5} \cdot C_{Pd}^{поч} \cdot \frac{1}{r_0} \cdot C_{HNO_3}^{0{,}12} \cdot \frac{(1-\alpha_{Pd^{2+}})^{1/3}}{1-(1-\alpha_{Pd^{2+}})^{1/3}}$	(6.40)
	$\alpha_{Ag} < 90\%$ мас.: $W_{Ag^{+}} = 1{,}51 \cdot 10^{-4} \cdot C_{Ag}^{поч} \cdot \frac{1}{r_0} \cdot C_{HNO_3}^{1{,}13} \cdot (1-\alpha_{Ag^{+}})^{2/3}$	(6.41)
	$\alpha_{Ag} > 92\%$ мас.: $W_{Ag^{+}} = 0{,}46 \cdot 10^{-5} \cdot C_{Ag}^{поч} \cdot \frac{1}{r_0} \cdot C_{HNO_3}^{0{,}12} \cdot \frac{(1-\alpha_{Ag^{+}})^{1/3}}{1-(1-\alpha_{Ag^{+}})^{1/3}}$	(6.42)
Режим барботування газу крізь шар каталізатора, зрошуваний абсорбентом		
ГИАП-3-6Н тип К-15 P/Т = 1/1; T = 293–303 К; V_p = 7,2–9,0 м^3/(м^2·год); $V_г$ = 1000–1500 м^3/(м^2·год); $C_{NOx}^{вих}$ = 0,013–0,5 моль/м^3	$\alpha_{Ni} < 54\%$ мас. $W_{Ni} = 1{,}62 \cdot 10^{-4} \cdot C_{Ni}^{поч} \cdot \frac{1}{r_0} \cdot C_{HNO_3}^{0{,}85} \cdot (1-\alpha_{Ni^{2+}})^{2/3}$	(6.43)
	$\alpha_{Ni} > 75\%$ мас. $W_{Ni} = 0{,}62 \cdot 10^{-5} \cdot C_{Ni}^{поч} \cdot \frac{1}{r_0} \cdot C_{HNO_3}^{0{,}15} \cdot \frac{(1-\alpha_{Ni^{2+}})^{1/3}}{1-(1-\alpha_{Ni^{2+}})^{1/3}}$	(6.44)

Виходячи з формул (6.27) та (6.28) збільшення ступеня перетворення оксидів нітрогену в суміщеному хемосорбційно-екстракційному процесі, порівняно з класичним хемосорбційним процесом, оцінювалось за формулою:

$$D = (1 - \frac{x}{x_0}) \cdot 100\,\%, \qquad (6.46)$$

де x_0 — рішення рівняння (6.27) при відсутності екстракції ($S = 0$);

x — рішення рівняння (6.27) при $S \geq 0$.

Графічна залежність D від параметра S, який у свою чергу, згідно рівняння (6.28), залежить від швидкості екстракції металів з каталізаторів, концентрації нітратної кислоти та об'ємної швидкості додавання в систему нітрозного газу, представлена на рис. 6.6 (суцільна лінія — експериментальні дані, штрих-пунктирна — дані, що розраховані за рівнянням 6.27).

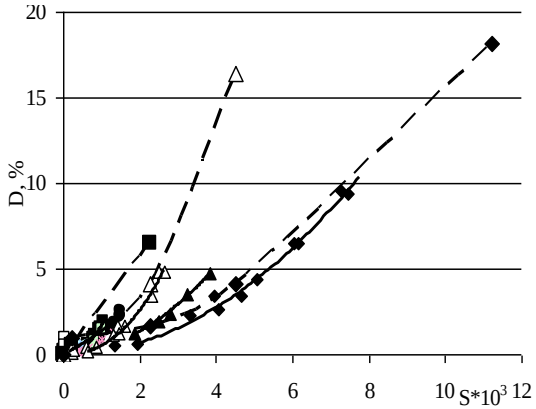


Рис. 6.6. Залежність збільшення рівноважного ступеня перетворення NO_2 за рахунок витрачання нітратної кислоти на екстракцію металів з каталізаторів від S.
Початкова концентрація NOx (% об.):
♦ – 0,9; ▲ – 0,6; Δ – 0,5; ● – 0,3; ■ – 0,1; □ – 0,03

Данні свідчать, що незалежно від металу (оксиду металу), який екстрагується в досліджуваних умовах, найбільше значення D становить ≈ 10% і зменшується до 1% при зниженні вихідної концентрації оксидів нітрогену від 0,9 до 0,03% об.

За результатами хімічних аналізів продуктів взаємодії в досліджених системах, установлено, що в близьких умовах зміна кількісного та якісного

складу побічних продуктів взаємодії оксидів нітрогену з металами відпрацьованих каталізаторів, які приводять до нецільового використання оксидів нітрогену, відбувається у відповідності до зростання хімічного потенціалу металів (табл. 6.3). Найбільші втрати зв'язаного нітрогену за рахунок дефіксації відбуваються при екстракції з відпрацьованих каталізаторів Ag^{+} та Pd^{2+}.

Таблиця 6.3

Взаємозв'язок електродного потенціалу металів і продуктів відновлення HNO_3 при $C_{HNO3} \approx 1$ моль/л

Метал	*Co*	*Ni*	*Ag*	*Pd*
Стандартний електродний потенціал, *B*	−0,277	−0,234	+0,796	+0,915
Відношення NH_4^+/Me^{+n}, мольн.	0,19	0,16	0	0
Відношення N_2/Me^{+n}, мольн.	0,033	0,052	0,08	0,18

Таким чином, на підставі проведених досліджень отримані нові дані, які дозволили розробити технології сумісної утилізації двох видів промислових відходів: нітрозних газів, що відходять, та відпрацьованих каталізаторів з одержання традиційної каталізаторної сировини — розчинів нітратів металів.

Схема дослідно-промислової установки, змонтованої на ТОВ НВК АЛВІГО-КС (м. Сєвєродонецьк), представлена на рис. 6.7.

При проведенні дослідно-промислових випробувань у хемосорбер-екстрактор поз. 5 був завантажений відпрацьований каталізатор ГИАП-3-6Н. Джерелом нітрозних газів був вузол розчинення металевої міді в 30%-вій HNO_3, проектною потужністю 152 т/рік (по міді) у лінії виробництва каталізатора СНМ-У.

Режим досліджень: 1) маса каталізатора — 95 кг; 2) водне промивання (трикратне, T = 348–353 К, співвідношення $P/T \approx 1$, час промивання ≈ 20 хв. кожна промивка); 3) хемосорбція-екстракція ($V_г$ = 315–1260 м^3/(м^2·год); $V_р$ = 7–9 м^3/(м^2·год) (циркуляція); співвідношення $P/T \approx 1$; T = 288–293 К). Випробування технології проведені у два етапи: 1) на першому етапі як абсорбент (початок процесу) використовували паровий конденсат; 2) на другому — розчин $Ni(NO_3)_2$ з концентрацією ≈ 150 г/л, отриманий при вилученні Ni^{2+} з каталізатора на 1-му етапі.

Проведеними дослідно-промисловими випробуваннями повністю підтверджені результати лабораторних досліджень. Експериментальні дані (табл. 6.4) показують, що при установці 3-х або 4-х хемосорберів-екстракторів послідовно можливе досягнення сумарного ступеня вловлювання NO_x (α_{NOx}) більше 90%.

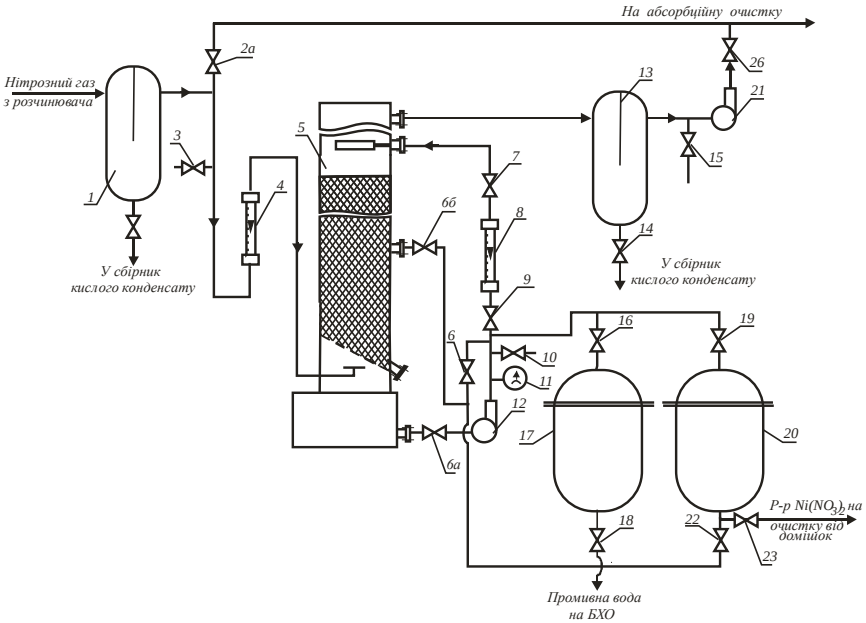


Рис. 6.7. Схема дослідно-промислової установки хемосорбції оксидів нітрогену й екстракції металів з відпрацьованих механічно міцних каталізаторів:
1, 13 – краплевідбійник; *2, 2а, 2б* – шибер; *3, 10, 15* – пробовідбірні крани;
4, 8 – витратоміри; *5* – хемосорбер-екстрактор;
6, 7, 9, 14, 16, 18, 19, 22, 23 – вентилі; *11* – манометр; *12* – циркуляційний насос;
17 – ємність промивної води; *20* – ємність для розчину $Ni(NO_3)_2$;
21 – вакуумний насос

Таблиця 6.4

Залежність α_{NOx} від початкової концентрації NO_x при V_z=940 ($м^3/м^2 \cdot год$)

$C^{вхід}_{NOx}$, % об.	Перший етап			Другий етап		
	$C^{вихід}_{NOx}$, % об.	α_{NOx}	$C_{Ni(NO_3)_2}$	$C^{вихід}_{NOx}$, % об.	α_{NOx}	$C_{Ni(NO_3)_2}$
1,83	0,46	0,75	98			
0,85				0,32	0,62	270
0,67	0,26	0,61	150	0,18	0,73	242
0,56	0,1	0,82	5,8	0,1	0,81	177
0,47				0,28	0,41	320
0,22	0,04	0,83	2,6	0,11	0,5	170
0,15	0,041	0,73	85	0,078	0,48	280
0,1	0,025	0,76	110	0,056	0,46	310
0,03				0,017	0,43	163

Рис. 6.8. Залежність гідравлічного опору та ступеня хемосорбції NO_x від навантаження по газу при V_p = 9 м^3/м^2·год

Збільшення навантаження на хемосорбер-екстрактор по газовій фазі приводить до зниження ступеня хемосорбції оксидів нітрогену відповідно до залежності, представленої на рис. 6.8. Зниження витрати абсорбенту V_p від 9 до 7 м^3/(м^2·год) не впливає на очистку газу від NO_x. Затоплення абсорбентом нижнього шару каталізатора на 25% його висоти, хоч й приводить до підвищення гідравлічного опору від 120 до 300 мм вод. ст., але дозволяє збільшити ступінь очистки газу від оксидів нітрогену в 1,3 рази.

Приведені дані свідчать, що у режимі затоплення нижніх шарів завантаженого в хемосорбер-екстрактор каталізатора доцільно працювати наприкінці процесу при $\alpha_{NiO} > 65–70\%$ мас. Це дозволить скоротити енерговитрати на подолання гідравлічного опору шару на початку процесу при збереженні високих ступенів уловлювання NO_x і ступенів екстракції Ni^{2+}, що досягаються, і збільшити ступінь уловлювання NO_x, а отже й зберегти високу швидкість екстракції Ni^{2+} наприкінці процесу.

Оскільки не менш як 90% мас. домішок, внесених при експлуатації каталізаторів нанесеного типу, екстрагуються з них при ступенях екстракції каталітично активних компонентів не більше за 30% мас., а механічна міцність носіїв каталізаторів в умовах проведення суміщеного хемосорбційно-екстракційного процесу не знижується, це дозволяє проводити процес регенерації механічно високоміцних каталізаторів і носіїв.

Регенерацію запропоновано здійснювати двома способами (рис. 6.9):

1) Використовувати на стадії просочення очищені від домішок розчини нітратів металів, які отримані при повній екстракції каталітично активних компонентів з відпрацьованих каталізаторів за допомогою нітратної кислоти або при проведенні суміщеного хемосорбційно-екстракційного процесу (на рис. 6.9 потоки показані пунктиром). Цей спосіб дозволяє утримувати в промисловому обігу тільки каталітично активні компоненти. Найбільш ефективний він при вилученні каталітично активних компонентів з каталізаторного бою або у випадку, якщо носій має механічну міцність нижче за регламентовану.

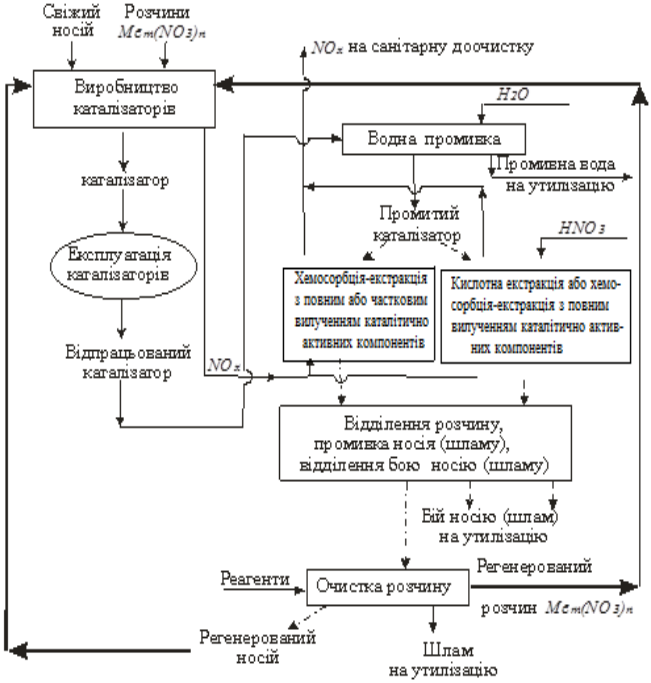


Рис. 6.9. Блок-схема регенерації каталізаторів

2) Використовувати на стадії просочення очищені від домішок розчини нітратів металів, отримані при частковій або повній екстракції каталітично активних компонентів з відпрацьованих каталізаторів в умовах суміщеного хемосорбційно-екстракційного процесу, і відмитий носій (на рис. 6.9 потоки показані штрих-пунктиром). Цей спосіб дозволяє утримувати в промисловому обігу як каталітично активні компоненти, так і носій.

Загальним обмеженням для цих способів є принципова нерозчинність всіх компонентів каталізатора в розглянутих умовах, а ефективність — розбіжностями в розчинності каталітично активних компонентів, домішок і носіїв в нітратній кислоті.

Для проведення регенерації по способу 1 використовувався свіжий носій марки НИАП по ТУ 113-0300209510-92-2002. По способу 2 — носій каталізатора ГИАП-8 після екстракції Ni^{2+} із ступенями вилучення, що збільшуються, від 2 до 30% мас. Всі зразки каталізаторів приготовлені шляхом 1÷4-х кратного просочення носія розчинами $Ni(NO_3)_2$, отриманими при вилученні Ni^{2+} з відпрацьованих каталізаторів і їхнього очищення від домішок заліза й сірки з наступним прожарюванням до норм, передбачених

ТУ У 6–04687873.045-98. Технічна характеристика регенерованих каталізаторів наведена в табл. 6.5. Механічна міцність — руйнуюче зусилля при роздавлюванні на торець у всіх регенерованих зразків — була більше 45 МПа при нормі по ТУ У 6–04687873.045-98 не менше 20 МПа.

Таблиця 6.5

Характеристики регенерованих зразків каталізаторів

Спосіб	Зразок	Вміст NiO, % мас.	Вміст сірки в перерахуванні на SO_3, % мас., не більше	Активність – вміст метану в конвертованому газі, % об.	
				при 500°С	при 800°С
1	1	9,2	0,0021	30,5	0,65
	2	10,5	0,0021	28,8	0,2
	3	10,8	0,0022	24,8	0,12
2	1 (α_{Ni} = 2%)	8,8	0,018	Не визн.	2,5
	2 (α_{Ni} = 6%)	9,2	0,0062	Не визн.	1,1
	3 (α_{Ni} = 10%)	8,9	0,0021	Не визн.	0,3
	4 (α_{Ni} = 15%)	10,2	0,002	Не визн.	0,3
	5 (α_{Ni} = 30%)	10,8	0,0018	Не визн.	0,3
Норми по ТУ У 6–04687873.045-98					
К-905-Д2		8,0÷10,0	0,01	36,0	1,0

Регенерація каталізатора АПК-2 здійснена по способу 2. Середня механічна міцність регенерованого каталізатора склала 16,5 МПа, що в 1,5 рази вище, ніж передбачено нормами. Каталітична активність регенерованого каталізатора, представлена в табл. 6.6.

Таблиця 6.6

Активність регенерованих каталізаторів АПК-2 (середні значення по 5-ти зразкам)

Температура, К	Час роботи, год	Об'ємна частка NO_x,%		Ступінь очищення газу, %
		вхід	вихід	
893	2,3	0,14	0,003	97,9
853	5	0,14	0,0014	99,0

Проведеними дослідженнями показано, що для відновлення активності механічно високоміцних відпрацьованих каталізаторів необхідно й достатньо: 1) на стадії водної промивки екстрагувати з каталізаторів водорозчинні

домішки; 2) в умовах суміщеного хемосорбційно-екстракційного процесу екстрагувати 10–30% каталітично активних металів; 3) очистити отримані розчини нітратів металів від домішок; 4) відомими методами просочення-прожарювання нанести каталітично активні метали з очищеного розчину на регенерований носій до норм, що передбачені ТУ.

На підставі проведених досліджень розроблені технологічні схеми і режими для проведення суміщених процесів хемосорбції оксидів нітрогену й екстракції металів з відпрацьованих механічно мало- і високоміцних каталізаторів. При розробці технологічних схем максимально використане устаткування, що існує в каталізаторних виробництвах.

Перевагою розробленої схеми (рис. 6.10) є можливість не тільки вилучати каталітично активні метали у вигляді розчинів їхніх нітратів з відпрацьованих механічно високоміцних каталізаторів, але й регенерувати їх відповідно до розроблених режимів.

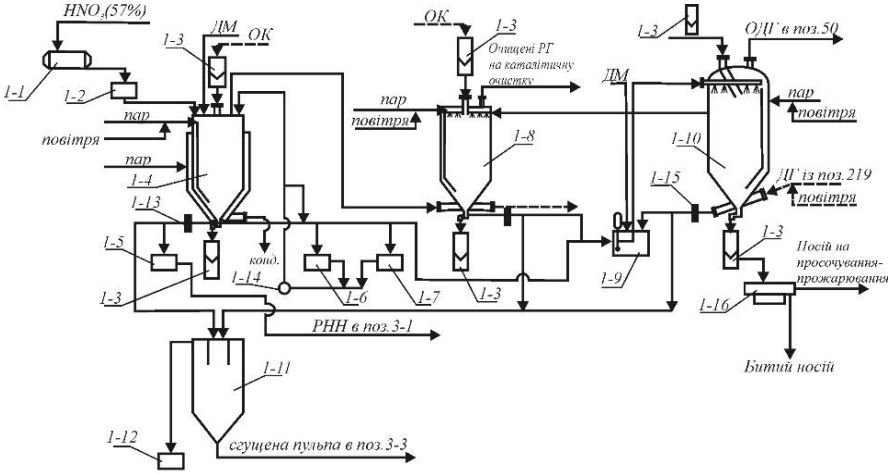


Рис. 6.10. Технологічна схема суміщеного процесу хемосорбції оксидів нітрогену та екстракції металів з механічно міцних каталізаторів:
1-1 – збірник HNO_3; *1-2* – мірник HNO_3; *1-3* – контейнер; *1-4* – екстрактор; *1-5* – збірник концентрованих розчинів нітратів металів; *1-6* – збірник промивної води; *1-7* – збірник неконцентрованих розчинів нітратів металів; *1-8, 1-10* – хемосорбер-екстрактор; *1-9* – циркуляційна ємність; *1-11* – відстійник; *1-12* – збірник промивної води; *1-13, 1-15* – фільтр; *1-14* – насос; *1-16* – вібросито. *РГ* – реакційні гази; *ОРГ* – очищені *РГ*; *ДГ* – димові гази; *ОДГ* – очищені димові гази; *РНН* – розчин нітрату нікелю; *ВК* – відпрацьований каталізатор; *ДМ* – демінералізована вода

На установці, схема якої представлена на рис. 6.10, регенеровано 2100 кг відпрацьованого каталізатора АПК-2 у таких технологічних умовах:

1) водне промивання: трикратне, тривалістю по 30 хв. кожне; масове співвідношення *P/T*=4/1; температура 353±5 К;

2) обробка нітрозними газами, що відходять: тиск 0,1±0,001 МПа; температура 293–313 К; масове співвідношення *P/T*=1/1; витрата абсорбенту (води на початку процесу) на зрошення 1-10 $м^3/(м^2 \cdot год)$; витрата нітрозного газу 300±100 $м^3$/год; об'ємна частка NO + NO_2 в нітрозному газі — 0,1–1%; тривалість — 6,5 год.

Як хемосорбер-екстрактор (поз. *1-10* на рис. 6.10) використовувався існуючий у виробництві каталізатора АПК-2 реактор для знесіркування носію. При регенерації каталізатора отримані такі результати:

1. При водному промиванні ступінь вилучення з каталізатора домішок склала (% мас.): Ca^{2+} — 70,3; Mg^{2+} — 80,1; $Na^+ + K^+$ — 89; SO_4^{2-} — 52.

2. При обробці нітрозними газами, що відходять: ступінь вилучення (% мас.): Pd^{2+} — 9,2; Fe^{3+} — 61; $Ni^{2+} + Cu^{2+} + Co^{2+}$ — 97; SO_4^{2-} — 24; Mg^{2+} — 18,2; Ca^{2+} — 14%; $Na^+ + K^+$ — 10,3; середній ступінь уловлювання оксидів нітрогену — 66,3%.

Регенерований за розробленою технологією каталізатор АПК-2 повністю відповідав вимогам ТУ 113-03-312-83 і в кількості 2,05 т був завантажений у реактор високотемпературного каталітичного очищення газів, що відходять, від оксидів нітрогену у виробництві нітратної кислоти (агрегат УКЛ на промисловій площадці ЗАТ "Сєвєродонецьке об'єднання АЗОТ"), довантаження свіжого АПК-2 — до 2,35 т, ГИАП-3-6Н — до норми. Термін експлуатації регенерованого каталізатора склав 2,5 роки: температура 1023–1053 К; вміст NO_x — в очищеному газі 0,002–0,009% об., що відповідає існуючим нормам. Проведеними випробуваннями повністю підтверджені результати експериментальних досліджень.

Технологічна схема, представлена на рис. 6.11, розроблена для екстракції металів з відпрацьованих механічно маломіцних каталізаторів.

Наявність у схемі двох хемосорберів-екстракторів з можливістю перемикання на паралельну й послідовну (по ходу нітрозного газу) роботу дозволяє переробляти відпрацьовані каталізатори із двома розчинними макрокомпонентами типу ГИАП-16.

У всіх розроблених схемах передбачена можливість використання як розчинника нітратної кислоти, а також двох джерел утворення відхідних нітрозних газів в діючих лініях виробництва каталізаторів:

1) при прожарюванні носія, просоченого розчинами нітратів металів;

2) при розчиненні металевих міді, нікелю, кобальту, паладію або срібла в HNO_3.

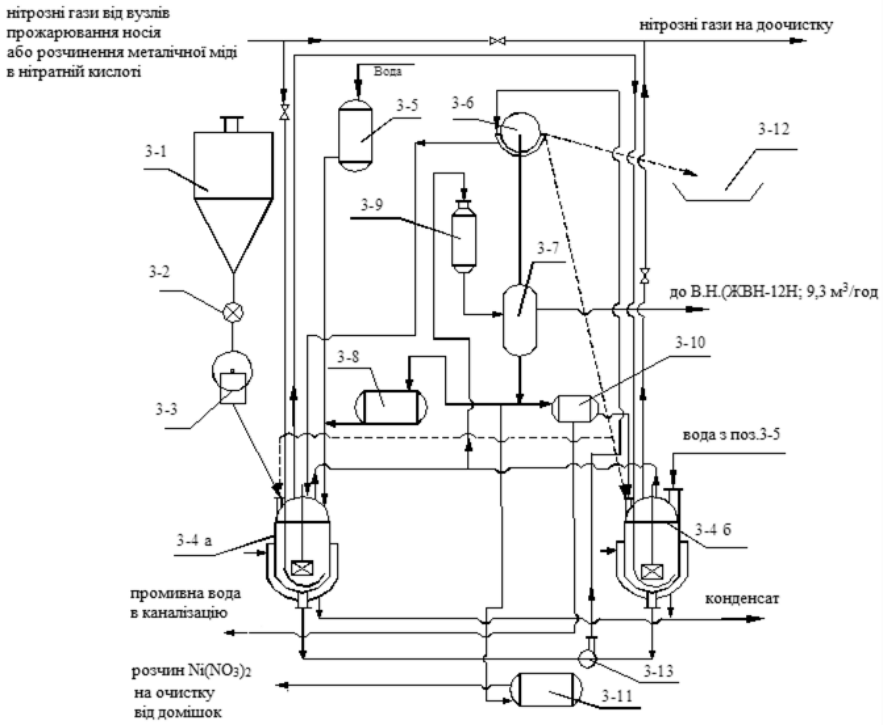


Рис. 6.11. Принципова технологічна схема суміщеного процесу хемосорбції оксидів нітрогену та екстракції металів з механічно маломіцних каталізаторів:
3-1 – бункер; *3-2* – шлюзовий живильник (Ш1-20РНЦ-01);
3-3 – млин кульовий (тип 1456-00-00А); *3-4 а, б* – екстрактор (0110-6,3-0,6);
3-5 – мірник; *3-6* – барабанний фільтр (ВОК-5-1,75); *3-7* – ресивер;
3-8, 3-10 – збірник промивної води (V = 6 м^3); *3-9* – теплообмінник-конденсатор (630 ТНГ-16М22-0/25-3-1); *3-11* – збірник розчину нітратів металів;
3-12 – піддон; *3-13* – відцентровий насос (ДХ-65-50-160КСД)

Дослідно-промисловими випробуваннями технології й установки показано, що за рахунок суміщення утилізації двох видів промислових відходів — відпрацьованих каталізаторів і відхідних нітрозних газів з одержанням традиційної каталізаторної сировини — розчинів нітратів металів, у промисловому обігу може утримуватися близько 70% нітратвмісної каталізаторної сировини й близько 65% металів відпрацьованих каталізаторів (при коефіцієнті повернення каталізаторів на переробку 0,7).

Проведеними випробуваннями та техніко-економічними розрахунками показано, що у порівнянні з реалізованими в промисловості металургійними

й гідрометалургійними технологіями утилізації відпрацьованих каталізаторів, у суміщеному хемосорбційно-екстракційному процесі енергоємність вилучення 1 кг каталітично активного компонента може бути знижена на 10–70%. Оборотне використання нітратвмісної каталізаторної сировини й металів відпрацьованих каталізаторів у виробництві каталізаторів дозволяє до 30–35% знизити собівартість каталізаторів.

На рис. 6.12 показана розроблена технологічна схема для очищення отриманих в умовах суміщеного хемосорбційно-екстракційного процесу розчинів нітратів металів від домішок сірки, заліза й алюмінію.

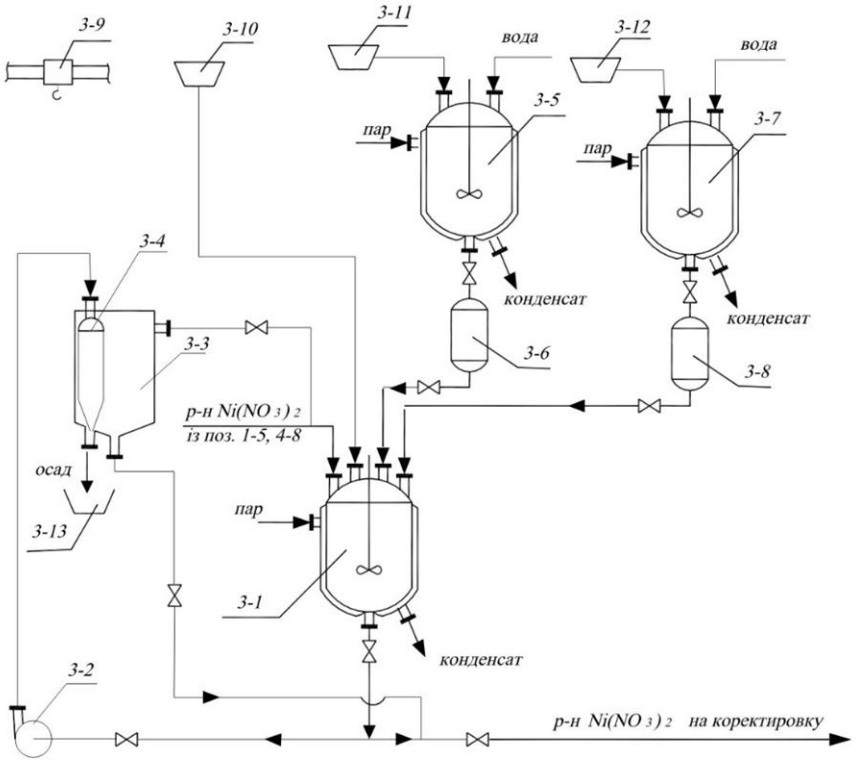


Рис. 6.12. Технологічна схема очищення розчину нітратів металів від домішок Fe^{3+} і SO_4^{2-}:

Існуюче устаткування: *3-1* – реактор; *3-2* –насос; *3-5* – ємність для розчину $Ba(OH)_2$; *3-6, 3-8* – мірники; *3-7* – ємність для розчину Na_2CO_3; *3-9* – електроталь; *3-10÷ 3-13* – контейнер.

Устаткування, що вводиться: *3-3* – корпус фільтра; *3-4* – фільтр мішкового типу

Для осадження домішок сірки у вигляді малорозчинного $BaSO_4$ використовувався розчин гідроксиду барію

$$2H^+ + SO_4^{2-} + Ba^{2+} + 2(OH)^- \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2H_2O.$$

Для осадження $Fe(OH)_3$ і $Al(OH)_3$ — карбамід з нагріванням розчину до температури 353–363 К або розчин соди (без нагрівання розчину нітратів):

$$Fe(NO_3)_3 + 1{,}5(NH_2)_2CO + 4{,}5H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4NO_3 + 1{,}5CO_2,$$
$$Al(NO_3)_3 + 1{,}5(NH_2)_2CO + 4{,}5H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4NO_3 + 1{,}5CO_2,$$
$$Fe(NO_3)_3 + 1{,}5Na_2CO_3 + 1{,}5H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3NaNO_3 + 1{,}5CO_2,$$
$$Al(NO_3)_3 + 1{,}5Na_2CO_3 + 1{,}5H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3NaNO_3 + 1{,}5CO_2.$$

Карбамід або розчин соди додається до pH = 4,5–5. При використанні як осаджувач розчину соди, через наявність домішок Na^+, очищений розчин нітратів металів може бути використаний тільки у виробництві каталізаторів співосадженого типу.

Впровадження на ТОВ НВК АЛВІГО-КС (м. Сєвєродонецьк) технології та установки для суміщеного процесу утилізації нітрозних газів, що відходять, і відпрацьованих каталізаторів потужністю 250 т/рік, у порівнянні з найбільш близькою по сукупності ознак гідрометалургічною технологією вилучення Ni^{2+} з відпрацьованих каталізаторів та з найбільш поширеною у каталізаторних виробництвах селективною каталітичною технологією знешкодження нітрозних газів, дозволило скоротити кількість споживаних товарної HNO_3 0,13 тис. т (30,6 тис. грн) та аміаку на нейтралізацію нітрозних газів 0,033 тис. т (19,8 тис. грн), що сумарно склало 34,2 тис. грн у цінах 2004 р. При цьому кількість одержаного розчину нітрату нікелю (35% мас.) і відмитого носія, відповідно, склала 0,113 тис. т. (1,36 млн грн) і 0,175 тис. т (1,75 млн грн) на суму 3,1 млн грн. Загальний економічний ефект становив 2,5 млн грн.

ЛІТЕРАТУРА

Abel, E. & Proisl, J. (1929). Über das Gleichgewicht zwischen Stickstoff – Monoxid, Dioxid and Trioxid. *Z. Electrochem*(35), 712–715.

Abel, E., Schmidt, M. & Stein, M. (1930). Das Absorbieren von Stichstoff oxyden von der Salpetersäure. *Z. Electrochem(36)*, 692–700.

Addison, C. & Logan, N. (1973). *Developments in Inorganic Nitrogen. Chapter 2. The Chemistry of Dinitrogen Pentoxide.* Amsterdam: Elseiver.

Ames, D. & Turner, D. (1976). Photoelectron spectroscopic studies of dinitrogen tetroxide and dinitrogen pentoxide. *Proc. Roy. Soc. London, 348*(1653), 175–186.

Anderson, L. & Mason, J. (1968). The Structure of Dinitrogen Trioxide. *Chem. Commun* (2), 99–101.

Audinos, R. (1965). Etude de la demixtion des mélanges d'acide nitrique d'eau et de peroxide d'azote. *J. Chim. Phys. et de Physico-Chim biolog., 65*(4), 439–443.

Audinos, R. (1968). Etude de l'equilibre liquid-vapeur des mélanges de peroxide d'azote, d'acide nitrique et d'eau. *Compt. rend., 266*(15), 1117–1121.

Audinos, R. (1969). Étude des tensions de vapeur des mélanges d´acide nitrique, d´eau et de peroxide d´azote. *J. chim. phys. et phys. biol., 66*(3), 489–495.

Basset, H. (1958). *J. Chem. Soc.*(9), 2949–2501.

Baume, G. & Robert, M. (1919). Sur quelques proprietes de l'anhydride nitreux pur ouen solution dans le peroxyde d'azote. *Compt. rend., 169*(11), 968–970.

Beattie, J. & Bell, S. (1957). Dinitrogen Trioxide. Part I. Stability in the Gaseous Phase. *J. Chem. Soc.*, 1681–1686.

Beattie, J. & Vosper, A. (1960). Dinitrogen Trioxide. Part III. The vapour Pressure of Mikstures of Nitrogen Dioxide and Nitric Oxide. *J. Chem. Soc., 12*, 4799–4802.

Beattie, J. & Vosper, A. (1961). Dinitrogen Trioxide. Part IV. Composition of the Vapour in Equi-librium with Liquid Mixtures of Nitrogen Dioxide and Nitric Oxide. *J. Chem. Soc., 5*, 2106–2109.

Beattie, J., Bell, S. & Vosper, A. (1960). Dinitrogen Trioxide. Part II. Freezing-point Data in the System Nitrogen Dioxide-Dinitrogen Trioxide. The Freezing Point of Pure Dinitrogen Trioxide. *J. Chem. Soc., 12*, 4796–4799.

Beber, R. (1872). *Sitzber Akad*., 454–455.

Beer, M. (1965). Warmeübertagung in dissozierenden Gasen. *Chem. Ind. Techn., 37*(10), 1047–1054.

Benko, J. (1962). Zusammenhang des MoIvolumens und des kritischen. Drucks mit der Atomzahl. *J. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 34*, 217–228.

Bennett, D. (1972). A study of the thermal decomposition of ammonium nitrate using a gas chromatographic technique. *J. Appl. Chem. Biotechnol., 22*(9), 973–982.

Berl, E. & Saenger, H. (1929). *Monatshefte fur Chemie, Vol. 53/54*, 1036–1056.

Berthelot, M. (1824). *Bull. Soc. Chim.*

Bibart, C. & Ewing, G. (1974). Vibratinal Spectrum, Torsional Potential and Bonding of Gaseous. *J. Chem. Phys., 61*(4), 1284–1292.

Bliznjuk, A., Ogurtsov, N. & Masalitina, N. (2017). Low temperature oxidation of ammonia to N_2O over mixed oxide catalysts. *Danish Scientific Journal*(6), 70–74.

Bliznjuk, O., & Prezhdo, V. (2003). Production of nitrogen (I) oxide by low-temperature oxidation of ammonium. *Polish Journal of Applied Chemistry, 47*(2), 65–72.

Bliznjuk, O., Ogurtsov, A., Masalitina, N., Savenkov, A. & Rossikhin, V. (2018). Promotive effect of cerium and copper on Mn-Bi mixed oxide catalyst for ammonia oxidation to N_2O. *Materials of the XIII International scientific and practical Conference "Science and civilization-2018"* (28–30). Sheffield: Science and education LTD.

Bliznjuk, O., Ogurtsov, A., Savenkov, A. & Masalitina, N. (2017). Kinetic modeling of the catalytic ammonia oxidation to N_2O. В *Комп'ютерне моделювання та оптимізація складних систем (КМОСС-2017): матеріали III Всеукраїнської науково-технічної конференції з міжнародною участю* (18–19). Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ.

Bliznjuk, O., Savenkov, A. & Jakovishin, V. (2008). Cleaner production of nitrogen(I) oxide by catalytic oxidation of ammonia. *18th International congress of chemical and process engineering, CHISA-2008*. Praha: On CD-ROM.

Bodenstein, M. (1922). *J. Phys. Chem., 100*, 63–72.

Booman, K., Elverum, G. & Mason, D. (1955). *J. Phys. Chem., 49*(6), 516–519.

Brander, J. & al. (1962). *J. Chem. and Eng. Data, 7*(12), 227–228.

Brigham, T. & Stone, S. (1927). *J. Phys. Chem., 27*, 701–707.

Broun, S. & Whitt, K. (1952). *Ind. End. Chem., 44*(3), 615–618.

Bump, T. (1955). *Chemistry and Jet Production, 25*(4), 170–172.

Bump, T., & Sibbit, W. (1955). *Ind. Eng. Chem, 60*(1), 1665–1670.

Burdik, C. & Freed, E. (1921). The Equilibrium between Nitric Oxide, Nitrogen peroxide and Aqueous Solution of Nitric Acid. *J. Am. Chem. Soc., 43*(3), 518–530.

Caeser, B. & Goldfrank, M. (1946). Nitration of Starches with Nitrogen Pentoxide in Presence of Sodium Fluoride. *J. Amer. Chem. Soc., 68*, 372–375.

Carberry, J. (1959). Some remarks on chemical equilibrium and kinetics in the nitrogen oxides-water system. *Chem. Engng. Sci., 9*(4), 189–194.

Chambers, F. & Sherwood, T. (1937). The Equilibrium between Nitric Oxide, Nitrogen peroxide and Aqueous Solutions of Nitric Acid. *J. Am. Chem. Soc.*, *59*(2), 316–319.

Chedin, J. (1952). Decrivation de quantite des mixtes de l'acide nitrique et de l'eau. *J. Chim. Phys.*, *49*(3), 109–126.

(2011). *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies.* Jet Propulsion Laboratory California Institute of Technology. Pasadena, California: National Aeronautics and Space Administration. URL: http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/pdf /JPL%2010-6%20Final%2015June2011.pdf

Cook, M. & Abegg, M. (1956). *Ind. Eng. Chem.*, *46*(6), 1090–1095.

Corcoran, W., Reamer, H. & Sage, B. (1954). Volumetric and Phase of the Nitric Acid-Nitrogen Dioxide System. *Ind. Chem.*(12), 2541–2546.

Crowley, J. & Carl, S. (1997). OH formation in the photoexcitation and of NO_2 beyond the dissociation threshold in the presence of water vapor. *J. Phys. Chem. A.*, *101*(23), 4178–4184.

Curtus, R. & Wilson, J. (1965). Lattice energy of N_2O_5. *AIAA Bull*(3), 109–111.

Daniels, F. (1921). *J. Am. Chem. Soc.*, *42*, 872–874.

Daniels, F. & Jonston, E. (1921). Kinetics of the nitrogen dioxide catalyzed oxidation of nitric oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, *43*, 53–58.

Daniels, F., Wulf, O. & Karrer, S. (1922). The Decomposition of Nitrogen Pentoxide in the Presense of Ozone. *J. Am. Chem. Soc.*, *44*(11), 2401–2403.

Deville, H. (1849). *Am. Chem. Phys.*, *28*, 241–243.

Deville, M. (1856). Memoire sur l'ocide nitrique anhydre. *Am. De Chim et de Phys.*, *28*, 241–252.

Dzuempey, A. & al. (1970). Systems salts of fertilizer ammonium nitrate. *J. Ind. Chem. 1970*, *73*(12), 2614–2618.

Egan, E. & Luff, B. (1955). Measurements at 15°to 80°C. Density of Aqueous Solutions of Phosphoric Acid. *Ind. Eng. Chem.*, *47*(6), 1280–1282.

Ellis, S. & Thwaites, J. (1957). Vapour-liquid equilibria of nitric acid – water-sulphuric acid mixtures. *Journal of Applied Chemistry*, *7*(4), 152–160.

Eyring, H. & Daniels, F. (1930). The Decomposition of Nitrogen Pentoxide in Chemically Active Solvents. *J. Am. Chem. Soc.*, *52*, 1486–1492.

Farr, T. (1950). Phosphorus, properties of the Element and Some of its Compounds. *Chem. End.Report*(8), 138–142.

Flach Haung, A. (2003). *Німеччина Патент № 10356499B3.*

Flatt, R. & Benguerel, R. (1971). Sur l'equilibre liquide – vapeur du systeme binaire SO_3–HNO_3. *Bulletin de la Societe chemique de France*(4), 1273–1278.

Gericke, D. (1974). Konzentrieren von Salpetersäure mit Schwefelsäure. *Chemie-Ing.-Technik*, *46*(21), 894–899.

Giaque, W. & Kemp, J. (1938). The entropies of nitrogen tetroxide and nitrogen dioxide. The heay capacity from 15 K to the boiling Point. The heat of vaporization and vapour pressure. The equilibria $N_2O_4 \leftrightarrow NO_2 \leftrightarrow 2NO+O_2$. *J. Chem. Phys.*, *6*(1), 40–51.

Graw, J. (1931). Thermal Energy Studies. V. The Heat Capacity of Nitrogen Pentoxide at Low Themperatures. *J. Am. Chem. Soc.*, *53*(10), 3683–3693.

Gray, P. (1958). The chemistry of dinitrogen tetroxide. *Roy. Inst. of Chem. Monograph*(4), 36.

Gray, P. & Yoffe, A. (1955). The Reactivity and Structure of Nitrogen Dioxide. *Chem. Rev.*(6), 1069–1154.

Griffith, E. (1963). Phase Transitions of the Ammonium Nitrate-Magnesium Nitrate System. *J. Chem. and Eng. Data.*, *8*(1), 22–25.

Guiochon, G. (1960). *Annales de chimie.*, *5*(13), 295–349.

Hala, E., Boublsk, T. & Kuchynka, K. (1960). Gleichgewicht Flussigkeit-Dampf. Abhangigkeit der Zusammensetzung des azeotropischen Gemssches des Systevs Salpetersare – Wasser vom Druck *Collit. Czechosl. Chem. Commun.*, *25*(2), 579–582.

Hartley, S., Holmes, W. S., Jacques, J. K., Mole, M. & McCoubrey, J. C. (1963). Thermochemical properties of phosphorus compounds. *Quart. Rev. Chem. Soc. (London)*, *17*(2), 204–223.

Heertjes, P. (1957). Nitreerzuren Samengesteld uit HNO3 en SO3. *Chem. Weekblad*, *53*(26), 343–346.

Hendricks, S., Posnjak, E. & Kracek, F. (1932). Molekullrotation im fesien Zusland. Die Anderung der Krystallsirukiur von Ammoniumnitrat mit der Temperatur. *J. Amer. Chem. Soc.*, *54*, 2766–2786.

Hisatsune, J., Devlin, J. & Wada, Y. (1962). Vibrational spectrum and structure of N_2O_5. *Spectrochim. acta.*, *18*(12), 1641–1653.

Hodgman, C. (Ред.). (1955–1956). *Handbook of chemistry and physics* (T. 2). Cleveland, Ohio: Chemical Rubber Company.

Hopper, J. (1974). Physical and The Thermodynamic Properties Oxides of Nitrogen N_2O_4, NO, NO_2. *Chem. Eng.*, *81*(16), 99–106.

Ingold, C. & Millen, D. (1950). Infrared absorptions of Solutions of Nitric Acid and of Dinitrogen Pentoxide. *J. Chem. Soc.*, 2612–2619.

Ivanova, A., Slavinskaya, E. & Mokrinskii, V. (2003). The role of support in formation of the manganese-bismuth oxide catalyst for synthesis of nitrous oxide through oxidation of ammonia with oxygen. *Journal of Catalysis*, *221*(1), 213–224.

Jones, R. & Thorn, J. (1949). The Ultraviolet Absorption Spectra of Nitric Acid Solutions. *Canadian Journal of Research*, *27*(b), 580–603.

Kashkin, V., Lakhmostov, V. & Zolotarskii, I. (2003). Studies on the onset velocity of turbulent fluidization for alpha-alumina particles. *Chemical Engineering Journal, 91*, 215–218.

Kay, W. & Stern, A. (1955). Phase Relations of Nitric Acid at Physicochemical Equilibrium. *Ind. Eng. Chem., 47*(7), 1463–1465.

Keenan, A. & Dimitriades, B. (1961). Differential Rate Method for Kinetic Measurements. Thermal Decomposition of Ammonium Nitrate. *Trans. of the Faraday Soc., 57*(462, pt.6), 1019–1023.

Kummer, W. (1999). *In situ Bildung von Distickstoffoxid in der Atmosphäre: Diodenlaserspektroskopische Laboruntersuchung zu Bildungsprozessen und Berechnung der globalen Quellstärken.* Diss. zur Erlangung des Grades Doktor der Naturwissenschaften dem Fachbereich Chemie, Universität GH, Essen.

Küster, F. & Kremann, R. (1904). Über die Hydrate der Salpetersäure. Eine Antwort an Herrn Hugo Erdmann. *Z. Anerg. Allg. Chem., 41*(1), 1-42.

Landolt, G. & Börnstein, A. (1923). *Physikalisch-chemische Tabellen*. Berlin: Springer.

Lee, W. & Millen, D. (1956). The Electrical Conductances of Solutions of Dinitrogen Pentoxide and of Water. The Extent of the Self-dissociation of Nitric Acid. *J. Chem. Soc., 0*(11), 4463–4469.

Lloyd, L. & Wyatt, P. (1955). The Vapour Pressures of Nitric Acid Solutions. Part I. New Azeotropes in the Water Dinitrogen Pentoxide System. *J. Chem. Soc.*, 2248–2252.

Lloyd, L. & Wyatt, P. (1957). The Vapour Pressures of Nitric Acid Solutions. Part II. The behaviour of Solutes in Nitric Acid. *J. Chem. Soc.*, 4268-4274.

Lowry, T. & Lemon, J. (1935). Propertus of the oxides of nitrogen . *J. Chem. Soc.*, 692–696.

Lowry, T. & Lemon, J. (1936). Propertus of the oxides of nitrogen. *J. Chem. Soc.*, 134–138.

Ludvíková, J., Jabłońska, M. & Jirátová, K. (2016). Co-Mn-Al mixed oxides as catalysts for ammonia oxidation to N_2O. *Research on Chemical Intermediates, 42*(3), 2669–2690.

Lynn, S., Mason, D. & Corcuran, W. (1955). Ionisation in solutions of nitrogen dioxide in nitric acid from optical-absorbanse measurements. *J. Phys. Chem., 59*(3), 238–240.

Marzo Rodrigo, L. & Marzo Rodrigo, J. (1980). Acido nítrico concentrado: situación actual de la tecnología. *Ingenieria quimica*(134), 87–91.

Masalitina, N. & Savenkov, A. (2015). Catalytic ammonia oxidation to nitrogen (I) oxide. *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*(9-10), 71–74.

Mc Collum. (1927). The specific heat of gaseous nitrogen tetroxide. *J. Am. Chem. Soc., 49*(2), 28–39.

Morris, E. (1973). Reaction of Dinitrogen Pentoxide with Water. *J. Phys. Chem., 77*(16), 1929–1932.

Moson, D., Patker, J. & Vango, S. (1955). Viscosity and Density of the Nitric Acid-Nitrogen Dioxide Water System. *J. Phys. Chem., 59*(6), 511–516.

Nagatani , M. & al. (1964). *Kogyo Kagaku Zassi*. *67*(9; 12), 1342–1346; 2010–2014.

Nagatani, M. & al. (1967). *Kogyo Kagaku Zassi*., *70*(10), 1633–1637.

Nagatani, M., Seiyama, T., Sakiyama, M. & al. (1967). Heat capacities and thermodynamic properties of ammonium nitrate crystal: phase transitions between stable and metastable phases. *Bull. of the Chem. Soc. of Japan, 40*, 1833–1844.

Neimann, J., Goliter, H. & Heiwood, A. (2000). DMC2S MKS Modulates Katalysator system. *Intern. Confernational & Exibition*, (303-310). Vienna.

Noskov, A., Zolotarskii, I. & Pokrovskaya, S. (2003). Ammonia oxidation into nitrous oxide over Mn/Bi/Al catalyst. I. Single cooling tube experiments. *Chemical Engineering Journal, 1991*(2–3), 235–242.

Noskov, A., Zolotarskii, I. & Pokrovskaya, S. (2005). Ammonia oxidation into nitrous oxide over Mn/Bi/Al catalyst: II. Fluidized bed reactor experiments. *Chemical Engineering Journal, 107*(1–3), 79–87.

Ogg, R. & Ray, J. (1956). Nuclear magnetic N^{14} resonance spectra, molecular structures, and exchange reactions in the system N_2O_5–NO_2^+–NO_3^-–H_2O. *J. Chem. Phys., 25*(6), 1285–1286.

Okon, K. (1960). Nowe metody wytwarzanid pieciotlenku azotu. *J. Roczniki Chemii., 34*(5), 1279–1280.

Pascal & Garnier. (1919). Relations entre le peroxyde d'azote et l'acide nitrique. *Bull. Soc. Chim., 25*, 309–321.

Pérez-Ramirez, J., Kapteijn, F., Schöffel, K. & Moulij, J. (2003). Formation and control of N_2O in nitric acid production: Where do we stand today? *Applied Catalysis B: Environmental, 44*(2), 117–151.

Perman, E. & Howells, W. (1923). The Properties of Ammonium Nitrate. Part VI. The Reciprocal Salt Pair Ammonium Nitrate and Potassium Sulphate. *J. Chem. Soc., 123*, 2128–2134.

Petker, I. & Mason, D. (1964). Viscosity of the N_2O_4 – NO_2 Gas System. *J. Chem. Ind. Data, 9*(2), 280–281.

Pignet, T. & Schmidt, L. (1975). Kinetics of NH_3, oxidation on Pt, Rh and Pd. *Journal of catalysis., 40*(2), 212–225.

Plessen, H. & Schalles, H. (1987). Entwicklung des Pauling-Verfahrens zur Regeneration von Abfallsöure. *Chemie Ingenieur Technik, 59*, 470–475.

Potier, A. (1956). *Bull. Chim. France*(1), 47–49; 50–53.

Potier, A. (1956). Étude des propriétés thermodynamiques des systémes acide nitrique – peroxide d´azote-acide nitrique. *Ann. fas. Sci. univ. Toulouse sci. math. et sci. phys. , 20*, 1–98.

Potier, A. & Potier, J. (1957). Les binaires acide nitrique-nitrates alcalinst. *Bul. Soc. Chim. France*(11, 12), 1317–1321; 1321–1325.

Purcell, R. & Chesman, G. (1932). The System Nitric Oxide – Nitrogen Peroxide. *J. Chem. Soc.*, 826–835.

Ramsay, W. & Schields, J. (1983). The Molecular Complexity of Liquids. *J. Chem. Soc., 63*, 1089–1109.

Ray, J. & Ogg, R. (1957). Kinetics of the nitrogen dioxide catalyzed oxidation of nitric oxide. *J. Chem. Phys., 26*(5), 984–988.

Ray, J. & Ogg, R. (1957). The Heat of Formation of Jaseous Nitrogen Pentoxide. *J. Chem. Phys., 61*(6–8), 1087–1088.

Razouk, R. & Walmsley, D. (1974). Surfase Tension Measurement by the Differential Maximum Bubble Pressure Method Using a Pressure Transducer. *J. Colloid. And Interfase Sci., 47*(2), 515–520.

Reamer, H. & Sage, B. (1952). Volumetric behavior of nitrogen dioxide in the liquid phase. *Ind. Eng. Chem., 44*, 185–187.

Richter, G. & Sage, B. (1957). Thermal Conductivity of Fluids Nitrogen Dioxide in the Liquids Phase. *J. Chem. Eng. Data., 2*, 61-66.

Richter, G., Reamer, H. & Sage, B. (1953). Viscosity of Nitrogen Dioxide in the Liquid Phase. *Ind. Eng. Chem., 45*, 2117–2119.

Robertson, A. (1948). The thermal decomposition of pentaerythritol tetranitrate, nitroglycerin, ethylenediamine dinitrate and ammonium nitrate. *J. Soc. Chem. Ind., 67*(6), 221–224.

Robertson, G., Moson, D. & Sage, D. (1952). *Ind. Eng. Chem., 29*(6), 439–451.

Robertson, G., Mason, D. & Corcoran, W. (1955). The kinetics of the thermal decomposition of nitric acid in the liquid phase. *J. Chem. Phys., 59*(8), 683–690.

Robertson, G., Mason, D. & Sage, D. (1952). *Ind. End. Chem., 44*(12), 2928–2930.

Rosser, W., Inami, S. & Wise, H. (1963). The kinetics of decomposition of liquid ammonium nitrate. *J. Phys. Chem., 67*(9), 1753–1757.

Rossini, F. & al. (1952). *Selected values of chemical thermodynamic properties.* Washington, DC: Circular of the National Bureau of Standards 500, U.S. Government Printing Office.

Runge, I. & Treibs, W. (1962). Die Darstellung von N-Nitroacyl-alkylamiden und-dialkylamiden mit Hilfe von Distickstoffenoxyd. *J. fur praktishe Chemie., 15*(3–6), 223–227.

Sage, B. & Hough, E. (1950). Calorimeter for some corrosive liquids. *Analytical Chem., 22*(10), 1304–1307.

Savenkov, A., Bliznyuk, O. & Kuznetsov, P. (2015). Modeling of ammonia oxidation on a platinoid catalyst, taking into account the N_2O formation. *Russian Journal of Applied Chemistry, 88*(10), 1563–1569.

Savenkov, A., Masalitina, N. & Ogurtsov, A. (2016). Selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 for limiting air pollution in N_2O production. *Ukrainian-Polish Conference*

«The problems of air pollution and purification: control, monitoring, catalytic, photocatalytic and sorption methods of treatment», (105–106). Kyiv.

Savenkov, A., Masalitina, N. & Rossikhin, V. (2016). Selective oxidation of ammonia to N_2O over Mn-Bi mixed oxide catalyst, modified with cerium and copper oxides: catalytic performance and characterization. *XII Международна научна практична конференция «Новината за напреднали наука – 2016»*, *12*, (6–62). София.

Scheuer, O. (1911). Orthobare Dichten von N_2O_4, Kapillarität und Viskosität. *Anz. Akad. Wien.*, *48*, 304–307.

Schlinger, W. & Sage, B. (1950). Volumetric behavior of nitrogen dioxide. *Ind. Eng. Chem.*, *42*(10), 2158–2163.

Selleck, F., Reamer, H. & Sade, B. (1953). Volumetric and Phase Behavior of Mixtures of Nitric Oxide and Nitrogen Dioxide. *Ing. Eng. Chem.*, *45*(4), 814–819.

Shah, M., & Oza, T. (1932). The decomposition of ammonium nitrate. *J. Chem. Soc.*, 725–736.

Shaw, A. & Vosper, A. (1971). Dinitrogen Trioxide. Part IX. Stadiliti of Dinitrogen Trioxide in Solution. *J. Chem. Soc.A., 10*, 1592–1595.

Shaw, A. & Vosper, A. (1971). Dinitrogen Trioxide. Part X. The Densiti of Dinitrogen Trioxide and its Mixtures Dinitrogen Tetroxide and Some Organic Solvents. *J. Chem. Soc. A., 17*, 2708–2710.

Sjölin, C. (1971). Influence of moisture on the structure and quality of ammonium nitrate prills. *J. Agr. Food. Chem., 19*(1), 83–95.

Slavinskaya, E., Veniaminov, S. & Notté, P. (2004). Studies of the mechanism of ammonia oxidation into nitrous oxide over Mn-Bi-O/α-Al_2O_3 catalyst. *Journal of Catalysis.*, *222*(1), 129–142.

Smith, D. & Hedberq, K. (1956). Molecular Structure of Gaseous Dinitrogen Tetroxide. *J. Chem. Phys., 25*(6), 1282–1283.

SÖHNE ADOLF PLINKE. (б.д.). Рекламные материалы. Германия: Химико-техническое бюро.

Sokolov, V., Litvin, L., Martynenko, V. & Suvorin, A. (2004). Substitution of Alumina by Spent Catalyst Carrier in the Refractory Production. *Global Symposium on Recycling, Waste, Treatment and Clean Technology "REWAS–04"*, (381–390). Madrid.

Stern, S., Mullhaupt, I. & Kay, W. (1960). The Physicochemical Properties of Pure Nitric Acid. *Chem. Rew., 60*(2), 185–188.

Stripling, M. (1941). Drying Air with Phosphoric Acid in a Packed Tower. *Ind. Eng. Chem., 33*(9), 910–915.

Suvorin, A. & Sokolov, V. (2008). Generation, Recycling and Reutilization of Waste at Production and Operation of Catalyst for Chemical Industry in the Cis. *Global symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology. «REWAS – 2008»*, (1507–1515). Cancun, Mexico.

Suvorin, A. & Sokolov, V. (2009). Extending the life cycle of catalysts by application of the simplified technology for their regeneration. *Twin World Congress and World Resources Forum, Technologies for Materials Recycling and Re-Integration R`09*. Davos.

Tait, C., Happe, J., Sprague, R. & Cordes, H. (1956). Kinetics of thermal decomposition of liquid nitric acid. *J. Am. Chem. Soc.*, *78*(12), 2670–2673.

Taylor, E., Baker, C. & Lyne, L. (1951). Conductance of Ammonium Nitrate in Water – Nitric Acid – Nitrogen Pentoxide Mixtures at Varions Temperatures. *// Canadian J. Chem., 29*, 452–460.

Taylor, E., Lyne, L. & Follows, A. (1951). Conductance Measurements in Water – Nitric Acid – Nitrogen Pentoxide Mixtures at Varions Temperatures. *Canadian J. Chem., 29*, 439-451.

Techniques for producing concentrated nitric acid. (1981). *Nitrogen*(129), 32–39.

Theobald, H. (1968). Mesungen zum Gleichgewicht Salpetersare-nitrose Gase. *Chem. Ing. Techn.*(15), 763–765.

Vandoni, R. & Laydy, M. (1951). Détermination des tensions de vapeur partieles des mélanges HNO_3–H_2O–N_2O4 entre 0°. *Memorial des Services Chemiques de l'Etat, 36*, 261–268.

Vandoni, R. & Viala, R. (1945). Étude du mélange acide nitrique-anhydride acétique par la methode des tensions de vapeur. *Memorial des Services Chemiques de l'Etat, 32*, 80–86.

Vast, P. & Heubel, J. (1965). Sur la reaction entre l'anhydride nitrigue et l'ammoniac a basse temperature. Caracterisation de la nitramide. *C. R. Acad. Sci., 260*(22), 5799–5801.

Vast, P. & Heubel, J. (1967). Reactions entre l'ammoniac liguide et guelgues sels de nitryle. *C. R. Acad. Sci., 264*(21), 1697–1699.

Vegard, L. (1931). Die Kristallstruktur von N_2O_4. *Zeitschrift für Physik, 71*(8), 299–300.

Verhock, F. & Daniels, F. (1931). The Dissociation Constants of Nitrogen Tetroxide and of Nitrogen Trioxide. *J. Chem. Soc., 53*, 1250–1263.

Vitse, P. (1971). Composes sulfonitriques dans le domaine des oleums et pernitrols. Equilibres liquide-solide dans binares SO_3–$H_2S_2O_7$, SO_3–N_2O_5 et la coune SO_3–HNO_3. *Bul. Soc. Chem. France.*(4), 1273–1278.

Vitse, P. (1972). Composes sulfonitriques dans le domaine des oleums et pernitrols. III – identification spectrografique des particules Theorie Acide – Base de formation. *Bul.Soc. chim. France*(1), 92–98.

Vitse, P. & Potier, A. (1971). Composes sulfonitriques dans le domaine des oleums et pernitrols. I – Coupes isotermes dans le diagramme des equilibres liquide-solide du ternaire SO_3–N_2O_5–H_2O. *Bul. Soc. Chim. France*(4), 1266–1272.

Vosper, A. (1970). Dissociation of Dinitrogen Tetroxide in the Gas Phase. *J. Chem. Soc.A., 4*, 625–627.

Vosper, A. (1971). Dinitrogen Trioxide. Part VIII. Vapour-Liquide Equilibria in the System Dinitrogen Trioxide – Dinitrogen Tetroxide. *J. Chem. Soc. A., 10*, 1589–1592.

Vosper, A. & Shaw, A. (1970). Dinitrogen Trioxide. Part VII. The Absorption of Nitric Oxide by Dinitrogen Tetroxide and the Preparation of Pure Dinitrogen Trioxide. *J. Chem. Soc. A., 13*, 2193–2193.

Warms, G. (1961). *Франція Патент № 1336071*.

Whittaker, A., Spraque, R., Skolnik, S. & Smith, G. (1952). Vapour Pressures and Freezing Points of the System Nitrogen Tetroxide – Nitric Oxide. *J. Amer. Chem. Soc., 74*(19), 4794–4797.

Winterhaber, H. (2003). *Німеччина Патент № 10302955*.

Winterhaber, H. (2004). Verbessertes Verfaren zur Salpetersäurekonzentrierung mit Magnesiumnitrat. *Chemie Ingenieur Technik, 7617*, 895-898.

Winterhaber, H. (2005). *Німеччина Патент № 102005006027B4*.

Wishaw, B. & Stokes, R. (1954). The Diffusion Coefficients and Conductances of Some Concentrated Electrolyte Solutions at 25°. *J. Amer. Chem. Soc., 76*(8), 2065–2068.

Wulf, O., Daniels, F. & Karrer, S. (1922). The Oxidation of Nitrogen Tetroxide by Ozone. *J. Am. Chem. Soc., 44*(11), 2398–2401.

Wyatt, P. (1954). Vapour phase reactions and the Duhem – Margules equation (with some reference to nitric acid). *Trans. Faraday Soc., 50 (part 4)*(376), 352–357.

Агаев, Н., Алосманов, М. & Абдулаев, А. (1990). Разработка новых методов производства фосфорных удобрений с использованием смеси отработанных растворов минеральных кислот. *Обзорн. инф. сер. "Минеральные удобрения и серная кислота"*.

Акиншин, П., Вилков, Л. & Россоловский, В. (1960). Электронографическое исследование строения молекул азотной кислоты и азотного ангидрида в парах. *Структурная химия, 1*(1), 5–11.

(1966). *Англия Патент № 1026946*.

Андреев, М. & Бродский, А. (1987). *Технология фосфорных и комплексных удобрений*. Москва: Химия.

Антипенко, Г. (1952). Азотная кислота с окислами азота как окислитель ракетных топлив. *Дис... канд. техн. наук 05.17.01*. Ленинград.

Антипенко, Г. (1962). *Азотные окислители для ЖРТ*. Москва: Б.И.

Антипенко, Г., Белецкая, Е. & Крылова, А. (1958). *Журн. прикл. хим., 31*(6), 859–864.

Антипенко, Г., Белецкая, Е. & Крылова, А. (1958). *Журн. прикл. хим., 32*(8), 1723–1725.

Арнольд, Т. (1967). Исследование процесса взаимодействия окислов азота с озонированным кислородом и опыты синтеза высших окислов азота. *Дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01*. Москва.

Арутюнян, В., Барабаш, И., Хохлов, С. & др. (б.д.). *СССР Патент № 1061389*.

Атрощенко, В. (1976). *Кинетика абсорбционных процессов.* Киев: Вища школа.

Атрощенко, В. & Ивахненко, М. (1972). Абсорбция окислов азота на ситчатых тарелках. *Химическая технология*(1), 8–11.

Атрощенко, В. & Каргин, С. (1970). *Технология азотной кислоты.* Москва: Химия.

Атрощенко, В. & Каут, В. (1958). Кинетика поглощения окислов азота концентрированной азотной кислотой. *Журнал прикладной химии, 31*, 352–360.

Атрощенко, В. & Перлов, Е. (1972). *Номограммы в технологии азотной кислоты.* Ленинград: Химия.

Атрощенко, В. & Седашева, Е. (1952). О скорости поглощения окислов азота растворами щелочи и азотной кислоты. *Журнал прикладной химии, 25*(11), 1143–1145.

Атрощенко, В., Былинкин, В. & Засорин, А. (1970). О кинетике абсорбции концентрированных окислов азота под давлением. *Вестник Харьковского политехнического института, 40*(3), 12–15.

Атрощенко, В., Гончаренко, Г., & Седашева, Е. (1965). Кинетика поглощения двуокиси азота твердой окисью кальция. *Хімічна промисловість., 1*(2), 7–10.

Атрощенко, В., Захаров, Е. & Кутовий, В. (1974). Дослідження впливу щільності зрошення на нітроолеумну абсорбцію. *Вісник Харківського політехнічного інституту, 91*(6), 12–15.

Атрощенко, В., Конвисар, В. & Конвисар, Л. (1977). Абсорбция окислов азота растворами азотной кислоты. *Химическая промышленность, 9*, 24–26.

Атрощенко, В., Конвисар, В., Печенко, Т. & Шапка, А. (1974). Исследование кинетики абсорбции окислов азота при повышенных температурах. *Материалы отраслевого семинара по вопросам создания отечественного крупнотоннажного агрегата производства азотной кислоты*, 60–63.

Атрощенко, В., Кутовой, В., Плахотнюк, Н. & др. (1977). Исследование процесса абсорбции окислов азота под давлением. *Вестник Харьковского политехнического института*(126), 15–18.

Атрощенко, В., Плахотнюк, Н., Захаров, Е. & др. (1976). Исследование абсорбции окислов азота азотной кислотой под давлением. *Вестник Харьковского политехнического института, 107*(8), 17–20.

Атрощенко, В., Удовенко, А., Кутовой, В., Смалий, Н. & Созонтов, В. (1981). *СССР Патент № 179686*.

Афанасьева, Г. & Тихонова, Р. (1978). *Хим. пром. за рубежом, 2*, 3–30.

Бабаков, А. & Приданцев, М. (1971). *Коррозионные стали и сплавы.* Москва: Металлургия.

Багатуров, С. (1961). *Теория и расчет перегонки и ректификации.* Москва: Гостоптехиздат.

Багатуров, С. (1974). *Основы теории и расчета перегонки и ректификации.* Москва: Химия.

Баранов, А., Карев, В. & Ченцова, Л. (1964). *СССР Патент № 165681*.

Батунер, Л. & Позин, М. (1974). *Математические методы в химической технике.* Ленинград: Химия.

Безпрозванных, А., Бармин, М., Бездудный, Ф. & др. (1994). *РФ Патент № 2106899*.

Бекназаров, А., Голубев, И. & Михельсон, И. (1974). *Азотная промышленность*(3), 25–30.

Беляева, О. & Тимофеев, Б. (1972). Исследование вклада местных сопротивлений при определении вязкости газов методом падающего груза. *Весці АН БССР*(1), 43–48.

Беляева, О., Максимов, Б., Нестеренко, В. & др. (1968). Экспериментальное исследование вязкости системы $N_2O_4 \leftrightarrow NO_2 \leftrightarrow 2NO+O_2$ в диапазоне температур 300–780 К и давлений 1–50 атм. В *Тепло- и массоперенос*(Т.7), 447–451. Минск.

Беляева, О., Тимофеев, Б. & Ягодницын, В. (1974). Исследование коэффициента динамической вязкости газообразной диссоциирующей четырехокиси азота. *Весці АН БССР*(2), 65–70.

Беляева, О., Тимофеев, В. & Шупаев, В. (1980). Экспериментальное исследование вязкости жидкой четырехокиси азота. *Весці АН БССР*(4), 78–81.

Бескаравайный, И., Воропаев, М., Лямин, В. & др. (1988). *Производство концентрированной азотной кислоты нитрат-магниевым способом: Учебное пособие для рабочих профессий.* Москва: НИИТЭХИМ.

Бикова, С., Суворін, О. & Мельничук, Н. (2005). Дослідження складу і властивостей стічних вод виробництва каталізаторів. *Науковий вісник будівництва*(31), 139–142.

Билык, А., Гладкий, Н., Котелевский, Ю. & др. (1973). Экспериментальное исследование коэффициента теплопроводности четырехокиси азота в жидком и плотном газовом состоянии при сверхкритических давлениях. *Весці АН БССР*(1), 102–108.

Билык, А., Гладкий, Н., Котелевский, Ю. & др. (1975). Теплопроводность жидкой четырехокиси азота в диапазоне температур 270-400 К и давлений 0,1–20 МПа. *Теплоэнергетика*(6), 75-76.

Билык, А., Котелевский, Ю. & Мишина, Л. (1971). Экспериментальное исследование коэффициента теплопроводности диссоциирующей четырехокиси азота в широком диапазоне давлений и температур. *Весці АН БССР*(4), 114–123.

Близнюк, О., Клещев, Н., Огурцов, А. & та ін. (2013). Нестационарная кинетика каталитического восстановления оксида азота (I) аммиаком. *Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем: матеріали VI Міжнародної науково-технічної конференції., 1*, 14–15. Одеса.

Близнюк, О. (1998). К вопросу оптимальной конструкции катализаторных сеток в контактных аппаратах окисления аммиака. *Вестник Харьковского государственного политехнического университета*(3), 167–171.

Близнюк, О. (2000). Исследование аэродинамических характеристик реактора каталитического окисления аммиака с объемным расположением каталитических элементов. *Інтегровані технології та енергозбереження*(1), 79–83.

Близнюк, О. (2000). Разработка нового способа получения медицинской закиси азота. *Інтегровані технології та енергозбереження*(2), 68–72.

Близнюк, О. (2009). Каталитические процессы в технологии оксидов азота и азотной кислоты. *Дис. ... доктора техн. наук : 05.17.01*. Харьков.

Близнюк, О. & Савенков, А. (2004). Технологические основы получения оксида азота (I) . *Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин*, (20–21). Черкаси.

Близнюк, О., Савенков, А. & Ратушная, Л. (2007). Исследование путей сокращения образования закиси азота в производстве азотной кислоты. *XV Междунар. научно-практ. конф.* (231–236). Харків: Сага.

Близнюк, О., Клещев, М. & Огурцов, О. (2016). Золь-гель синтез та фізико-хімічне дослідження наноструктурованих багатоко-мпонентних оксидних каталізаторів селективного відновлення N_2O амоніаком. *Хімічна промисловість України*(5-6), 66–73.

Близнюк, О., Клещев, Н. & Огурцов, А. (2013). Оптимизация процесса селективного низкотемпературного восстановления N_2O аммиаком. Модификация оксидной каталитической системы. *Интегрированные технологии и энергосбережение*(3), 50–59.

Близнюк, О., Противень, И., Савенков, А. & др. (2001). Исследования кинетики окислительных процессов на поверхности железооксидных катализаторов. *Вісник НТУ "ХПІ"*(23), 54–57.

Близнюк, О., Савенков, А. & Голобородько, Н. (1997). Каталитическое окисление аммиака с объемным расположением сеток. *I Украинская науч.-техн. конф. по катализу*, (61–62). Северодонецк.

Близнюк, О., Савенков, А. & Огурцов, А. (2005). Исследование и разработка новой технологии получения оксида азота (I) – закиси азота. *Вісник НТУ «ХПІ»*(25), 37–46.

Близнюк, О., Савенков, А. & Огурцов, О. (2011). Дослідження кінетичних закономірностей низькотемпературного окиснення аміаку до N_2O на Mn-Ni-Bi-Li-O каталізаторі. *Интегрированные технологии и энергосбережение*(1), 18–22.

Близнюк, О., Савенков, А. & Огурцов, О. (2011). Исследование физико-химических свойств кобальт- и железосодержащих оксидных катализаторов селективного восстановления N_2O аммиаком. *Вісник НТУ "ХПІ"*(27), 47–54.

Близнюк, О., Савенков, А. & Ратушная, Л. (2007). К вопросу уменьшения выбросов закиси азота в производстве азотной кислоты. *Экология и промышленность, 3*(12), 46–49.

Близнюк, О., Савенков, А. & Ратушная, Л. (2008). Эмиссия N_2O в атмосферу и уменьшение выбросов оксида азота (I) в азотнокислотных установках. *Экотехнологии и ресурсосбережение, 5*(81), 65–68.

Близнюк, О., Савенков, А. & Співаков, А. (2001). Дослідження оксидної стільникової системи в каталітичному процесі технології концентрованих оксидів азоту. *Праці Одеського політехнічного університету*(3(15)), 264–267.

Близнюк, О., Савенков, А., Яковишин, В. & ін. (2010). Зниження виходу нітроген (I) оксиду при високотемпературному окисненні аміаку. *Вісник НТУ «ХПІ»*(13), 8–12.

Близнюк, О., Савенков, А., Яковишин, В. & ін. (2010). Утворення N_2O в технології нітратної кислоти. *Хімічна промисловість України, 3*(98), 3–7.

Бриджмен, П. (1935). *Физика высоких давлений* . М.-Л.: ОНТИ.

Брицке, Э. & др. (1949). *Термодинамические константы неорганических веществ.* Москва: Изд. АН СССР.

Бродский, А., & др. (1969). *ДАН СССР, 189*(5), 1055–1057.

Бронштейн, И. & Семендяев, К. (1981). *Справочник по математике.* Лейпциг-Москва: Тойбнер-Наука.

Бубнов, В., Гусаров, В. & Кулешов, Г. (1969). Экспериментальное исследование P-V-T-свойств диссоциирующей четырехокиси азота. *Весці АН БССР, фіз.-энерг. навук.*(3), 129–134.

Бурмистрова, О., Карапетьянц, М. & Каретников, Г. (1974). *Практикум по физической химии.* Москва: Высшая школа.

Варгафтик, Н. & Осьминин, Ю. (1956). *Теплоэнергетика*(7), 11–16.

Вержинская, А. & Хасаншин, Т. (1970). Экспериментальное исследование P-V-T-зависимости диссоциирующей четырехокиси азота в широком интервале температур и давлений. В *Диссоциирующие газы как теплоносители и рабочие тела энергетических установок* (195–202). Минск: Наука и техника.

Вильдт, А., Тинякова, И., Василенко, Л. & др. (1988). Направления усовершенствования оборудования и технологии производства концентрированной азотной кислоты прямым синтезом. *Тез. докл. VI Всесоюзного семинара "Совершенствование агрегатов производства азотной кислоты"*, (17–19). Черкассы.

Витюк, Л., Головский, В. & Табачников, А. (1979). Экспериментальное исследование термодинамических свойств четырехокиси азота в интервале температур 230–340 К. 20 с. Черкассы: Деп. в ОНИИТЭхим.

Гайфуллин, А., Ермоленко, В. & Левчук, Н. (1976). Поверхностное натяжение четырехокиси азота и ее смесей с азотной кислотой и окисью азота. В

Диссоциирующие газы как теплоносители и рабочие тела энергетических установок. (Т.1), 109–112. Минск.

Гельбштейн, А. & Темкин, М. (1953). *Журн. общ. химии, 23*(8), 1278–1280.

Голубев, И., Кияшева, В. & Рогов, Л. (1969). *Труды ГИАП*(24), 173–177.

Горфункель, Е. & Кильман, Я. (1956). Получение растворов нитрит-нитрата кальция. *Труды ГИАП*(5), 261–263.

ГОСТ 11125-84. (2006). *Кислота азотная особой чистоты. Технические условия. (Измененная редакция, Изм.№ 1)*, 26 с. Москва: Стандартинформ.

ГОСТ 4461-77. (2006). *Реактивы. Кислота азотная. Технические условия. (Измененная редакция, Изм.№ 1, № 2).*, 8 с. Москва: Стандартинформ.

Дашук, А., Гребеньков, А., Вержинская, А. & др. (1980). Экспериментальное исследование изобарной теплоемкости и теплопроводности растворов N_2O_4 – NO в жидкой фазе. *Инж.-физ. журн., 38*(4), 662–667.

Дашук, А., Гребеньков, А., Вержинская, А. & др. (1981). Изобарная теплоемкость диссоциирующей четырехокиси азота. Экспериментальное исследование в газовой фазе в области давлений 0,9–5 МПа. *Весці АН БССР*(3), 59–64.

Джонсон, Н. & Лион, Ф. (1982). *Статистика и планирование эксперимента в науке и технике: Методы обработки данных.* Москва: Мир.

Дубинский, Я. & Дорфман, А. (1987). К вопросу управления стадиями концентрирования азотной кислоты нитрат-магниевым способом. *Экспрессинформ. НИИТЭХИМ. Автоматиз. хим. пр-в*(4), 1–4.

Дьяков, Ю., Лукичев, А. & Тимофеев, Б. (1986). Современные требования к технологическим средам и химикатам, используемым для микроэлектроники. *Электронная промышленность*(7), 2–11.

Ефимов, В. (1972). Пути совершенствования технологии производства концентрированной азотной кислоты методом прямого синтеза. *Дисс... докт. техн. наук: 7.0911602*, 343 с. Харьков: ХПИ.

Захаров, Е., Атрощенко, В. & Кутовой, В. (1974). Кинетика абсорбции двуокиси азота концентрированной азотной кислотой под повышенным давлением. *Материалы отраслевого семинара по вопросам создания отечественного крупнотоннажного агрегата производства азотной кислоты*, 64–65.

Захаров, И., Суворин, А., Колбасин, А. & др. (2007). Квантовохимические DFT расчеты хемосорбции и реакционной способности NO на поверхности металлической меди Cu(100). *Журнал структурной химии, 48*, 155–168.

Иванова, А., Славинская, Е., Полухина, И. & др. (2001). *РФ Патент № 2185237*.

Ильинская, А. & Конторович, П. (1960). Потенциометрический анализ расслаивающихся тройных смесей HNO_3–N_2O_4–H_2O. *Труды ГИАП, Химия и хим. технология*(11), 353–358.

Ильюхин, Ю., Дашук, А., Поведайло, Г. & др. (1976). Экспериментальное исследование изобарной теплоемкости равновесно диссоциирующей

четырехокиси азота вблизи линии насыщения в околокритической области. *Весці АН БССР*(3), 104–109.

Ищенко, А., Шестозуб, А., Караваев, М. & др. (1985). Современные методы производства и направления исследований химиии и технологии концентрированной азотной кислоты. *Обзорн. инф. сер. "Азотная промышленность"*, 25 с. Москва: НИИТЭХИМ.

Каганский, И. & др. (1961). Давление насыщенных паров над высококонцентрированным нитроолеумом. *Журнал прикладной химии, 34*(5), 1087–1092.

Казаков, А., Андриенко, Л. & Рубцов, Ю. (1978). Кинетика и механизм термического разложения водных растворов азотной кислоты. *Ред. ж. Физическая химия АН СССР(№ 2803-78 Деп)*, 13 с. Москва: ВИНИТИ.

Казаков, А., Андриенко, Л. & Рубцов, Ю. (1978). Кинетика и механизм термического разложения водных растворов азотной кислоты. Сообщение 2. *Ред. ж. Физическая химия АН СССР(№ 2802-78 Деп)*, 12 с. Москва: ВИНИТИ.

Казаков, В. (2007). *Основные этапы и перспективы развития Северодонецкого химического комбината. 1957–2007*. Северодонецк: ОАО "Северодонецкая городская типография".

Казаков, В. & Ворожбіян, М. (2007). Виробництво концентрованої нітратної кислоти. В *Технологія зв'язаного нітрогену* (295–319). Харків: НТУ "ХПІ".

Казаков, В., Созонтов, В., Гринь, Г. & др. (2002). Исследование процесса ректификации водных растворов азотной кислоты и оксидов азота, содержащих фтористый водород и ортофосфорную кислоту. *Вісник Національного технічного університету "ХПІ"*(17), 22–25.

Казаков, В., Созонтов, В., Гринь, Г. & др. (2002). Исследование фазового равновесия жидкость–пар системы HNO_3-H_2O-N_2O_4-HF-H_3PO_4. *Вісник Національного технічного університету "ХПІ"*(16), 59–62.

Карабасов, Ю. (Ред.). (2002). *Новые материалы* . Москва: "МИСИС".

Караваев, М. (1971). Коэффициенты активности компонентов системы HNO_3–N_2O_4–H_2O. *Химия и технология азотных удобрений. Труды ГИАП*(10), 47–53.

Караваев, М. (1972). Об образовании азотной кислоты при взаимодействии четырехокиси азота и воды в жидкой фазе. В *Исследования в области неорганической технологии. Соли, окислы, кислоты* (14–22). Ленинград: Наука.

Караваев, М. & Бессмертная, А. (1971). Упругость паров окислов азота и азотной кислоты над системой HNO_3–N_2O_4–H_2O. *Химия и технология азотных удобрений. Труды ГИАП*(6), 44–46.

Караваев, М. & Яровая, В. (1967). Давление насыщенных паров над растворами окислов азота в азотной кислоте повышенной концентрации. *Журн. прикл. химии, 40*(11), 234–2443.

Караваев, М., Засорин, А. & Клещев, Н. (1985). *Каталитическое окисление аммиака.* Москва: Химия.

Караваев, М., Кириллов, И. & Скворцов, Г. (1965). Десорбция окислов азота из растворов азотной кислоты промежуточной концентрации. *Изв. ВУЗов СССР. Химия и хим. технология*(3), 435–439.

Карапетьянц, М. & Карапетьянц, М. (1961). Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ. *Труды РХТУ им. Д.И.Менделеева,*(34), 3–165.

Карапетьянц, М. & Карапетьянц, М. (1968). *Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ.* Москва: Химия.

Касаткин, А. (1973). *Основные процессы и аппараты химической технологии.* Москва: Химия.

Касаткин, А., Плановский, А. & Чехов, О. (1961). *Расчет тарельчатых ректификационных и абсорбционных аппаратов.* Москва: Госиздатстандарт.

Кассандрова, О. & Лебедев, В. (1970). *Обработка результатов наблюдений.* Москва: Наука.

Каут, В. (1958). К вопросу интенсификации производства концентрированной азотной кислоты прямым синтезом. *Сб. научн. трудов., 18*(5), 77–81.

Каут, В. & Дмитриева, Н. (1971). Поверхностное натяжение растворов окислов азота и азотной кислоты с малым содержанием воды. *Труды ГИАП. Химия и технология азотных удобрений*(6), 315–319.

Каут, В., Лендер, Ю. & Дмитриева, Н. (1969). Температура кристаллизации растворов HNO_3–N_2O_4–H_2O. *Труды ГИАП. Химия и технология азотных удобрений*(1), 12–16.

Каут, В., Сукачев, В., Кулагина, В. & др. (1969). Температура кипения растворов HNO_3–N_2O_4–H_2O. *Труды ГИАП. Химия и технология азотных удобрений*(1), 5–10.

Каут, В., Удовенко, А., Созонтов, В., Штефан, С., Смалий, Н., Прохоров, В., Попов, В. (1979). *СССР Патент № 148359.*

Кашкин, В. (2007). Разработка технологических основ процесса получения закиси азота путем селективного окисления аммиака в реакторе с турбулентным псевдоожиженным слоем катализатораин. *Автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.17.08*, 16 с. Новосибирск, РФ: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

Ким, П., Никандров, И., Иошпа, И. & Малин, К. (1983). Совместное производство серной и азотной кислот с использованием концентрированного сернистого газа. *Хим. пром.*(9), 546 - 548.

Ким, П., Пастухова, Г. & Перетрутов, А. (1998). Исследование состава газовой фазы при денитрации серной кислоты восстановителями. *Хим. пром.*(11), 28-30.

Ким, П., Перетрутов, А., & Пастухова, Г. (1998). Денитрация отработанной серной кислоты отходом переработки спирта-сырца и некоторые его физико-химические свойства. *Хим. пром.*(12), 34–36.

Ким, П., Тимин, К., Борисенко, Л. & др. (2002). Обезвреживание отходящих газов концентрирования серной кислоты. *Хим. пром.*(3), 53–55.

Ким, П., Тимин, К., Казанцев, Б. & Пастухова, Г. (2002). Исследование процесса концентрирования серной кислоты. *Хим. пром.*(1), 9–12.

Кириллова, Ж. & др. (1984). *Использование отработанных серных кислот в СССР и за рубежом.* Москва: НИИТЭХИМ.

Клейнер, К. (1950). Гидратные комплексные соединения. *Журнал общей химии, 20*(221), 1747–1750.

Клепацкий, П. & Шанкин, В. (1975). Экспериментальное исследование P-V-T-зависимости диссоциирующей четырехокиси азота при P=5–190 бар и T=340–580 K. *Весці АН БССР*(1), 68–76.

Кобозев, Н., Шнеерсон, А., Еремин, Е. & др. (1949). *СССР Патент № 88845*.

Коган, В. (1968). *Гетерогенные равновесия.* Ленинград: Химия.

Кожинов, В. & Кожинов, Н. (1974). *Озонирование воды.* Москва: Стройиздат.

Кольтгоф, И. (1932). *Объемный анализ.* Ленинград: Госхимтехиздат.

Кольтгоф, И. & Фурман, М. (1935). *Потенциометрическое титрование.* Ленинград: Химтеорет.

Корчуганова, Е. & Суворин, А. (2002). Получение нитрата алюминия с использованием оксидов азота. *Матеріали конференції «Науково-технічні аспекти використання відходів кольорової металургії, в тому числі алюмінієвої промисловості і суміжних з нею виробництв»*, (32–34). Рівне.

Корчуганова, Е., Суворин, В., Мельников, Б. & др. (2004). Кинетика прокалки продуктов гомогенного осаждения в процессе получения активного оксида алюминия. *Вопросы химии и химической технологии*(1), 76–80.

Кравченко, И. (2011). К вопросу о сосуществовании NO_2, NO и O_2. *Інтегровані технології та енергозбереження*(2), 64–71.

Кравченко, И. (2011). Окисление N_2 и N_2O оксидом азота (IV) *Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, 10(2)*(ч.2), 56–59.

Кравченко, И. (2011). Фотохимические явления при газофазном распаде азотной кислоты. *Вопросы химии и химической технологии*(1), 102–106.

Кравченко, И., Бережная, Н., Дышловой, В. & др. (2010). Оценка времени жизни возбужденных частиц. *Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, 6(148)*(ч.2), 51–56.

Кравченко, И., Данько, Т. & Дышловой, В. (2009). Влияние температуры на время жизни возбужденных молекул NO_2 и O_2. *Матеріали XII Всеукраїнської*

науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Технологія-2009» з міжнародною участ., *ч.1*, 74. Сєвєродонецьк.

Кравченко, И., Дышловой, В., Захарова, О. & др. (2008). Приток N_2O в биосферу при сжигании топлива. *Збірник наукових праць Луганського національного аграрного університету. Серія: Технічні науки*(81), 376–382.

Кравченко, И., Дышловой, В. & Забирко, Е. (2011). Механизм термического распада азотной кислоты. *Экотехнологии и ресурсосбережение*(2), 41–45.

Кравченко, И., Дышловой, В. & Тюпало, Н. (2011). Окисление N_2 и N_2O до NO оксидом азота (IV) в присутствии озона. *Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, 15(169)*(ч.2), 55–64.

Кравченко, И., Дышловой, В., Захарова, О. & др. (2006). Исследование реакционной способности диоксида азота в окислительных процессах. *Вісник національного технічного університету «ХПІ»*(11), 75–82.

Кравченко, И., Дышловой, В., Захарова, О. & др. (2006). К вопросу о термостойкости оксида азота (I). *Вісті Автомобільно-дорожнього інституту*(2(3)), 128–132.

Кравченко, И., Дышловой, В., Захарова, О. & др. (2007). О возможности автокаталитического связывания молекулярного азота его окислами. *Украинский химический журнал, 73*(5-6), 91–100.

Кравченко, І. (2011). Використання озону для окиснення N_2O до NO нітроген діоксидом. *Вісник НТУ "ХПІ", 59*, 43–53.

Кравченко, І. (2012). Джерела опромінення NO_2 для отримання $O(^1D)$. *Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, 15(186)*(ч.2), 14–19.

Кравченко, І. (2013). Про фотосинтез NO при некогерентному опроміненні. *Східноєвропейський журнал передових технологій, 6/10(66)*, 16–20.

Кравченко, І. (2014). Підвищення економічної та екологічної ефективності виробництва адипінової кислоти шляхом фотоокиснення N_2O до NO. *Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, 9(216)*, 97–103.

Кравченко, І. & Дишловий, В. (2012). Використання озону для окиснення N_2 до NO нітроген діоксидом. *Вісник НУ «Львівська політехніка». Серія "Хімія, технологія речовин та їх застосування", 726*, 213–220.

Кравченко, І. & Щирова, К. (2015). Виробництво нітратної кислоти з використанням фотосинтезу NO. *Materialy XI miedzynarodowej naukowi-praktycznej konferencji «Naukowa przestrzen Europy – 2015». 23*, 83–85. Przemysl: Nauka i studia.

Кравченко, І., Дишловий, В. & Тюпало, М. (2011). *Україна Патент № 65486*.

Кравченко, І., Дишловий, В., Мілоцький, В. & ін. (2012). *Україна Патент № 71737*.

Кравченко, І., Тюльпінов, К., Дишловий, В. & ін. (2010). *Україна Патент № 55946*.

Красин, А. & Нестеренко, В. (Ред.). (1967). *Термодинамические и переносные свойства химически реагирующих систем* (Т. 1). Минск: Наука и техника.

Крель, Э. (1960). *Руководство по лабораторной ректификации*. Москва: Инлитиздат.

Кричевский, И. & Канторович, Л. (1935). Инверсия нитритов в нитраты. *Химическая промышленность*(2), 139-141.

Ксензенко, В. & Стасиневич, Д. (1995). *Химия и технология брома, иода и их соединений*. Москва: Химия.

Кулешов, Г. (1967). Термодинамические свойства диссоциирующей четырехокиси азота. I. Кривая упругости пара. *Весці АН БССР*(3), 53–59.

Кулешов, Г. (1972). Термодинамическая поверхность состояний диссоциирующего газа вблизи фазового перехода жидкость – газ. *Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук*, 24 с. Минск.

Курбатов, Г. & Скороходов, И. (1976). Диаграмма состояния системы азотная кислота – азотный ангидрид. *Журнал неорганической химии, 21*(9), 2576–2577.

Кутовий, В., Ліщина, Б., Казаков, В. & ін. (1996). *Україна Патент № 18*.

Кутовой, В. (1982). Разработка и интенсификация методов получения концентрированной азотной кислоты. *Автореф. дис. ... докт. техн. наук*, 40 с. Харьков.

Кутовой, В., Атрощенко, В. & Захаров, Е. (1971). О поглощении окислов азота азотной кислотой при давлении 3,5 ат. *Азот. и кислород. промышленность*(1), 13–14.

Кутовой, В., Лищина, Б., Волохов, И., & др. (1996). *Украина Патент № 8А*.

Кутовой, В., Лищина, Б., Волохов, И. & др. (1996). *Украина Патент № 9А*.

Куча, М. & Зубов, М. (1976). О равновесном составе окислов азота в системе окислы азота (газ) –HNO_3–H_2O–окислы азота (ж). *Труды ЛИТЛП*(17), 19–24.

Куча, М., Зубов, М., Терещенко, Л. & Панов, В. (1976). О равновесии нитрозного газа с растворами азотной кислоты. *Труды ЛИТЛП*(17), 3–9.

Лебедев, А. & Тарасов, А. (1963). *Регенерация отработанных смесей азотной и серной кислот*. Москва: Дом техники.

Леонтьев, А., Фомичева, О., Проскурнина, М. & др. (2001). Современная химия оксида азота (I). *Успехи химии, 70*(2), 107–121.

Львов, С. (1960). *Некоторые вопросы ректификации бинарных и многокомпонентных смесей*. Москва: Изд. АН СССР.

Лямин, В., Воропаев, М., & Мелехова, Л. (1988). Современное состояние разработки и освоения агрегатов АКК-М80 и пути их усовершенствования. *Тез. VI Всесоюзного семинара "Совершенствование агрегатов производства азотной кислоты"*, (7–8). Черкассы.

Макаров, С., Арнольд, Т. & Вольнов, И. (1968). О взаимодействии тетра- и пятиокиси азота с озоном. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*(9), 2156–2157.

Максимов, Б., & Моисеенко, В. (1975). Поверхностное натяжение диссоциирующей четырехокиси азота. *Весці АН БССР, сер. фіз.-энерг. навук*(3), 124–129.

Максимов, Б., Мишина, Л., Серебряный, Г., & др. (1969). Вязкость азотного тетраоксида в плотном газовом состоянии. *Докл. АН БССР, 13*(8), 516–518.

Малько, М. & Нестеренко, В. (1974). *Кинетика и механизм химических реакций в диссоциирующем теплоносителе – четырехокиси азота.* Минск: Наука и техника.

Малько, М., Михалевич, А., Нестеренко, В. & др. (1980). Методика расчета процесса конденсации четырехокиси азота с нестехиометрическим составом внутри вертикальной трубы. *Весці АН БССР, сер. фіз.-энерг. навук.*(2), 90–99.

Малько, М., Нестеренко, В. & Петруненко, В. (1969). Вычисление времени протекания реакции термического разложения N_2O_4 в газовой фазе. *Тезисы докладов Всесоюзного семинара «Диссоциирующие газы как теплоносители и рабочие тела энергетических установок»* (44–45). Минск: Наука и техника.

Малькова, Т. (1954). *Журнал общей химии, 24*(7), 1154–1157.

Мамонтов, В., Косинцев, В. & Пьянков, А. (2003). Применение прямого электронагрева для процессов концентрирования и регенерации серной кислоты. *Химия и химическая технология, 46*(2), 128–131.

Марков, С. (1958). *Анализ системы HNO_3–N_2O_4–H_2O методом измерения ее окислительно-восстановительного потенциала.* Ленинград: НТИ ГИПХ.

Марков, С. & Валикова, Е. (1960). *Аналитический контроль производства в азотной промышленности.* Москва: Госхимиздат.

Масалітіна, Н. & Савенков, А. (2015). Розробка багатокомпонентних метал-оксидних каталізаторів окиснення амоніаку до закису азоту. *Хімічна промисловість України, 4*(129), 23–29.

Масалітіна, Н., Савенков, А. & Барабаш, О. (2016). Процес окиснення амоніаку в реакторі з рухомим шаром каталізатору. *VI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології*, (58). Київ.

Масалітіна, Н., Савенков, А. & Близнюк, О. (2014). Нітроґен (I) оксид. Дослідження процесу одержання шляхом низькотемпературного окиснення аміаку. *Хімічна промисловість України, 2*(124), 54–58.

Миниович, М. (1961). *Технический справочник по азотной кислоте.* Москва: Сектор научно-технической информации ГИАП.

Мироненко, Р. (1981). Исследование получения азотной кислоты промежуточной концентрации. *Автореф. дис. ...канд. техн. наук.*, 21 с. Харьков.

Михайлин, Ф. & др. (1968). В *Труды Всесоюзного отраслевого совещания работников фосфорной промышленности* (177–189). Ленинград: ЛенНИИгипрохим.

Мишина, Л., Нестеренко, В. & Петруненко, В. (1969). О времени химической релаксации в системах $N_2O_4 \leftrightarrow NO_2$ и $2NO_2 \leftrightarrow 2NO+O_2$. *Изв. АН БССР. Сер. физ.-энерг. наук.*(3), 86–90.

Моисеенко, В. (1981). К вопросу о табличных значениях поверхностного натяжения диссоциирующей четырехокиси азота на границе раздела жидкость-пар. *Тез. докл. V Всесоюзн. конф. «Диссоциирующие газы как теплоносители и рабочие тела АЭС»*, (65). Минск.

Мокринский, В., Носков, С. & Иванова, А. (2002). *РФ Патент № 2211087*.

Мокринский, В., Славинская, Е., Носков, С. & др. (1996). *РФ Патент № 2102135*.

Мошкович, Ф. (1977). *Химическая промышленность*(6), 443–446.

Муратов, Г. & Скрипов, В. (1975). Экспериментальное исследование температурной зависимости поверхностного натяжения диссоциирующей четырехокиси азота. *Тез. докл. IV Всесоюзн. конф. «Диссоциирующие газы как теплоносители и рабочие тела АЭС»*, (18–19). Минск.

Муратов, Г. & Скрипов, В. (1976). Экспериментальное исследование температурной зависимости поверхностного натяжения диссоциирующей четырехокиси азота. В *Диссоциирующие газы как теплоносители и рабочие тела энергетических установок* (91–96). Минск: Наука и техника.

Некрасов, Б. (1968). *Основы общей химии.* Москва: Химия.

Некрасов, Б. (1973). *Основы общей химии (в 2-х т.)*. Москва: Химия.

Неницеску, К. (1968). *Общая химия.* Москва: Мир.

Нестеренко, В. (Ред.). (1976). *Физико-химические и теплозащитные свойства химически реагирующей системы $N_2O_4 \leftrightarrow NO_2 \leftrightarrow 2NO+O_2$*. Минск: Наука и техника.

Нестеренко, В. & Ильюхин, Ю. (1972). Экспериментальное исследование изобарной теплоемкости диссоциирующей четырехокиси азота при закритических давлениях. *Весці АН БССР, сер. фіз.-энерг. навук.*(3), 89–94.

Нестеренко, В. & Тверковкин, Б. (1980). *Теплообмен в ядерных реакторах с диссоциирующим теплоносителем.* Минск: Наука и техника.

Нестеренко, В., Бубнов, В., Котелевский, Ю. & др. (1976). *Физико-химические и теплофизические свойства химически реагирующей системы $N_2O_4 \leftrightarrow NO_2 \leftrightarrow 2NO+O_2$*. Минск: Наука и техника.

Нестеренко, В., Ильюхин, Ю., Вержинская, А. & др. (1972). Экспериментальное исследование изобарной теплоемкости диссоциирующей четырехокиси азота при докритических давлениях. *Весці АН БССР, сер. фіз.-энерг. навук.*(4), 54-58.

Нестеренко, В., Малько, М. & Нечипор, Г. (1971). Общие физико-химические свойства четырехокиси азота. В *Термодинамические и переносные свойства химически реагирующих газовых систем (ч.2)* (8–64). Минск: Наука и техника.

Нестеренко, В., Сирота, А. & Ильюхин, Ю. (1973). Экспериментальное исследование калорических свойств диссоциирующей четырехокиси азота при давлениях 50–175 кгс/см^2 и температурах 140–500°С. *Теплоэнергетика*(7), 85–89.

Нестеренко, В., Тимофеев, Б. & Ильюхин, Ю. (1966). Экспериментальное исследование теплоемкости равновесного диссоциирующего азотного тетраксида. *Весці АН БССР, сер. фіз.-энерг. навук.*(4), 123–125.

Никонова, И. & Бергман, А. (1942). *Журнал прикладной химии, 15*(6), 437–446.

(б.д.). *Німеччина Патент № 1240834*.

Новикова, О. & др. (1974). *Азотная промышленность*(3), 8–12.

Новикова, О. & др. (1974). *Азотная промышленность*(1), 10–15.

Носков, А. (2004). Новая крупнотоннажная технология получения закиси азота. *Катализ в промышленности*(1), 5–11.

Огурцов, А. & Близнюк, О. (2012). Кинетическое моделирование разложения оксида азота (I) в технологиях очистки хвостовых газов и стимулированной диссоциации биополимеров ДНК. *Интегрированные технологии и энергосбережение*(4), 48–53.

Огурцов, А., Близнюк, О., Савенков, А. & др. (2012). Моделирование нестационарной кинетики каталитического восстановления оксида азота (I) аммиаком. *Вопросы химии и химической технологии*(5), 147–150.

Одокиенко, С., Латыпов, Н., Шорох, И. & др. (1978). Изучение ионно-молекулярного состава системы N_2O_5–HNO_3 методом КР-спектроскопии. *Журнал прикладной химии, 3*(3), 683–685.

Ожередова, М., Суворин, А. & Суворин, В. (2000). Обезвреживание и утилизация отработанных электролитов и промывных вод никелирования. *Вісник Східноукраїнського державного університету, 4*(26), 163–168.

Ожередова, М. & Суворин, А. (2004). Утилизация отходов гальванического производства и отработанных катализаторов. *Збірник наукових праць СНУ: Науковці – підприємствам, установам регіону*, (262). Луганськ.

Ожередова, М. & Суворин, А. (2005). Никель-содержащие промывные воды. Влияние добавок и природы осадителя на степень очистки. *Хімічна промисловість України, 3*(68), 41–43.

Ожередова, М. & Суворин, А. (2005). Осаждение никеля из отработанных электролитов электрохимического никелирования. *Вопросы химии и химической технологии*(5), 207–211.

Ожередова, М., Казаков, В. & Суворин, А. (2008). Исследование кинетики осаждения ионов никеля (II) из отработанных растворов . *IV Українська наук.-тех. конф. "Сучасні проблеми технології неорганічних речовин"*, (293–294). Дніпродзержинськ.

Ожередова, М., Суворин, А. & Доценко, А. (2008). Исследование кинетики осаждения катионов никеля (II) из отработанных растворов. *Інтегровані технології та енергозбереження*(3), 88–94.

Ожередова, М., Суворин, А. & Тюльпинов, А. (2006). Установка обезвреживания никельсодержащих промывных вод. *Экотехнологии и ресурсозбережение*(5), 72–75.

Олійник, М., Шестозуб, А., Багно, А. & ін. (2009). Енергозбереження у виробництві кальцієвої селітри за рахунок введення добавок деяких солей в транспортний розчин $Ca(NO_3)_2$ та використання HNO_3 концентрацією 56-80%. *Вопросы химии и химической технологии*(5), 104–106.

Олійник, М., Шестозуб, А., Волошин, М. & ін. (2009). *Україна Патент № 91463*.

Ордынцев, В. (1965). *Математическое описание объектов автоматизации.* Москва: Машиностроение.

Ормонт, Б. (1950). *Структуры неорганических веществ.* Москва-Ленинград: Изд. теорет. литературы.

Отчет 172-69-ДП. (1969). *Усовершенствование существующей технологии и разработка нового способа производства гидроксиламиносульфата.* Днепродзержинский филиал ГИАП, Днепродзержинск.

Павлов, К., Романков, П. & Носков, А. (1961). *Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии.* Ленинград: Госхимиздат.

Пахомова, Н., Захарченко, К. & Кочеткова, Р. (1988). Коррозионная стойкость стали ЭП-794 в азотной кислоте. *Тез. VI Всесоюзного семинара "Совершенствование агрегатов производства азотной кислоты"*, (44–46). Черкассы.

Перельман, С. & Канторович, Л. (1940). Щелочная абсорбция нитрозных газов. *Химическая промышленность*(6), 6–9.

Перов, Е. & Торочешников, Н. (1945). Равновесие между окислами азота и азотной кислотой при низких температурах. *Химическая промышленность*(4), 4–7.

Перри, Д. (1969). *Справочник инженера-химика* (Т. 1). Ленинград: Химия.

Пестов, Н. (1947). *Физико-химические свойства зернистых и порошкообразных химических продуктов.* М.-Л.: Изд. АН СССР.

Пилипенко, А. (1963). *Комплексные соединения.* Москва: Химия.

Пинскер, Е., Гордеев, Л., Арутюнян, В. & др. (1987). Исследование кинетики образования концентрированной азотной кислоты. *Журнал прикладной химии*(3), 165-174.

Платонов, В. & Берго, Б. (1965). *Разделение многокомпонентных смесей.* Москва: Химия.

Порай-Кошиц, А., Сазонов, А. & Шмуйлович, Г. (1973). *Заводская лаборатория*(6), 714–716.

Постников, Н. (1970). *Термическая фосфорная кислота.* Москва: Химия.

Пронин, П. (1935). Сжижение двуокиси азота под давлением. *Химстрой*(7), 395–398.

Рамм, В. (1976). *Абсорбция газов.* Москва: Химия.

Розен, А., Мартюшин, Е. & Олевский, В. (1980). *Масштабный переход в химической технологии. Разработка промышленных аппаратов методом гидродинамического моделирования.* Москва: Химия.

Розман, Б. (1957). *О термической стойкости аммиачной селитры.* Ленинград: Изд. Ленинградского ин-та инженеров водного транспорта.

(1973). *Румунія Патент № 55668*.

Руткова, В., Заичко, Н. & Ципарис, И. (1975). Исследования растворимости и некоторых других физико-химических свойств нитратов кальция и магния в концентрированных растворах азотной кислоты. *Труды ГИАП*(36), 5–12.

Рысс, И. (1956). *Химия фтора и его неорганических соединений.* Москва: Гос. научн.-техн. издат. хим. лит.

Савенков, А. & Масалітіна, Н. (2019). *Україна Патент № 118679*.

Савенков, А., Масалітіна, Н. & Барабаш, О. (2015). Процес низькотемпературного окиснення амоніаку до нітроген (I) оксиду у висхідному потоці каталізатору. *Materials of XI International Research and Practice Conference «Fundamental and Applied Science. V. 14. Chemistry and Chemical Technology»*, (106–108). Sheffield.

Савенков, А., Масалітіна, Н. & Барабаш, О. (2015). Розробка технологічних основ процесу одержання N_2O селективним окисненням амоніаку у висхідному потоці каталізатору. *VII Міжнародна науковотехнічна конференція «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження»* , (стр. 64). Дніпро.

Савенков, А., Ванчурин, В., Близнюк, О. & др. (2002). Разработка катализаторов для высокотемпературного окислительно-восстановительного катализа. *Вісник НТУ "ХПІ"*(2), 113–116.

Саймонс, Д. (1953). *Фтор и его соединения.* Москва: Госхимиздат.

Самойлов, О. (1956). Структура разбавленных водных растворов электролитов и гидратация ионов. *Журн. неорг. химии, 1*(6), 1202–1209.

Сапожников, А. (1900). О состоянии азотной кислоты в водных растворах. *Журн. Российск. физ.-хим. об-ва., 32*(5), 375–376.

Сапожников, А. (1900). О состоянии азотной кислоты в водных растворах. *Журн. Российск. физ.-хим. об-ва., 32*(2), 748–749.

Сараджев, Л. (1978). *Химическая промышленность*(1), 45.

Сараджев, Л., Вячеславов, В., Алексеенко, Д. & др. (1988). Аппарат для автоматического производства азотной кислоты и воды особой чистоты без затраты энергии на технологию и других бинарных растворов индивидуальных конденсированных систем, выделяющих тепло при разбавлении. *Тез. VI Всесоюзного семинара на тему "Совершенствование агрегатов производства азотной кислоты"*, (124–125). Черкассы.

Сараджев, Л., Драгункин, О., Соболев, Г. & др. (1984). Интенсификация производства концентрированной азотной кислоты методом прямого синтеза. *Тезисы 5-го Всесоюзного семинара на тему «Пути совершенствования агрегатов производства азотной кислоты большой мощности»*, (276–277). Москва.

Сараджев, Л., Кузина, М., Седова, Е. & др. (1988). Сохранение качества реактивов и высокочистых веществ от воздействия внешней среды и сокращение до 20% расходов на упаковку, транспотр и хранение у изготовителя и потребителя. *// Тез. VI Всесоюзного семинара на тему "Совершенствование агрегатов производства азотной кислоты"*, (126–127). Черкассы.

Сараджев, Л., Людковская, Б., Миниович, М. & др. (1974). Исследование состава веществ нелетучих в азотной кислоте особой чистоты. *Труды ГИАП*(26), 171–178.

Сараджев, Л., Пантелеев, Ю., Алексеев, А. & Вячеславов, В. (1974). *СССР Патент № 453162*.

Сараджев, Л., Пантелеев, Ю., Гроза, И. & Неудакин, В. (1974). *СССР Патент № 438427*.

Саримов, Ю. (1969). Исследование энтальпии азотного тетраоксида в широкой области параметров состояния. *Автореф. дис. ... канд. техн. наук*, Москва.

Седенков, А., Пономаренко, Т., Козуб, В. & др. (1981). Влияние некоторых факторов на коррозионно-электрохимическое поведение титана в азотной кислоте. *Рук. деп. № 249хп – Д81*. Черкасы: ОНИИТЭХИМ.

Серебряный, Г. (1972). Определение параметров взаимодействия химически реагирующей смеси $N_2O_4 \leftrightarrow NO_2$. *Тез. докладов III Всесоюз. конф. "Диссоциирующие газы как теплоносители и рабочие тела АЭС"*, (32). Минск.

Серов, А. (1970). Исследование процесса взаимодействия окислов азота с водными растворами фосфорной кислоты. *Дис. ... канд. техн. наук.*, Ленинград.

Сидорина, И. (1975). *Азотная промышленность*(8), 1–8.

Сильченкова, О., Корчак, В. & Матыщак, А. (2002). Механизм низкотемпературного окисления аммиака на оксидах металлов по данным спектроскопических измерений . *Кинетика и катализ, 43*(3), 394–402.

Симонов, В. (1977). Экспериментальное исследование калорических свойств четырехокиси азота и дефильной смеси. *Автореф. дис. ... канд. техн. наук*, Москва.

Симулин, Н., Мельников, Е. & др. (1969). *Справочник азотчика* (Т. 2). Москва: Химия.

Синельникова, В., Подергин, В. & Речкин, В. (1965). *Алюминиды*. Киев: Наукова думка.

Скворцов, Г. (б.д.). *Определение равновесия между окислами азота и азотной кислотой под давлением*. Отчет по НИР Днепродзержинского филиала ГИАП, Инв. № Б127004, Днепродзержинск.

Славинская, Е. (2004). Окисление аммиака кислородом в закись азота на нанесенных марганецвисмутоксидных катализаторах. *Дис. ... канд. хим. наук : 02.00.15*, Новосибирск.

Созонтов, В. (1999). Температура кристалізації розчинів HNO_3–N_2O_5–N_2O_4. *Хімічна промисловість України*(3), 13–16.

Созонтов, В., Твердохліб, С., Кошовець, М. & ін. (2001). Розробка технології одержання розчинів азотного ангідриду в нітратній кислоті. *Хімічна промисловість України*(4), 32–35.

Созонтов, В., Азаров, М., Твердохліб, С. & ін. (2001). Дослідження складу пари над розчинами HNO_3–N_2O_5–N_2O_4. *Хімічна промисловість України*(1), 38–40.

Созонтов, В., Азаров, Н., Твердохлеб, С. & др. (1999). Давление насыщенных паров азотного ангидрида в азотной кислоте. *Вестник Харьковского государственного политехнического университета*(34), 26–30.

Созонтов, В., Азаров, Н., Твердохлеб, С. & др. (1999). Давление насыщенных паров над растворами N_2O_5–N_2O_4. *Вестник Харьковского государственного политехнического университета*(33), 117–119.

Созонтов, В., Азаров, Н., Твердохлеб, С. & др. (1999). Исследование равновесия между азотным ангидридом и концентрированной азотной кислотой. *Вестник Харьковского государственного политехнического университета*(39), 88–91.

Созонтов, В., Азаров, Н., Твердохлеб, С. & др. (1999). Кинетика термического разложения азотного ангидрита в азотной кислоте. *Вестник Харьковского государственного политехнического университета*(33), 113–116.

Созонтов, В., Азаров, Н., Твердохлеб, С. & др. (1999). Температура кипения растворов HNO_3–N_2O_5–N_2O_4. *Вестник Харьковского государственного политехнического университета*(28), 103–106.

Созонтов, В., Атрощенко, В., Дышловой, В. & др. (1987). *СССР Патент № 298571*.

Созонтов, В., Атрощенко, В., Кутовой, В. & др. (1986). *СССР Патент № 253830*.

Созонтов, В., Атрощенко, В., Кутовой, В. & др. (1987). *СССР Патент № 284871*.

Созонтов, В., Гринь, Г. & Азаров, Н. (2000). Упругость насыщенных паров в системе HNO_3–N_2O_5–N_2O_4. *Вестник Харьковского государственного политехнического университета*(115), 161–164.

Созонтов, В., Гринь, Г. & Кошовец, Н. (2000). Исследование растворимости оксидов азота в 100%-ной азотной кислоте. *Вестник Харьковского государственного политехнического университета*(115), 157–160.

Созонтов, В., Гринь, Г. & Кошовец, Н. (2000). Исследование технологического процесса и разработка принципиальной схемы получения растворов HNO_3–N_2O_5–N_2O_4. *Вестник Харьковского государственного политехнического университета*(111), 101–104.

Созонтов, В., Гринь, Г., Кошовец, Н. & др. (2017). *Химия и технология триоксида диазота*. Северодонецк: изд-во ВНУ им. В.Даля.

Созонтов, В., Казаков, В., Кравченко, В. & ін. (1998). *Україна Патент № 72176*.

Созонтов, В., Кошовец, Н., Азаров, Н. & др. (1999). Газожидкосное окисление тетраоксида диазота озонированным кислородом. *Вестник Харьковского государственного политехнического университета*(39), 84–87.

Созонтов, В., Кошовец, Н., Азаров, Н. & др. (1999). Окислительно-восстановительный потенциал системы HNO_3–N_2O_5–N_2O_4. *Вестник Харьковского государственного политехнического университета*(28), 107–111.

Созонтов, В., Кошовец, Н., Азаров, Н. & др. (1999). Плотность растворов HNO_3–N_2O_5–N_2O_4. *Вестник Харьковского государственного политехнического университета*(28), 112–115.

Созонтов, В., Кошовець, М., Азаров, М. & ін. (2000). Дослідження процесу одержання розчинів азотного ангідриду методом термічного розкладу нітратної кислоти. *Хімічна промисловість України*(6), 14–17.

Созонтов, В., Тведохліб, С., Кошовець, М.,& ін. (2000). Дослідження тиску пари над розчинами оксидів нітрогену в 100 %-вій нітратній кислоті. *Хімічна промисловість України*(5), 35–38.

Созонтов, В., Твердохлеб, С., Кошовец, Н. & др. (1999). Кинетика термического разложения концентрированной азотной кислоты. *Вестник Харьковского государственного политехнического университета*(33), 108–112.

Соколов, В. (1938). *Изв. АН СССР, Серия Химия*(1), 123–135.

Сорина, Г., Блинова, М. & Цеханская, Ю. (1975). *Журнал прикладной химии, 48*(8), 1720–1724.

Сорина, Г., Бурмистрова, Т. & Цеханская, Ю. (1975). *Растворимость в системе нитрат аммония – вода и плотность водных растворов нитрата аммония.* Москва: ГИАП.

Сорина, Г., Козловская, Г. & Цеханская, Ю. (1974). *Вязкость водных растворов нитрата аммония.* Москва.

Сорина, Г., Козловская, Г. & Цеханская, Ю. (1977). *Журнал физической химии, 51*(8), 2099–2103.

Сорина, Г., Цеханская, Ю. & Бурмистрова, Т. (1977). *Труды ГИАП*(46), 18–20.

Справочник азотчика (Т. Производство азотной кислоты. Производство азотных удобрений. Техника безопасности производства связанного азота и органических продуктов). (1987). Москва: Химия.

(б.д.). *СССР Патент № 1380154*.

Степин, В. & др. (1969). *Методы получения особо чистых неорганических веществ.* Ленинград: Химия.

Суворин, А. (2003). К выбору методов утилизации отработанных катализаторов. *Труди Міжнародної наук.-тех. конф. "Вітчизняний та міжнародний досвід поводження з відходами виробництва та споживання"*, (90–92). Ялта.

Суворин, А. (2003). Катализаторные производства с позиции безотходности и комплексного использования сырья. *Экотехнологии и ресурсосбережение*(4), 12–16.

Суворин, А. (2006). О предельной степени разделения веществ в условиях хемосорбции оксидов азота водной суспензией отработанных катализаторов. Расчет по термодинамическим данным. *Вопросы химии и химической технологии*(5), 110–112.

Суворин, А. (2006). Особенности взаимодействия растворов азотной кислоты низкой концентрации с металлическим никелем. *Вопросы химии и химической технологии*(6), 96–99.

Суворин, А. (2008). Экстракция никеля и кальция при хемосорбции оксидов азота модельными водными суспензиями Ni-NiO-CaO. *Інтегровані технології та енергозбереження*(3), 102–109.

Суворин, А. (2010). Аэрогидродинамическая характеристика совмещенного процесса хемосорбции оксидов азота и экстракции металлов из отработанных механически высокопрочных катализаторов. *Енерготехнології та ресурсозбереження*(2), 51-54.

Суворин, А. (2010). Характеристика отработанных катализаторов СНП как вторичного катализаторного сырья. *Хімічна промисловість України*(1), 38-41.

Суворин, А., Доценко, А. & Закотянский, В. (2007). Хемосорбционно-экстракционный процесс. Влияние накопления нитрата никеля в абсорбенте на степень улавливания оксидов азота. *Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, 11*(117), 211–215.

Суворин, А., Казаков, В., Роменский, А. & др. (2009). Отработанные алюмоникелевые катализаторы нанесенного типа. Влияние условий пассивации на их физико-химические и технические характеристики. *Хімічна промисловість України, 5*(94), 13–16.

Суворин, А., Савенков, А., Отводенко, С. & др. (2007). Анализ процесса модифицирования каталитических систем Ag/носитель для получения метаналя. *Вісник НТУ «ХПІ»*(9), 162–173.

Суворин, А., Савенков, А. & Доценко, А. (2007). Кинетика экстракции никеля из отработанного катализатора ГИАП-3-6Н раствором азотной кислоты низкой концентрации. *Інтегровані технології та енергозбереження*(4), 87–92.

Суворин, А. & Доценко, А. (2006). Оценка предельных уровней дезактивации катализаторов паровой конверсии метана. *Тезисы докладов V международной научно-технической конференции по катализу «Укркатализ – V»*. (187–189). Киев.

Суворин, А. & Колесникова, Т. (2006). Химический и фазовый состав продукта хемосорбции оксидов азота отработанным никель-хромовым катализатором. *Экотехнологии и ресурсосбережение*(3), 33–37.

Суворин, А. & Колесникова, Т. (2010). Исследование процесса извлечения водорастворимых примесей из отработанных алюмоникелевых катализаторов.

Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету, 1(11), 200–205.

Суворин, А. & Савенков, А. (2004). Характеристика отработанных никель-содержащих катализаторов. *Тезисы докладов IV Российской конференции «Проблемы дезактивации катализаторов»*, (288–290). Омск.

Суворин, А. & Суворин, В. (2000). Промышленный круговорот катализаторов. *Вісник Східноукраїнського державного університету, 4*(26), 209–215.

Суворин, А. & Шмелев, А. (2007). К выводу математической модели совмещенного процесса хемосорбции оксидов азота и экстракции металлов из отработанных катализаторов. *Тез. науч.-практ. конф. «Информационно-вычислительные системы в химической технологии* (47–52). Северодонецк: ООО «НИПИ Химтехнология».

Суворин, А., Доценко, А. & Кудюкова, Г. (2004). Влияние температуры, кислотности среды и концентрации суспензии на извлечение никеля из отработанного катализатора ГИАП-16. *Збірник наукових праць СНУ (Ч.2): Науковці–підприємствам, установам регіону*, 265.

Суворин, А., Доценко, А. & Суворин, В. (2010). Состав продуктов взаимодействия азотной кислоты низкой концентрации с металлическим кобальтом. *Материалы Международной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологи и оборудование, экологически безопасные технологи»*, (104–108). Минск.

Суворин, А., Захаров, И. & Доценко, А. (2006). Влияние нестандартных условий на термодинамическую вероятность совмещенного хемосорбционно-экстракционного процесса. *Інтегровані технології та ресурсозбереження*(4), 19–25.

Суворин, А., Казаков, В. & Ганжа, С. (2008). К выбору методов утилизации отработанных катализаторов. *IV Українська наук.-тех. конф. "Сучасні проблеми технології неорганічних речовин»*, (186–187). Дніпродзержинськ.

Суворин, А., Казаков, В. & Колесникова, Т. (2008). Исследование процесса извлечения никеля из отработанного катализатора ГИАП-3-6Н. *IV Українська наук.-тех. конф. "Сучасні проблеми технології неорганічних речовин»*, (176–177). Дніпродзержинськ.

Суворин, А., Ларгина, А., Михайлина, О. & др. (2006). Программная реализация термодинамических расчетов в химической технологии. *Системы контроля и управления технологическими процессами*, 434–436.

Суворин, А., Роменский, А., Доценко, А. & др. (2007). Совмещенный процесс хемосорбции NO_x и экстракции серебра как пример методологического принципа экологизации производства катализатора СНП. *Восточноевропейский журнал передовых технологий, 5/4*(29), 12–16.

Суворин, А., Савенков, А., Доценко, А. & др. (2006). Термодинамическая оценка совмещенного процесса хемосорбции оксидов азота и экстракции металлов из отработанных катализаторов. *Вісник НТУ «ХПІ»*(11), 86–90.

Суворин, А., Савенков, А. & Доценко, А. (2008). Оценка предельных уровней дезактивации катализаторов шахтной конверсии метана. *V Российская конференция с участием стран СНГ "Проблемы дезактивации катализаторов"*, (212–213). Новосибирск.

Суворин, А., Савенков, А. & Шмелев, А. (2010). Расчет совмещенных хемосорбционно-экстракционных процессов. *Вісник НТУ «ХПІ»*(13), 131–142.

Суворин, А., Савенков, А., Доценко, А. & др. (2004). Исследование совмещенных процессов сорбции NO_x и экстракции кобальта из отработанных кобальтсодержащих катализаторов. *Вісник НТУ «ХПІ»*(15), 95–100.

Суворина, М., Киричук, И. & Суворин, А. (1999). Термодинамика химического взаимодействия в системе PdO-NO_2-HNO_3-$Pd(NO_3)_2$. *Вісник Східноукраїнського державного університету, 4*(20), 209–214.

Суворина, М., Савенков, А. & Суворин, А. (2005). Исследование процесса извлечения водорастворимых примесей из отработанного катализатора АПК-2. *Вісник НТУ «ХПІ»*(27), 85–89.

Суворін, В. & Суворін, О. (2000). Пориста структура, склад та залишкова активність спрацьованих каталізаторів парової конверсії метану. *Хімічна промисловість України, 6*(41), 41–44.

Суворін, В. & Суворін, О. (2001). Характеристика спрацьованих алюмонікелєвих каталізаторів конверсії метану нанесеного типу. *Хімічна промисловість України, 1*(42), 45–50.

Суворін, О., Суворін, В. & Доценко, А. (2009). *Україна Патент № 44421*.

Суворін, О., Суворін, В. & Доценко, А. (2009). *Україна Патент № 46638*.

Суворін, О., Тюльпінов, Д., Ганжа, С. & ін. (2008). *Україна Патент № 36434*.

Суворов, А. (1970). *Термодинамическая химия парообразного состояния*. Ленинград: Химия.

Сукачев, В., Каут, В. & Дубровская, С. (1975). Состав паров над смесями N_2O_4 и 98% HNO_3 при кипении под атмосферным давлением. *Труды ГИАП. Химия и технология азотны удобрений.*(31), 18–25.

Сумалинский, Г., Ерин, А., Ефременко, И. & др. (1988). Исследование процесса дистиляции растворов азотной кислоты на опытной установке. *Тез. VI Всесоюзного семинара на тему "Совершенствование агрегатов производства азотной кислоты"*, (12-14). Черкассы.

(1962). *США Патент № 3063804*.

(1969). *США Патент № 3446587*.

Табачников, А. & Калиш, М. (1973). Исследование фазового равновесия жидкость–пар в системе HNO_3–H_2O–N_2O_4 при температурах 40–50°C. В *Теплофизические свойства жидкостей* (60–67). Москва: Наука.

Табачников, А. & Межерицкий, С. (1968). Расчет вязкости стехиометрической смеси четырехокиси азота и продуктов ее разложения. В *Тепло- и массоперенос* (Т.7),. 188–197. Минск: Наука и техника.

Табачников, А., & Межерицкий, С. (1969). Термодинамические свойства четырехокиси азота в интервале температур 290–480 К и давлений 1–500 кгс/см^2. *Весці АН БССР сер. фіз.-энерг. навук.*(2), 52–57.

Табачников, А. & Межерицкий, С. (1969). Термодинамические свойства четырехокиси азота в интервале температур 290–480 К и давлений 1–500 кгс/см^2. Анализ опытных данных и уравнение состояния жидкой фазы. *Весці АН БССР, сер. фіз.-энерг. навук.*(2), 58–63.

Талалаев, Б., Сараджев, Л., Кузина, М. & др. (1978). *Труды ГИАП*(50), 63–68.

Тананаев, И. & Нахамкина, Н. (1951). Комплексные соединения Al, Ca. *Труды комиссии аналитхимии АН СССР*(3), 89–91.

Телешова, А. & Сараджев, Л. (1975). *Труды ГИАП*(31), 99–104.

Темкин, М. & Пыжев, В. (1935). Гетерогенное окисление NO при температуре жидкого воздуха. *Acta physicochimica URSS*(2), 473–477.

Терещенко, Л. (1971). Исследование процессов взаимодействия окислов азота с растворами некоторых кислот и солей. *Дис. ... докт. техн. наук.*, 427 с. Ленинград.

Терещенко, Л., Панов, В. & Позин, М. (1968). О равновесии между окислами азота и растворами азотной кислоты. *Журн. прикл. химии, 41*(3), 487–492.

Терещенко, Л., Позин, М. & Панов, В. (1968). О методе расчета условий равновесия и взаимодействия окислов азота с растворами азотной кислоты. *Журн. прикл. химии.*(4), 702–709.

Технические условия на теплоноситель «Нитрин». (1973). Ленинград: ГИПХ.

Тимрот, Д., Середницкая, М. & Трактуева, С. (1969). Исследование вязкости диссоциирующей четырехокиси азота методом колеблющегося диска. *Теплофизика высоких температур, 7*(5), 885–892.

Тихонов, А. (1939). *Дисс..... докт. техн. наук.*, 447 с. Москва: МХТИ им. Менделеева.

Товажнянський, Л., Лобойко, О., Гринь, Г. & ін. (2007). *Технологія зв'язаного азоту.* Харків: НТУ "ХПІ".

ТУ У 24.1-33270581-028:2008. (2008). *Кислота азотная реактивная марок "Ч", "ХЧ".*

Туфанов, Д. (1990). *Коррозионная стойкость нержавеющих сталей, сплавов и чистых металлов.* Москва: Металлургия.

Тюльпинов, А. & Суворин, А. (2009). *Катализаторы в обеспечении взрывобезопасности процессов транспортировки и окисления горючих газов.* Луганськ: СНУ ім. В. Даля.

Тюльпинов, Д., Суворин, А. & Тюльпинов, А. (2008). Комплексное использование отработанных катализаторов в огнегасящих устройствах. *Вопросы химии и химической технологии*(2), 208–211.

Тюльпинов, Д., Суворин, А. & Тюльпинов, А. (2010). Условия, определяющие взрывобезопасность реакторов каталитического окисления. *Катализ в промышленности*(1), 14–20.

Тюльпінов, О., Голотайстров, О., Суворін, О. & ін. (2005). *Україна Патент № 15033*.

Тюльпінов, О., Крошкіна, О., Суворін, О. & ін. (2004). *Україна Патент № 7878*.

Удовенко, А. (1978). Исследование процесса получения азотной кислоты высокой концентрации. *Автореф. дис. ...канд. техн. наук.*, Харьков.

Удовенко, А. (1978). Исследование процесса получения азотной кислоты высокой концентрации. *Дис. ... канд. техн. наук.*, Северодонецк.

Удовенко, А., Атрощенко, В., Кутовой, В., Созонтов, В., Момот, В. & Смалий, Н. (1980). *СССР Патент № 162291* .

Удовенко, А., Созонтов, В., Смалий, Н. & Момот, В. (1979). *СССР Патент № 149290*.

Удовенко, А., Созонтов, В., Смалий, Н. & Момот, В. (1981). *СССР Патент № 170246*.

Фотинич, И. (1952). *Производство концентрированой азотной кислоты.* Москва-Ленинград: Госхимиздат.

(1968). *Франція Патент № 1502586*.

(1970). *Франція Патент № 2009226*.

Хала, Э., Пик, И., Фрид, В. & Виллим, О. (1962). *Равновесие между жидкостью и паром.* Москва: Инлитиздат.

Хаякава, И. (Ред.). (1990). *Чистые помещения.* Москва: Мир.

Хитерер, Р. (1988). Концентрирование азотной кислоты нитратом магния в агрегатах большой единичной мощности с оборудованием из новых конструкционных материалов. *Тез. VI Всесоюзного семинара на тему "Совершенствование агрегатов производства азотной кислоты"*, (35–37). Черкассы.

Хитерер, Р. З., Шпинель, Е. & Иванов, М. (1987). Сравнение схем производства концентрированной азотной кислоты по эксергетическому критерию. *Экспресс-информация. Промышленность по производству минеральних удобрений. Серия Азотная промышленность*(5), 1–5.

Хитерер, Р. & Иванов, М. (1988). Моделирование, расчетные исследования и оптимизация агрегата концентрирования азотной кислоты нитратмагниевым способом. *Тез. VI Всесоюзного семинара на тему "Совершенствование агрегатов производства азотной кислоты"*, (33–35). Черкассы.

Хитерер, Р., Медведев, Г. & Чехов, О. (1990). *РФ Патент № 2082669*.

Худсон, Д. (1967). *Статистика для физиков.* Москва: Мир.

Цеханская, Ю. (1974). *Азотная промышленность*(3), 23–28.

Цеханская, Ю. & Новикова, О. (1976). *Химическая промышленность*(2), 123–124.

Ципарис, И. (1966). *Сборник данных по влиянию солей на фазовое равновесие между жидкостью и паром.* Каунас: Гос. типограф.

Цицишвили, Г. (1972). *Журнал физической химии, 46*(12), 3016–3029.

Цымарный, В. (1967). Экспериментальное исследование P-V-T-зависимости четырехокиси азота. *Теплофизика высоких температур, 5*(3), 541–543.

Цымарный, В. (1979). Плотность жидкой четырехокиси азота при температурах 300-500 К и давлении до 600 бар. *Деп. в ВИНИТИ, № 2165-70*, 80 с. Одесса, СССР.

Чануквадзе, О. (1947). *Журнал общей химии, 17*(3), 411–415.

Чернышев, А. & др. (1971). *Основные теплофизические свойства газов и жидкостей.* Кемерово: Кемеровское книжное издательство.

Чернышев, А., Заичко, Н. & Ципарис, И. (1974). *Концентрирование азотной кислоты с помощью водоотнимающих добавок.* Москва: НИИТЭХИМ.

Чечель, П. (1974). *Процессы и аппараты в химической технологии.* Киев: Вища школа.

Шейндлин, А., Горбунова, Н. & Сарумов, Ю. (1969). Экспериментальное исследование энтальпии химически реагирующей системы $N_2O_4 \leftrightarrow NO_2 \leftrightarrow 2NO+O_2$. *Доклады АН СССР, 186*(4), стр. 817–819.

Шейндлин, А., Горбунова, Н. & Симонов, В. (1977). Энтальпия диссоциирующей четырехокиси азота при давлении до 30 МПа и температурах до 782 К. *Теплофизика высоких температур, 15*(4), 767–770.

Шестозуб, А., Алексанов, О., Свистунов, В. & ін. (2000). Досвід освоєння, вдосконалення та напрямки модернізації агрегату концентрованої азотної кислоти з одержанням та ректифікацією надазеотропної кислоти. *Вопросы химии и химической технологии* (1), 342–344.

Шестозуб, А., Хохлов, С., Арутюнян, В. & др. (1987). Синтез сверхазеотропной азотной кислоты в тарельчатой колонне. *Химическая промышленность*(7), 32–33.

Шестозуб, А., Хохлов, С., Пінскер, Є. & ін. (1999). *Україна Патент № 26836.*

Шнеерсон, А., Миниович, М., Филиппова, Ж. & др. (1965). Равновесие жидкость–пар систем HNO_3–H_2O–$Mg(NO_3)_2$, HNO_3–H_2O–$Ca(NO_3)_2$ и HNO_3–H_2O–$Mg(NO_3)_2$–$Ca(NO_3)_2$. *Журнал физической химии, 39*(6), 1403–1407.

Эпштейн, Д. (1939). Равновесие окиси азота – двуокиси азота – азотной кислоты. *Журнал общей химии, 9*(9), 192–197.

Эпштейн, Д. & Чирков, А. (1939). Система NO-NO_2. Упругость пара смесей. *Журнал прикладной химии, 12*(1), 14–16.

Эрайзер, Л. & Каганский, И. (1967). Установка для изучения растворимости в сложных системах. *Заводская лаборатория, 33*(1), 119.

Яцимирский, К. (1951). *Термохимия комплексных соединений.* Москва: Изд.-во АН СССР.

Додаток А

Розрахунок реактору для газорідинного окиснення оксиду нітрогену (IV) озоно-кисневою сумішшю

Кількість озону в газовій суміші при його молярній концентрації 5% і продуктивності озонатору 0,318 м^3/год становить, кг:

$$\frac{0,05 \cdot 0,318 \cdot 48}{22,4} = 34,07 \cdot 10^{-3}.$$

Кількість компонентів, що реагують і утворюються за рівнянням (2.40), відповідно дорівнює, кг:

$$NO_2 = \frac{34,07 \cdot 2 \cdot 46}{48} = 65,30 \cdot 10^{-3};$$
$$N_2O_5 = \frac{34,07 \cdot 108}{48} = 76,66 \cdot 10^{-3};$$
$$O_2 = \frac{34,07 \cdot 32}{48} = 22,71 \cdot 10^{-3}.$$

Кількість дисоціюючого N_2O_4 при 35°С становить 14,24%, що відповідає, кг:

$$0,1424 \cdot 65,3 = 9,3 \cdot 10^{-3}.$$

Кількість тепла, необхідного для випару і дисоціації тетраоксиду динітрогену, дорівнює, Дж:

$$418,7 \cdot 65,3 \cdot 619,7 \cdot 9,3 = 33104,1.$$

Згідно термодинамічному розрахунку при взаємодії рідкого тетраоксиду динітрогену з газоподібним озоном виділяється тепло в кількості 122679 Дж/моль. Тоді кількість озону, необхідного для випару і дисоціації N_2O_4, становить , кг:

$$\frac{33104,1 \cdot 48}{122679} = 12,95 \cdot 10^{-3}.$$

Кількість N_2O_4, що прореагував, дорівнює, кг:

$$\frac{12,95 \cdot 92}{48} = 24,82 \cdot 10^{-3}.$$

У реакційну камеру поступає N_2O_4 і NO_2 в кількості, кг:

$$(65,3 - 24,82) \cdot 10^{-3} = 40,48 \cdot 10^{-3}.$$

Кількість тепла, що виділяється за реакцією (2.40), дорівнює, Дж:

$$\frac{0,1424 \cdot 40,48 \cdot 209400}{2 \cdot 46} = 13116,6.$$

При взаємодії газоподібного N_2O_4 з озоном виділяється тепло згідно з термодинамічним розрахунком в кількості 151569,4 Дж/моль, отже, кількість тепла становить, Дж:

$$\frac{(1 - 0,1424) \cdot 40,48 \cdot 151569,4}{92} = 57194,0.$$

Загальна кількість тепла, яку необхідно відвести з реакційної камери, дорівнює, Дж:

$$13116,6 + 57194 = 70310,6.$$

У обшивки охолодження реакційної камери подають воду з температурою 15°С, яка нагрівається до 25°С. Температура газів по всій довжині камери становить 35°С. Середня різниця температур при прямотоку становить 15°С, а коефіцієнт теплопередачі рівний 125,6 кДж/(м^2·год·град) (*Сукачев, Каут & Дубровская*, 1975). Тоді поверхня теплознімання становить, м^2:

$$\frac{70310,6}{1000 \cdot 125,6 \cdot 15} = 3,73 \cdot 10^{-2}.$$

При діаметрі реакційної камери 0,015 м, її висота становить, м:

$$\frac{3,73 \cdot 10^{-2}}{0,015 \cdot 3,14} = 0,79.$$

Для випарника, що працює при оптимальному гідродинамічному режимі, швидкість газової фази може бути визначена з рівнянь (*Potier*, 1956):

$$\mathrm{Re} = 0{,}045 \cdot Ar^{0{,}57} \cdot \left(\frac{G}{L}\right)^{0{,}43}, \qquad (A.1)$$

$$\mathrm{Re} = \frac{w_г \cdot d_е \cdot \rho_г}{\mu_г}, \qquad (A.2)$$

$$d_е = \frac{4 \cdot V_в}{\sigma}, \qquad (A.3)$$

$$Ar = \frac{d_е^3 \cdot \rho_г \cdot (\rho_р - \rho_г) \cdot g}{\mu_г^2}, \qquad (A.4)$$

де $w_г$ – швидкість газу, м/с;

σ – питома поверхня насадки (5×5×1 мм), σ = 1036 м^2/м^3;

$V_в$ – вільний об'єм насадки, $V_в$ = 0,65 м^3/м^3;

$\rho_г$ – густина газу, $\rho_г$ = 1,47 кг/м^3;

$\rho_р$ – густина рідини, $\rho_р$ = 1460 кг/м^3;

g – прискорення вільного падіння, g = 9,81 м/с^2;

$\mu_г$ – в'язкість газу, $\mu_г = 1{,}5 \cdot 10^{-5}$ Н·с/м^2;

G – витрата газу, кг/год;

L – витрата рідини, L = 0,0653 кг/год.

Масовий вміст озону в газі при його молярній концентрації, рівній 5%, становить 7,32%. Кількість озоно-кисневої суміші, що подається у випарник, дорівнює, кг:

$$\frac{0{,}01295}{0{,}0732} = 0{,}177,$$

$$d_е = \frac{4 \cdot 0{,}65}{1036} = 2{,}51 \cdot 10^{-3} \text{ м},$$

$$Ar = \frac{\left(2{,}51 \cdot 10^{-3}\right)^3 \cdot 1{,}47 \cdot (1460 - 1{,}47) \cdot 9{,}81}{\left(1{,}5 \cdot 10^{-5}\right)^2} = 1{,}48 \cdot 10^6,$$

$$\mathrm{Re} = 0{,}045 \cdot \left(1{,}48 \cdot 10^6\right)^{0{,}57} \cdot \left(\frac{177}{65{,}3}\right)^{0{,}43} = 2{,}27 \cdot 10^2,$$

$$w_г = \frac{2{,}27 \cdot 10^2 \cdot 1{,}5 \cdot 10^{-5}}{2{,}51 \cdot 10^{-3} \cdot 1{,}47} = 0{,}923 \text{ м/с}.$$

Для здійснення процесу випару оксидів нітрогену досить підтримувати швидкість газу на рівні 0,1 м/с. Об'ємна витрата газу у випарнику дорівнює, м^3/с:

$$\frac{177 + 65{,}3}{1{,}47 \cdot 3600 \cdot 1000} = 4{,}58 \cdot 10^{-5}.$$

Діаметр випарника становить, м:

$$\sqrt{\frac{4{,}58\cdot 10^{-5}}{0{,}1\cdot 0{,}785}} = 2{,}42\cdot 10^{-2}\cdot$$

Еквівалентну висоту насадки розраховуємо за рівнянням:

$$h_e = 44{,}3\cdot w_г^{0,2}\cdot \rho_г^{0,2}\cdot \mu_г^{-0,2}\cdot \sigma^{-1,2}\cdot V_в\cdot \left(\frac{G}{L}\right)^{0,342}\times$$
$$\times\left(\frac{\rho_p}{\rho_г}\right)^{0,19}\cdot\left(\frac{\mu_г}{\mu_p}\right)^{0,038}\cdot\frac{\lg\dfrac{L}{m\cdot G}}{1-m\cdot\dfrac{G}{L}}, \qquad (A.5)$$

де μ_p – в'язкість рідини, $\mu_p = 0{,}35\cdot 10^{-3}$ Н·с/м^2;

m – тангенс кута нахилу рівноважної лінії для системи оксиди нітрогену – нітратна кислота, m = 3,4.

$$h_e = 44{,}3\cdot 0{,}1^{0,2}\cdot 1{,}47^{0,2}\cdot\left(1{,}5\cdot 10^{-5}\right)^{-0,2}\cdot 1036^{-1,2}\cdot 0{,}65\cdot\left(\frac{177}{65{,}3}\right)^{0,342}\times$$
$$\times\left(\frac{1460}{1{,}47}\right)^{0,19}\cdot\left(\frac{1{,}5\cdot 10^{-5}}{0{,}35\cdot 10^{-3}}\right)^{0,038}\cdot\frac{\lg\dfrac{65{,}3}{3{,}4\cdot 177}}{1-3{,}4\cdot\dfrac{177}{65{,}3}} = 2{,}4\cdot 10^{-2}\ м.$$

Виходячи з практики вибілювання нітратної кислоти приймаємо число одиниць переносу рівним 5. Висота шару насадки у випарнику дорівнює, м:

$$0{,}024\cdot 5 = 0{,}12\ .$$

Наукове видання

СОЗОНТОВ Віктор Гнатович; БЛИЗНЮК Ольга Миколаївна;
ГРИНЬ Григорій Іванович; ЗУБЦОВ Євген Іванович;
КОШОВЕЦЬ Микола Володимирович; АЗАРОВ Микола Іванович;
КАЗАКОВ Валентин Васильович; МОСКАЛИК Валерій Миколайович;
КРАВЧЕНКО Інна Василівна; ШЕСТОЗУБ Анатолій Борисович;
СУВОРІН Олександр Вікторович; БОСОВ Олег Анатолійович;
ГРИНЬ Світлана Олександрівна

ЕКОЛОГІЧНО ЧИСТІ ТЕХНОЛОГІЇ ОКСИДІВ НІТРОГЕНУ ТА ПРОДУКТІВ НА ЇХ ОСНОВІ

Комп'ютерний набір *Кравченко І.В.*
Оригінал-макет *Погорєлова Т.В.*

Підписано до друку 10.02.2021.
Формат $60\times84^{1}/_{16}$. Гарнітура Times.
Умов. друк. арк. 35,6. Обл.-вид. арк. 43,0.
Тираж 100 прим. Вид. № 3310. Замов. № 12(2021).
Ціна договірна.

Видавництво Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля

Свідоцтво про реєстрацію: серія ДК № 1620 від 18.12.03 р.

Адреса видавництва: просп. Центральний, 59а,
м. Сєвєродонецьк, 93400
E-mail видавництва: vidavnictvosnu.ua@gmail.com

Надруковано:
Відділ технічного обслуговування СНУ ім. В. Даля
Адреса: просп. Центральний, 59а
м. Сєвєродонецьк, 93400