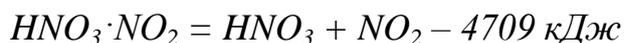


ХОРЕВА А.В., БУКАТЕНКО А.И., к. т. н., доцент,  
Т.И. ПЕЧЕНКО, к. т. н., профессор.

## ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА РАЗЛОЖЕНИЯ НИТРООЛЕУМА

Одной из стадий технологического процесса получения концентрированной азотной кислоты методом прямого синтеза является разложение нитроолеума с целью выделения из него оксидов азота и получения отбеленной азотной кислоты. Этот процесс осуществляется в отбелочных колоннах путем ректификации.

Нитроолеум представляет собой химическое соединение  $HNO_3 \cdot NO_2$ , в котором содержится до 30 % оксидов азота. Разложение нитроолеума протекает по реакции:



и сопровождается поглощением тепла.

Процесс разложения нитроолеума до настоящего времени изучен недостаточно. В литературе отсутствуют сведения о влиянии температурного режима на скорость его разложения, что вызывает затруднения при расчете процесса отбеливания концентрированной азотной кислоты и проектирования отбелочных колонн.

Для определения скорости разложения в зависимости от температуры и содержания в нем оксидов азота нами были проведены экспериментальные исследования. Опыты проводили в реакторе емкостью  $550 \text{ см}^3$ , куда заливали нитроолеум, приготовленный из 98,5 %-ной азотной кислоты и жидкого тетраоксида азота. Реактор изготовлен из алюминиево-титанового сплава АТ-3, стойкого к горячему нитроолеуму, и оборудован регулируемым электрическим нагревателем, что позволяло устанавливать и поддерживать температуру на заданном уровне. В целях предотвращения потерь тепла и конденсации оксидов азота на стенках реактора и отводящей оксиды азота трубке, реактор покрыт теплоизоляцией. Температуру в реакторе измеряли ртутным термометром с ценой деления  $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Для точности измерения термометр помещали в реактор без кармана при помощи сальникового уплотнения.

В предварительно нагретый до необходимой температуры реактор впрыскивали за счет перепада давлений  $0,5635 \text{ кг}$  нитроолеума. Выделившиеся в ходе эксперимента оксиды азота и пары азотной кислоты после холодильника-конденсатора собирали в калиброванную емкость.

Пробы на анализ из реактора отбирались с интервалом времени от нескольких секунд до нескольких минут, в зависимости от исследуемой температуры и текущей концентрации оксидов азота в нитроолеуме, что

устанавливалось опытным путем. В отобранных пробах гравиметрическим методом определяли содержание оксидов азота и азотной кислоты. По данным анализов составляли материальный баланс по оксидам азота, выделившимся из нитроолеума и оставшимся в азотной кислоте.

Исходя из изменения массовой доли оксидов азота в нитроолеуме во времени, рассчитывалась скорость разложения нитроолеума, так как зная ее, можно определить количество выделившихся оксидов азота в любой момент времени.

Влияние температурного режима на процесс разложения нитроолеума изучали при температурах 50, 70 и 90 °С, начальной массовой доле оксидов азота в нитроолеуме 27,4 % и атмосферном давлении [здесь и далее концентрация оксидов азота приводится в % (масс.)].

Проведенные экспериментальные исследования показали, что процесс разложения нитроолеума до концентрации в нем оксидов азота выше 5 % идет с большой скоростью, затем процесс разложения замедляется. С повышением температуры скорость разложения нитроолеума возрастает. При температуре 50 °С выделение оксидов азота из нитроолеума практически прекращается при достижении их содержания в растворе около 5 %, а при температуре 70 °С – около 1 %. Таким образом, получить продукционную азотную кислоту с содержанием в ней оксидов азота 0,2 % при этих условиях невозможно.

Скорость разложения нитроолеума в исследуемом интервале температур можно описать уравнением второго порядка. Константа скорости этой реакции в значительной степени зависит от отношения давления в приемнике паров оксида азота, выделившихся в результате разложения нитроолеума, к сумме этого и парциального давлений паров оксидов азота в реакторе. При больших концентрациях оксидов азота в растворе это отношение меньше единицы, а при малых – оно стремится к единице и реакция разложения нитроолеума замедляется, так как отношение концентраций в этом случае уменьшается быстрее, чем увеличивается отношение давлений. В литературе же десорбция оксидов азота из растворов азотной кислоты рассматривается только как исключительно тепловой процесс, зависящий от скорости подвода тепла.

С увеличением температуры константа скорости разложения нитроолеума возрастает, но в значительно меньшей степени, чем по правилу Вант-Гоффа. Это объясняется, по-видимому, тем, что значительная часть подводимого тепла расходуется на диссоциацию тетраоксида до диоксида азота.

Полученные данные по температурному режиму процесса разложения нитроолеума могут быть использованы при расчете процесса отбеливания концентрированной азотной кислоты.

**Список литературы:** 1. Крель Э. Руководство по лабораторной перегонке. – М.: Химия, 1980. – 520 с. 2. Атрощенко В.И., Каргин Н.И. Технология азотной кислоты. - М.: Химия, 1970. – 496 с. 3. Багатуров С.А. Основы теории и расчета перегонки и ректификации. М.:

Химия, 1974. – 439 с. 4. Коломиец В.Н., Митина Т.И., Кутовой В.В. Интенсификация процесса десорбции окислов азота из их растворов в концентрированной азотной кислоте // Тезисы докладов 6-го Всесоюзного семинара на тему: «Совершенствование агрегатов производства азотной кислоты». Черкассы, 1988. – с. 28-30.