

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НИТРАТНОЙ КИСЛОТЫ

У статті наведені результати дослідження процесу термічного розкладання нітратної кислоти. Встановлено характер залежності ступеню розкладання від концентрації нітратної кислоти і температури. Запропоновано математичну модель для опису процесу

Ключові слова: нітратна кислота, термічне розкладання, ступень розкладання, швидкість реакції, порядок реакції

В статье приведены результаты исследования процесса термического разложения нитратной кислоты. Установлен характер зависимости степени разложения от концентрации нитратной кислоты и температуры. Предложена математическая модель для описания процесса

Ключевые слова: нитратная кислота, термическое разложение, степень разложения, скорость реакции, порядок реакции

Г.И. Гринь

Доктор технических наук, профессор, проректор
Национальный технический университет «Харьковский
политехнический институт»
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002
Контактный тел.: (057) 707-63-53
E-mail: gryn@kpi.kharkov.ua

В.А. Пономарёв

Инженер
Частное АО «Северодонецкий ОРГХИМ»
пр. Гвардейский, 32, г. Северодонецк, Украина, 93409
Контактный тел.: 066-951-54-75
E-mail: ponomaryov@orghim.com.ua

В.И. Созонтов

Доктор технических наук
Научно-технический консультант
ЧАО «Северодонецкое объединение АЗОТ»
ул. Пивоварова 5, г. Северодонецк, Украина, 93403
Контактный тел.: 095-099-26-68

1. Введение

Переработка отходов на основе концентрированной нитратной кислоты предполагает воздействие на последние повышенных температур. Таким образом, разработка технологии утилизации азотнокислых систем должна сопровождаться исследованием влияния высоких температур на подобные системы.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Термическое разложение нитратной кислоты и ее водных растворов в открытых системах изучалось в работах [1, 2], в которых получены Аррениусовские параметры реакции и предложены схемы описания механизма распада HNO_3 без количественного подтверждения моделей. Исследованию процесса разложения нитратной кислоты в широком интервале концентраций и температур посвящены работы [3 – 8], в которых получено дальнейшее развитие механизма этой реакции и его количественного обоснования. Однако методика эксперимента, способ приготовления

исходных растворов требовали практической оценки полученных результатов и их уточнения. Кроме того, недостаточен для создания технологии ликвидации некондиционных систем на основе концентрированной нитратной кислоты (например, меланжей типа АК) и температурный интервал проведенных исследований.

3. Цели и задачи исследования

Установление зависимости степени разложения нитратной кислоты от температуры и концентрации исходного раствора. Вывод уравнений адекватно описывающих процесс.

4. Экспериментальные данные и их обработка

Исследование процесса термического разложения водных растворов нитратной кислоты проводили для массовой концентрации HNO_3 от 10 до 40 %; и при температурах от 473 до 573К.

Результаты исследований представлены в табл. 1 и 2 и на рис. 1 и 2.

Таблица 1

Влияние температуры и концентрации нитратной кислоты на скорость разложения HNO_3 ($\nu \cdot 10^6$ моль/л·с)

Температура, К	Массовая концентрация HNO_3 , %				Порядок реакции, n
	10	20	30	40	
473	0,00014	0,0057	0,12	2,18	1,99
493	0,0012	0,0417	0,79	13,20	1,98
513	0,0079	0,2632	4,55	69,47	2,00
533	0,0473	1,441	22,83	324,43	2,01
553	0,2452	6,993	101,35	1343,05	1,99
573	1,1336	30,45	407,29	5076,18	2,01
$E_{\text{акт}}$, кДж/моль	202,4	193,3	183,2	174,6	-

На рис. 1 показана зависимость скорости разложения нитратной кислоты от её концентрации при различных температурах. Обработка экспериментальных данных позволила установить порядок реакции, который составил 1,98-2,01, то есть процесс термического разложения нитратной кислоты массовой концентрации от 10 до 40% соответствует уравнению второго порядка, что согласуется с литературными данными [3 – 5].

Из полученных данных видно, что константа скорости повышается с ростом концентрации нитратной кислоты и температуры. Влияние температуры на константу скорости процесса выражается уравнением:

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \text{const} , \quad (1)$$

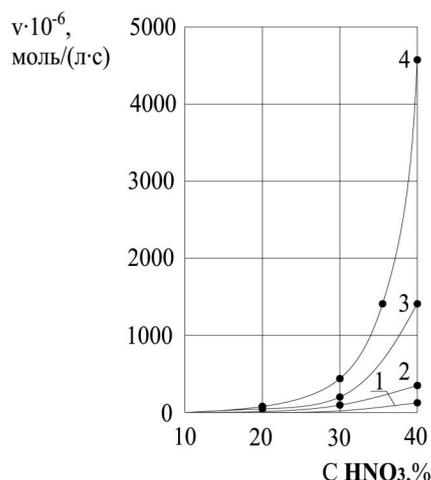


Рис. 1. Зависимость скорости разложения HNO_3 от массовой концентрации при T , К: 1 – 513; 2 – 533; 3 – 553; 4 – 573

Графическая зависимость $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$, представ-

ленная на рис. 2, дает возможность определить при различных концентрациях нитратной кислоты численные значения $\ln k_0$ и энергии активации по формуле:

$$\text{tg}\phi = \frac{E}{R} , \quad (2)$$

где $\text{tg}\phi$ – тангенс угла наклона прямых; E – энергия активации, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·град

С повышением массовой концентрации нитратной кислоты от 10 до 40 % энергия активации понижается от 202,4 до 174,6 кДж/моль, а численные значения $\ln k_0$ находятся на уровне от 27,20 до 28,77.

Таблица 2

Влияние температуры на константу скорости разложения нитратной кислоты

Массовая концентрация HNO_3 , %	Значения $\ln k_0$	Отн. ед.	Температура, К					
			473	493	513	533	553	573
10	27,77	$\ln k_{10}$	-23,70	-21,61	-19,69	-17,90	-16,25	-14,72
20	27,64	$\ln k_{20}$	-21,51	-19,52	-17,68	-15,98	-14,40	-12,93
30	27,20	$\ln k_{30}$	-19,39	-17,50	-15,75	-14,14	-12,65	-11,26
40	27,23	$\ln k_{40}$	-17,17	-15,37	-13,71	-12,17	-10,75	-9,42

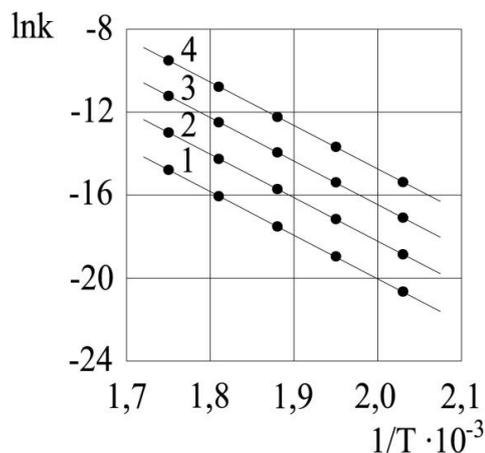


Рис. 2. Зависимость константы HNO_3 от температуры при массовых концентрациях HNO_3 , %: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40

Зависимость константы скорости разложения нитратной кислоты от температуры для различных концентраций HNO_3 выражается уравнениями:

$$\ln k = 27,77 - \frac{24345}{T} , (10\% \text{HNO}_3) , \quad (3)$$

$$\ln k = 27,64 - \frac{23250}{T} , (20\% \text{HNO}_3) , \quad (4)$$

$$\ln k = 27,20 - \frac{22035}{T} , (30\% \text{HNO}_3) , \quad (5)$$

$$\ln k = 27,23 - \frac{21000}{T}, (40\% \text{ HNO}_3), \quad (6)$$

Уравнение скорости разложения HNO_3 приобретает вид:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \exp\left(27,77 - \frac{24345}{T}\right) \cdot c^2, (10\% \text{ HNO}_3), \quad (7)$$

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \exp\left(27,64 - \frac{23250}{T}\right) \cdot c^2, (20\% \text{ HNO}_3), \quad (8)$$

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \exp\left(27,20 - \frac{22035}{T}\right) \cdot c^2, (30\% \text{ HNO}_3), \quad (9)$$

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \exp\left(27,23 - \frac{21000}{T}\right) \cdot c^2, (40\% \text{ HNO}_3) \quad (10)$$

или в интегральной форме:

$$\frac{1}{C_k} - \frac{1}{C_0} = \exp\left(27,77 - \frac{24345}{T}\right) \cdot \tau, (10\% \text{ HNO}_3), \quad (11)$$

$$\frac{1}{C_k} - \frac{1}{C_0} = \exp\left(27,64 - \frac{23250}{T}\right) \cdot \tau, (20\% \text{ HNO}_3), \quad (12)$$

$$\frac{1}{C_k} - \frac{1}{C_0} = \exp\left(27,20 - \frac{22035}{T}\right) \cdot \tau, (30\% \text{ HNO}_3), \quad (13)$$

$$\frac{1}{C_k} - \frac{1}{C_0} = \exp\left(27,23 - \frac{21000}{T}\right) \cdot \tau, (40\% \text{ HNO}_3), \quad (14)$$

где c_k – конечная концентрация HNO_3 , моль/л;
 c_0 – начальная концентрация HNO_3 , моль/л;
 T – температура, К;
 τ – время, с.

Анализ полученных данных показывает, что скорость разложения водных растворов нитратной кисло-

ты понижается как с уменьшением температуры, так и концентрации HNO_3 . Скорость разложения 40 %-ной HNO_3 при снижении температуры от 573 до 473 К уменьшается от $5,08 \cdot 10^{-3}$ до $2,18 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·с). При снижении концентрации от 40 до 10 % при температуре 573К скорость распада HNO_3 уменьшается от $5,08 \cdot 10^{-3}$ до $1,13 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·с).

Согласно литературным данным [3], в водных растворах нитратной кислоты имеет место совокупность равновесий, которые непосредственно оказывает влияние на кинетику распада HNO_3 . Авторами работы показано, что энергия активации распада нитратной кислоты складывается из энергии активации разложения пентаоксида азота, теплот ионизации HNO_3 и N_2O_5 и теплот испарения HNO_3 и H_2O из растворов и индивидуальных жидкостей.

Поскольку сумма теплот испарения нитратной кислоты и воды увеличивается при разбавлении кислоты, то энергия активации разложения водных растворов HNO_3 также повышается. Полученные значения энергии активации в области массовых концентраций нитратной кислоты от 10 до 40 % изменяются в пределах от 174,6 до 202,4 кДж/моль и хорошо согласуются с литературными данными [4] для массовой концентрации HNO_3 равной около 40%, что свидетельствует о надежности и точности результатов исследований.

5. Выводы

Таким образом, определены условия разложения нитратной кислоты, выведены кинетические уравнения и показано, что распад HNO_3 протекает по уравнению второго порядка. Рассчитаны энергии активации разложения водных растворов нитратной кислоты и установлено, что с ростом концентрации HNO_3 энергия активации уменьшается.

Литература

- Robertson, G.D. The kinetics of the thermal decomposition of nitric acid in the liquid phase [Текст] / G.D. Robertson, D.M. Mason, W.H. Corcoran // J. Chem. Phys. – 1955. – Vol. 59. – № 8. – P. 683-690.
- Tait, C.W. Kinetics of thermal decomposition of liquid nitric acid [Текст] / C.W. Tait, J.A. Happe, R.W. Sprague, H.F. Cordes // J. Am. Chem. Soc. – 1956. – Vol. 78. – № 12. – P. 2670-2673.
- Казаков, А.И. Кинетика и механизм термического разложения водных растворов азотной кислоты [Текст] / Казаков А.И., Андриенко Л.П., Рубцов Ю.И. // Ред. ж. Физическая химия АН СССР. – М., 1978. – 13 с. Деп. в ВИНТИ 15.08.78 г., № 2803-78 Деп.
- Казаков, А.И. Кинетика и механизм термического разложения водных растворов азотной кислоты. Сообщение 2 [Текст] / А.И. Казаков, Л.П. Андриенко, Ю.И. Рубцов // Ред. ж. Физическая химия АН СССР. – М., 1978. – 12 с. Деп. в ВИНТИ 15.08.78 г., № 2802-78 Деп.
- Кинетика термического разложения концентрированной азотной кислоты [Текст] / В.И. Созонтов, С.П. Твердохлеб, Н.В. Кошовец, Н.И. Азаров // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – 1999. – Вып. 33. – С. 108-112.
- Пономарев, В.А. Исследование процесса извлечения фтористого водорода из многокомпонентных смесей на основе концентрированной HNO_3 [Текст] / В.А. Пономарев, Г.И. Гринь // «Научная дискуссия: вопросы технических наук»: материалы II международной заочной научно-практической конференции. Тез. докл. – Москва: Изд. «Международный центр науки и образования», 2012. – С. 73-79
- Созонтов, В.И. Технология утилизации меланжей [Текст] / В.И. Созонтов, В.В. Казаков, Г.И. Гринь. – Северодонецк: ОАО «Северодонецкая городская типография», 2006. – 176 с.
- Казаков, В.В. Кінетика видлення фтороводню з водних розчинів азотної кислоти [Текст] / В.В. Казаков, Г.І. Гринь., В.Г. Созонтов. – К.: Хімічна промисловість України №1, – 1998. – С. 51-53.

Abstract

The article represents the analysis of the research results of the thermal decomposition of nitrate acid water solutions in a concentration range of 10 - 40% of mass and temperature range 473 - 573 K. The order of the reaction is 1.98 - 2.01. The dependence of the rate constant of the reaction on temperature and concentration of original acid was determined. The equations to determine the rate of reaction in the differential and integral forms were suggested. It was found that the rate of decomposition of nitrate acid water solutions decreases with temperature fall, as well as with the decrease of concentration of HNO_3 . The determination of the activation energy of thermal decomposition of nitrate acid - water systems revealed that as the concentration of HNO_3 increases the activation energy decreases. The results obtained conform to the available literature data for similar systems

Keywords: nitrate acid, thermal decomposition, degree of decomposition, rate of reaction, reaction order

Розглянуто способи фарбування полімерів. Запропоновано метод отримання пігментів у вигляді структурно-забарвленої алкідної смоли, який дозволяє відмовитися від диспергуючого обладнання та поліпшити властивості пігментів, таких як покриваність і маслоємність

Ключові слова: барвник, дисперсність, структурне фарбування

Рассмотрены способы крашения полимеров. Предложен метод получения пигментов в виде структурно-окрашенной алкидной смолы, который позволяет отказаться от диспергирующего оборудования и улучшить свойства пигментов, таких как укрывистость и маслоемкость

Ключевые слова: краситель, дисперсность, структурное окрашивание

УДК 667:547

ПОЛИМЕРНЫЕ ПИГМЕНТЫ НА ОСНОВЕ АЛКИДНЫХ СМОЛ

В.З. Маслош

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой
Кафедра технологии высокомолекулярных соединений*

Контактный тел.: (064) 535-15-84

E-mail: masloshVZ@mail.ru

Н.Н. Алексеева

Аспирант*

Контактный тел.: 066-917-29-62

E-mail: natalinik2000@mail.ru

О.В. Маслош

Кандидат химических наук, доцент**

Контактный тел.: 095-164-85-91

Г.А. Клименко

Кандидат технических наук*

*Институт химических технологий

**Технологический институт

Восточноукраинский национальный университет им. В.Далы
ул. Ленина 31, г. Рубежное, Луганская область, Украина, 93010

1. Введение

Крашение полимеров представляет собой процесс смешения пигмента и полимера, который обычно нае ходится в виде лака или расплава [1]. Для смачивания частиц пигмента и равномерного их распределения в пленкообразователе необходимо диспергирование пигмента, при котором добиваются максимальной адсорбции полимерного материала на поверхности пигмента. В зависимости от технологии получения и обработки пигменты характеризуются определенной степенью гидрофильности и гидрофобности, наличием активных центров и функциональных групп, которые способствуют частичной десорбции пленкообразователя с поверхности пигмента. Все выше перечисленные факторы усложняют процесс диспергирования пигмента, который влияет на свойства пигментов в готовом изделии. Применение для окраши-

вания полимеров, так называемых выпускных форм пигментов – жидких или твердых композиций [2], в которых пигмент находится в высокодисперсном состоянии, позволяет уменьшить расход красящего вещества, но не исключает недостатки, характерные для крашения пигментами.

2. Анализ литературных данных и задача исследования

К недостаткам метода крашения полимеров следует отнести возможность мигрирования красящего вещества из внутренних слоев полимерного изделия на его поверхность. Под действием различных факторов окружающей среды – влага, кислород воздуха, солнечный свет, температурные воздействия, происходит разрушение красящего вещества, и полимерное изделие теряет первоначальные декоративные свойства.