

УДК 661.982:[574.495.2+661.525]

*В.И. Созонтов^а, Б.Н. Шукайло^б, В.М. Москалик^а, В.В. Казаков^а, А.В. Суворин^а***ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДОВ АЗОТА С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ КАРБАМИДА И НИТРАТА АММОНИЯ**^а Восточноукраинский национальный университет имени Владимира Даля, г. Северодонецк^б Научно-исследовательский и проектный институт «Водоочистные технологии», г. Северодонецк

В данной работе теоретически исследованы закономерности и механизм получения оксидов азота различными методами, а также процесса их взаимодействия с водными растворами карбамида и нитрата аммония. Термодинамическими расчетами показано, что при определенных условиях взаимодействие карбамида с аммиачной селитрой протекает с выделением теплоты и равновесие реакции смещено вправо. Степень превращения исходных реагентов в конечные продукты достигает 100%. С целью создания благоприятных условий для начала взаимодействия карбамида с нитратом аммония необходимо введение в смесь катализатора – оксидов азота, полученных путем реакции меди с нитратной кислотой. Рассчитаны константы равновесия реакций разложения нитрата аммония, которые указывают на смещение равновесий в правую сторону, а степень разложения компонента при температуре 270–3500°C составляет 100%. Теоретически установлено, что реакции взаимодействия оксидов азота (I), (II) и (IV) с карбамидом протекает с выделением большого количества теплоты и их равновесия полностью смещены в сторону продуктов реакции.

Ключевые слова: оксиды азота, карбамид, аммиачная селитра, константа равновесия, степень превращения.

Вступление

В настоящее время проводят поиск альтернативных энергоносителей, способных в дальнейшем заменить нефтяное топливо. Моторным топливом является биотопливо, отрицательным свойством которого считается то, что его получают из пищевого и кормового сырья.

Альтернативным топливом является также жидкий водород, в технологиях использования которого имеются проблемы его хранения. Существующие способы хранения жидкого водорода при высоком давлении в криогенных или металлгидратных системах требуют сложного, тяжелого, металлоемкого и дорогого оборудования.

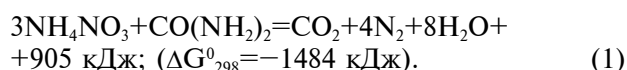
Наиболее целесообразным способом хранения водорода могут служить вещества, в которых он находится в связанном виде и способных при определенных условиях распасться на составные элементы. Азото-водородные смеси могут реагировать с выделением энергии в виде парагаза при высоком давлении и температуре. На этом свойстве основано производство взрывчатых веществ и некоторых видов топлива для

ракетной техники.

На основе проведенных исследований авторами [1] был разработан состав монотоплива в виде водного раствора карбамида и нитрата аммония в определенном соотношении компонентов. Содержание водорода в топливе эквивалентно по массе криогенному H₂, которому соответствует необходимое количество окислителя. Азотное топливо представляет собой смесь с массовым содержанием 64–67% нитрата аммония, 16–17% карбамида и 17–20% воды [2]. Разработанное монотопливо является пожаро- и взрывобезопасным, а также экологически чистым, на котором могут работать турбинные, винтовые и поршневые двигатели [3].

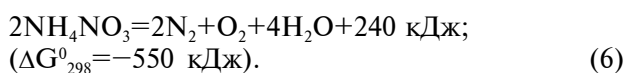
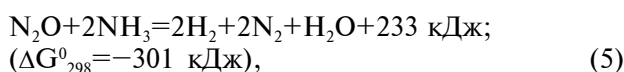
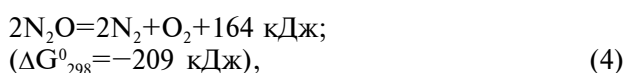
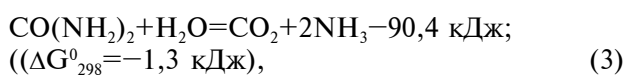
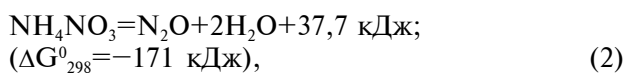
Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Суммарная реакция реагирования топлива описывается уравнением (в скобках указано изменение стандартной свободной энергии):

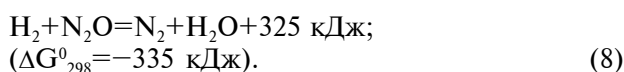
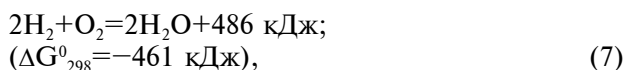


Реакция протекает с выделением теплоты и ее равновесие смещено вправо. Константа равновесия уменьшается от $6,7 \cdot 10^{259}$ до $1,3 \cdot 10^{122}$ при увеличении температуры от 25°C до 2000°C . Степень превращения исходных реагентов в конечные продукты достигает 100%.

Фактически процесс взаимодействия нитрата аммония с карбамидом происходит поэтапно в зависимости от температуры и в реакционном объеме. При температуре $270\text{--}350^\circ\text{C}$ реагенты подвергаются термическому разложению по уравнениям (2–6) [2]:



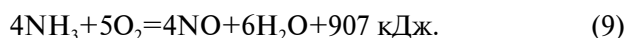
При температурах $600\text{--}650^\circ\text{C}$ возможно протекание реакций:



Реакции (2), (4)–(8) являются экзотермическими, а реакция (3) – эндотермической, но все их равновесия смещены в правую сторону. Константы равновесия реакций (2)–(6) при температуре 300°C соответственно равны: (2) $5,6 \cdot 10^{26}$; (3) $6,6 \cdot 10^7$; (4) $5,2 \cdot 10^{22}$; (5) $1,4 \cdot 10^{23}$; (6) $1,6 \cdot 10^{76}$. Константы равновесия реакций (7) и (8) при температуре 600°C равны соответственно: (7) $4,5 \cdot 10^{24}$; (8) $1,3 \cdot 10^{21}$. Степени превращения исходных реагентов в конечные продукты практически равны 100%.

Из 1 кг твердых компонентов стехиометрического состава образуется при нормальных условиях 990 л парогазовой смеси и выделяется 3560 кДж тепловой энергии, что приводит к увеличению температуры до $1000\text{--}2000^\circ\text{C}$ в зависимости от содержания воды в топливе.

В работе [2] экспериментально была подтверждена возможность получения парогаса при реагировании компонентов азотного топлива. Получение газовых смесей с температурой около $3000\text{--}3500^\circ\text{C}$ может быть основано на реакциях взаимодействия оксидов азота с водными растворами карбамида и нитрата аммония. Оксиды азота в настоящее время получают при контактном окислении аммиака кислородом воздуха:

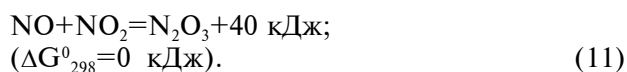


Последующая стадия включает окисление образующегося монооксида азота до высших оксидов азота [4]. Образование диоксида азота протекает по уравнению:



Реакция протекает с выделением теплоты и ее равновесие смещено в правую сторону. При увеличении температуры от -10°C до $+100^\circ\text{C}$ константа равновесия реакции (10) уменьшается от $1,12 \cdot 10^{15}$ до $2,43 \cdot 10^8$.

При образовании диоксида азота происходит его взаимодействие с NO по уравнению:



Реакция (11) является экзотермической и поэтому с повышением температуры от -10°C до $+100^\circ\text{C}$ константа равновесия понижается от 8,71 до 0,038.

Наряду с образованием N_2O_3 из NO и NO_2 происходит полимеризация диоксида азота:



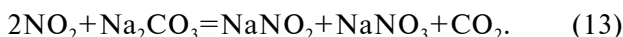
Реакция (12) протекает с выделением теплоты и, следовательно, понижение температуры от $+100^\circ\text{C}$ до -10°C приводит к росту константы равновесия от 0,007 до 794.

Термодинамические расчеты показали, что при атмосферном давлении степень полимеризации NO_2 при температурах $0\text{--}20^\circ\text{C}$ составляет 0,8–0,655, а степень образования N_2O_3 соответственно 0,144–0,158. На основании полученных результатов видно, что при получении жидких оксидов азота непосредственно из нитрозных газов необходимо их конденсацию проводить при температурах $-10^\circ\text{C} \div +10^\circ\text{C}$ и давлении около

1 МПа, предварительно удалив реакционную воду и максимально окислив NO до NO₂.

Выделение оксидов азота из нитрозного газа можно осуществить методом поглощения водными растворами щелочей. Водные растворы щелочей способны поглощать N₂O₃ с большей скоростью по сравнению с абсорбцией оксидов азота водными растворами нитратной кислоты. Применение щелочного поглощения повышает степень общего использования оксидов азота до 98–99%.

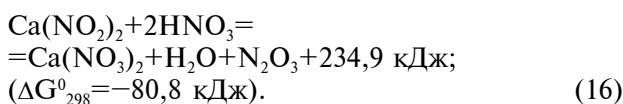
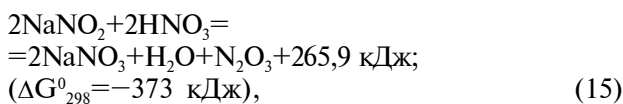
Суммарная реакция поглощения оксида азота (IV) водными растворами карбоната натрия имеет вид:



Суммарная реакция поглощения триоксида диазота водными растворами карбоната натрия протекает по уравнению:



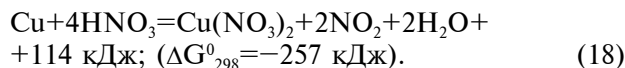
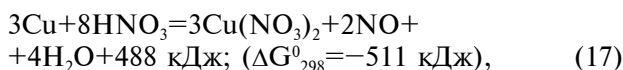
В современном технологическом процессе абсорбции оксидов азота водными растворами щелочей всегда образуется смесь нитратов и нитритов. После извлечения NaNO₂ или Ca(NO₂)₂ их подвергают окислению нитратной кислотой. При этом протекают следующие суммарные реакции:



Реакции протекают с выделением теплоты и их равновесия смещены вправо. Образующиеся оксиды азота не содержат инертных газов и поэтому легко могут быть сконденсированы при температуре минус 15–20°C.

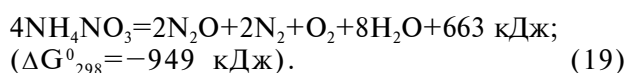
Более простым и доступным способом получения оксидов азота является взаимодействие некоторых металлов с нитратной кислотой.

При взаимодействии меди с нитратной кислотой протекают реакции:



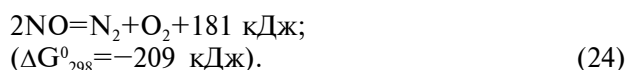
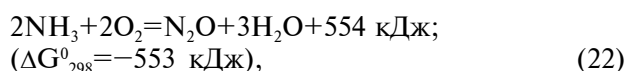
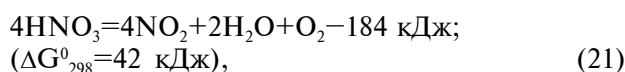
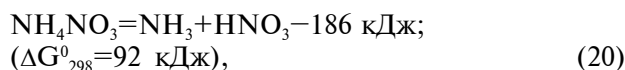
Реакции (17) и (18) протекают с выделением теплоты и их равновесия смещены вправо. При увеличении температуры от 25°C до 100°C константа равновесия реакции (17) уменьшается от 3,4·10⁸⁹ до 2,5·10⁷², а константа равновесия реакции (18) соответственно от 1,2·10⁴⁵ до 1,1·10⁴¹.

При взаимодействии оксидов азота с водными растворами карбамида и аммиачной селитры в результате существенного повышения температуры происходит разложение нитрата аммония по реакциям (2) и (6), а также по уравнению:



Равновесие экзотермической реакции (19) при повышении температуры будет смещаться влево. При температурах 25, 300, 3000 и 3500°C константа равновесия соответственно составляет 1,4·10¹⁶⁶, 2,6·10¹¹⁰, 3,8·10⁶⁰, 1,5·10⁵⁹, соответственно. Несмотря на значительное снижение константы равновесия, степень разложения нитрата аммония практически приближается к 100%.

Фактически распад нитрата аммония можно представить как комплекс параллельно-последовательных превращений:



Равновесие эндотермической реакции (20) при повышении температуры будет смещаться вправо. При температуре 300°C константа равновесия равна 3,3 и степень разложения нитрата аммония составляет 77%.

При повышении температуры равновесия эндотермической реакции (21) разложения нит-

ратной кислоты также смещается вправо. Константа равновесия при температуре 300°C достигает значения $1,4 \cdot 10^8$, что соответствует степени распада нитратной кислоты, равной практически 100%.

Реакция (22) взаимодействия аммиака с кислородом протекает с выделением теплоты и ее равновесие смещено вправо. С ростом температуры константа равновесия будет снижаться. Однако даже при 300°C константа равновесия реакции (22) составляет $1,9 \cdot 10^{50}$, т.е. процесс окисления аммиака протекает полностью с образованием N_2O и воды.

Разложение диоксида азота по уравнению (23) проходит с поглощением теплоты, поэтому при увеличении температуры равновесия реакции (23) будет смещаться вправо. При температуре 300°C константа равновесия составляет $1,6 \cdot 10^{-3}$, что соответствует степени разложения диоксида азота, равной 27%.

Распад монооксида азота по реакции (24) протекает с выделением теплоты и ее равновесие смещено вправо. Константа равновесия при температуре 300°C составляет $2,1 \cdot 10^{21}$, что свидетельствует о практически полном разложении NO.

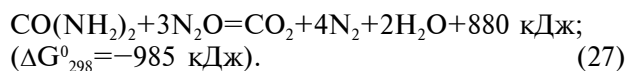
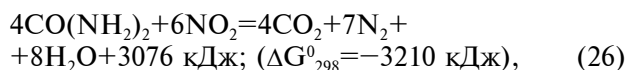
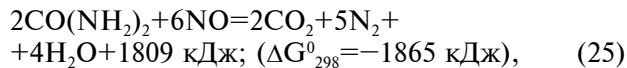
Сопоставление констант равновесия реакций разложения нитрата аммония по уравнениям (2), (6) и (19), которые при 300°C соответственно равны $5,6 \cdot 10^{26}$, $1,6 \cdot 10^{76}$ и $2,6 \cdot 10^{110}$, показывает, что степень разложения NH_4NO_3 практически равна 100% и конечными продуктами реакций являются N_2O , N_2 , O_2 и H_2O .

В работе [2] авторы показали, что при атмосферном давлении и температуре окружающей среды азотное топливо без катализатора реагировать не может. С целью создания благоприятных условий для начала реакции взаимодействия карбамида с нитратом аммония в смесь вводили катализатор – дихромат аммония. В нашем случае в качестве катализатора могут быть использованы оксиды азота, которые целесообразно получать путем взаимодействия нитратной кислоты с медью.

Реакции взаимодействия оксидов азота с карбамидом протекают по уравнениям:

Константы равновесия реакций взаимодействия карбамида с оксидами азота

Номер реакции	Температура, °C							
	25	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500
(25)	$4,3 \cdot 10^{326}$	$9,3 \cdot 10^{131}$	$1,0 \cdot 10^{84}$	$1,2 \cdot 10^{63}$	$2,3 \cdot 10^{51}$	$7,6 \cdot 10^{43}$	$4,8 \cdot 10^{38}$	$7,2 \cdot 10^{34}$
(26)	$1,6 \cdot 10^{562}$	$1,8 \cdot 10^{231}$	$5,2 \cdot 10^{149}$	$1,5 \cdot 10^{114}$	$1,8 \cdot 10^{94}$	$3,3 \cdot 10^{81}$	$4,8 \cdot 10^{72}$	$1,5 \cdot 10^{66}$
(27)	$3,2 \cdot 10^{172}$	$7,3 \cdot 10^{77}$	$3,5 \cdot 10^{54}$	$2,4 \cdot 10^{44}$	$4,7 \cdot 10^{38}$	$1,1 \cdot 10^{35}$	$3,2 \cdot 10^{32}$	$4,5 \cdot 10^{30}$



Все эти реакции протекают с большим выделением теплоты и их равновесия смещены вправо. С повышением температуры константы равновесий реакций (25), (26) и (27) уменьшаются; данные приведены в таблице.

Несмотря на существенное уменьшение констант равновесия реакций (25), (26) и (27) при повышении температуры, даже при температурах 3000–3500°C степень превращения оксидов азота в нетоксичные вещества (CO_2 , N_2 и H_2O) достигает практически 100%.

С целью создания мобильной установки для получения газовых смесей с температурой 3000–3500°C наиболее доступными и недорогими реагентами являются медь, 57–58% нитратная кислота и водные растворы карбамида и аммиачной селитры, так называемые КАСы, используемые в качестве жидких минеральных удобрений в сельском хозяйстве. Расчеты материальных и тепловых балансов показывают, что на 1 кг меди потребуется 5,5 кг неконцентрированной нитратной кислоты с массовой концентрацией 58% и 2,5 кг жидкого минерального удобрения КАС-32 с массовым содержанием карбамида 36,8%, нитрата аммония 43% и воды 20,2%. При этом образуется при нормальных условиях 3120 л парогазовой смеси и выделяется 14550 кДж тепловой энергии, что приводит к увеличению температуры до 3000°C.

Выводы

Термодинамическими расчетами показана перспективность использования оксидов азота как катализатора разложения азотного топлива на основе водного раствора карбамида и аммиачной селитры с получением парогаса, имеющего температуру около 3000°C. Показана возмож-

ность использования как источника оксидов азота реакцию меди с 58% нитратной кислотой, а азотное топливо – жидкое минеральное удобрение КАС. Сделана оценка материального баланса процесса и получаемой теплоты.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Некрасов В.Г., Макаров А.Ф. Перспективы использования азотного топлива // *Промышленная энергетика*. – 2008. – № 2. – С.41-47.
2. Некрасов В.Г., Макаров А.Ф., Белов П.А. Азотное монотопливо – результаты первых экспериментов // *Авиационно-космические техника и технология*. – 2009. – № 4 (61). – С.35-39.
3. *Двигатели на азотном топливе* / В.Г. Некрасов, А.Ф. Макаров, А.А. Злыденный, А.Ж. Мурзагалиев // *Двигатели внутреннего сгорания*. – 2008. – № 1. – С.121-126.
4. *Термодинамические расчеты реакций, протекающих при получении растворов $N_2O_3-N_2O_4$* / В.И. Созонтов, А.В. Суворин, В.В. Казаков, Н.В. Кошевец, М.А. Ожередова // *Вісник СНУ ім. В. Даля*. – 2017. – № 5 (235). – С.16-19.

Поступила в редакцию 21.05.2018

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ОТРИМАННЯ ОКСИДІВ НІТРОГЕНУ ТА ЇХ ВЗАЄМОДІЇ З ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ КАРБАМІДУ І АМІАЧНОЇ СЕЛІТРИ

В.Г. Созонтов, Б.М. Шукайло, В.М. Москалик, В.В. Казаков, О.В. Суворин

В даній роботі теоретично досліджені закономірності і механізм одержання оксидів нітрогену різними методами, а також процесу їх взаємодії з водними розчинами карбаміду і нітрату амонію. Термодинамічними розрахунками показано, що за певних умов взаємодія карбаміду з аміачною селітрою перебігає з виділенням теплоти і рівновага реакції зміщена праворуч. Ступінь перетворення початкових реагентів в кінцеві продукти досягає 100%. З метою створення сприятливих умов для початку взаємодії карбаміду з нітратом амонію потрібне введення в суміш каталізатора – оксидів нітрогену, отриманих шляхом реакції міді з нітратною кислотою. Розраховані константи рівноваги реакцій розкладання нітрату амонію, які вказують на зміщення рівноваги праворуч, а ступінь розкладання компонента при температурі 270–3500°С є 100%. Теоретично встановлено, що реакції взаємодії оксидів нітрогену (I), (II) і (IV) з карбамідом перебігають з виділенням великої кількості теплоти і їх рівноваги повністю зміщені праворуч.

Ключові слова: оксиди нітрогену, карбамід, аміачна селітра, константа рівноваги, ступінь перетворення.

THEORETICAL BASIS OF THE PREPARATION OF NITROGEN OXIDES AND THEIR INTERACTION WITH THE AQUEOUS SOLUTIONS OF UREA AND AMMONIUM NITRATE

V.G. Sozontov^a, B.M. Shukaylo^b, V.M. Moskalyk^a, V.V. Kazakov^a, O.V. Suvorin^a

^a Volodymyr Dahl East Ukrainian National University, Severodonetsk, Ukraine

^b Research and Design Institute «Water Purification Technologies», Severodonetsk, Ukraine

This report summarizes the results of the study devoted to the main features and mechanism of the fabrication nitrogen oxides by various methods and their interaction with water solutions of urea (carbamide) and ammonium nitrate. The results of thermodynamic calculations revealed that the interaction of carbamide with ammonium nitrate proceeds with the heat release under certain conditions and the reaction equilibrium is shifted to the right side. The degree of transformation of initial reagents into the final products reached 100%. To create favorable conditions for the beginning of the interaction of urea with ammonium nitrate, the catalysts, nitrogen oxides, should be introduced into the mixture, these oxides being prepared by the reaction of copper with nitrate acid. The equilibrium constants of the decomposition reactions of ammonium nitrate were calculated, their values indicated shifting the equilibriums to the right side; the degree of decomposition of components reached 100% at the temperature of 270–3500°C. It was theoretically established that the interactions of nitrogen (I), (II) and (IV) oxides with urea occur with the release of a large amount of heat and their chemical equilibriums are completely displaced to the right side.

Keywords: nitrogen oxides; carbamide; ammonium nitrate; equilibrium constant; degree of transformation.

REFERENCES

1. Nekrasov V.G., Makarov A.F. Perspektivy ispol'zovaniya azotnogo topliva [Prospects of the use of nitric fuel]. *Promyshlennaya Energetika*, 2008, no. 2, pp. 41-47. (in Russian).
2. Nekrasov V.G., Makarov A.F., Zlydenny A.A., Murzagaliyev A.Zh. Dvigateli na azotnom toplive [Nitric fuel engines]. *Dvigateli Vnutrennego Sgoraniya*, 2008, no. 1, pp. 121-126. (in Russian).
3. Nekrasov V.G., Makarov A.F., Belov P.A. Azotnoye monotopливо – rezultaty pervykh eksperimentov [Nitric monofuel: the results of the first experiments]. *Aviatsionno-Kosmicheskkiye Tekhnika i Tekhnologiya*, 2009, no. 4 (61), pp. 35-39. (in Russian).
4. Sozontov V.I., Suvorin A.V., Kazakov V.V., Koshevets N.V., Ozheredova M.A. Termodinamicheskiye raschety reaktsii, protekayushchikh pri poluchenii rastvorov $N_2O_3-N_2O_4$ [Thermodynamic calculations of reactions occurring in the preparation of $N_2O_3-N_2O_4$ solutions]. *Herald of Volodymyr Dahl East Ukrainian National University*, 2017, no. 5 (235), pp. 16-19. (in Ukrainian).