



УДК 621.039

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВЗРЫВООПАСНОСТИ РЕАКЦИИ ЭТАНОЛАМИНА С АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

Соколов И. П., д. х. н. (isokolov@secnrs.ru),
Емельянов А. С. (emelyanov@secnrs.ru),
(ФБУ «НТЦ ЯРБ»)

Проведен анализ результатов термодинамических расчетов по определению адиабатической температуры и параметров газообразных продуктов реакции этаноламина с азотной кислотой применительно к условиям возникновения теплового взрыва.

► **Ключевые слова:** этаноламин, азотная кислота, адиабатическая температура, тепловой взрыв.

DOI: 10.26277/SECNRS.2019.92.2.001

THERMODYNAMIC EXPLOSION HAZARD ESTIMATION OF REACTION ETHANOLAMINE WITH NITRIC ACID

Sokolov I. P., Ph. D., Emelyanov A. S.
(SEC NRS)

The analysis of calculation results for determination of adiabatic temperature and parameters of gaseous products reaction between ethanolamine with nitric acid is suggested in view of formation condition for heat explosion.

► **Keywords:** ethanolamine, nitric acid, adiabatic temperature, heat explosion.

DOI: 10.26277/SECNRS.2019.92.2.001

Введение

В технологиях ядерного топливного цикла широко используются технологические среды, содержащие органические восстановители и азотную кислоту, которая в определенных условиях способна представлять потенциальную пожаро-взрывоопасность.

Известно [1], что упаривание смесей восстановителей, таких как трибутилфосфат, с азотной кислотой может сопровождаться ускорением экзотермической реакции и ее переходом в режим теплового взрыва.

Целью настоящей работы было проведение предварительной термодинамической оценки потенциальной опасности протекания неуправляемой реакции между этаноламином и азотной кислотой в режиме теплового взрыва.

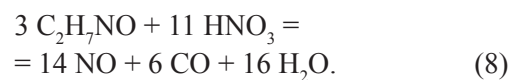
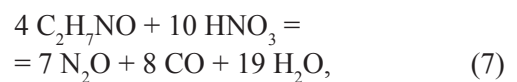
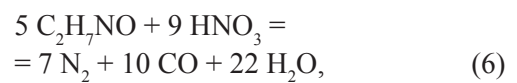
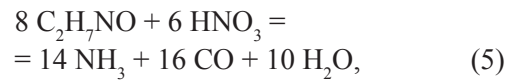
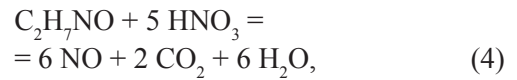
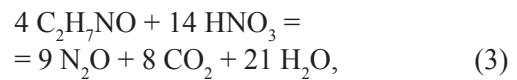
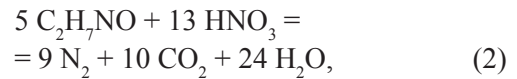
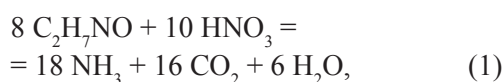
Этаноламин относится к горючим веществам с концентрационными пределами распространения пламени 3,0 – 17,9 % об., температурными пределами распространения пламени, соответственно, 82 и 107 °С [2]. Вместе с тем сведения по показателям пожаровзрывоопасности смесей этаноламина с азотной кислотой до настоящего времени не опубликованы, что стимулирует проведение оценки пожаровзрывоопасности процессов упаривания растворов, содержащих данные реакционно-способные компоненты.

1. Определение адиабатических температур продуктов реакций между этаноламином и азотной кислотой

К основным параметрам, влияющим на условия перехода экзотермической реакции в режим теплового взрыва, относятся тепловой эффект реакции и температура образующихся по реакции продуктов, которая достигает наибольших значений при адиабатических условиях осуществления реакции.

Чтобы рассчитать тепловой эффект реакции и адиабатическую температуру продуктов реакции необходимо знать их состав.

При проведении термодинамической оценки рассматривали следующие возможные варианты протекания реакции между этаноламином и азотной кислотой:



Варианты с образованием по реакции NO_2 не рассматривали в связи с отсутствием для этого соединения необходимых термодинамических данных.

При выполнении расчетов по уравнениям реакций (1) – (8) использовали справочные данные, приведенные в [3, 4].

Для определения тепловых эффектов реакций (1) – (8) применяли следующую схему расчетов:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT, \quad (9)$$

$$\Delta H_{298}^0 = \sum \nu(\text{пр}) \cdot \Delta H_{f298}^0(\text{пр}) - \sum \nu(\text{исх}) \cdot \Delta H_{f298}^0(\text{исх}), \quad (10)$$

$$\Delta C_p = \sum \nu(\text{пр}) \cdot C_p(\text{пр}) - \sum \nu(\text{исх}) \cdot C_p(\text{исх}), \quad (11)$$

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2. \quad (12)$$

В приведенных формулах:

ΔH_T^0 – тепловой эффект реакции при температуре T ;

ΔH_{298}^0 – тепловой эффект реакции при температуре 298 К;

$\Delta H_{f_{298}}^0$ – стандартные энтальпии образования соединений;

ν – стехиометрические коэффициенты;

C_p – изобарные теплоемкости;

a, b, c, d – коэффициенты температурного ряда; пр, исх – продукты и исходные вещества.

Предварительные расчеты показали, что в первом приближении для представляющего интерес диапазона температур реагентов можно принять:

$$\Delta H_T^0 \approx \Delta H_{298}^0.$$

С учетом этого адиабатические температуры $T_{пр}$ продуктов реакций (1) – (8) в момент их образования определяли, используя следующие уравнения теплового баланса:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= \int_{298}^{T_{пр}} \sum \nu(\text{пр}) \cdot C_p(\text{пр}) = \\ &= \sum (\nu \cdot a)(T_{пр} - 298) + \frac{1}{2} \sum (\nu \cdot b) \\ &(T_{пр}^2 - 298^2) + \sum (\nu \cdot c) \left(\frac{1}{T_{пр}} - \frac{1}{298} \right) + \\ &+ \frac{1}{3} \sum (\nu \cdot d)(T_{пр}^3 - 298^3). \end{aligned} \quad (13)$$

Результаты выполненных расчетов по определению адиабатических температур продуктов реакций (1) – (8) показаны на рис. 1 в соответствии с мольным соотношением реагентов, участвующих в этих реакциях.

Рассчитанные значения адиабатических температур объединены на рис. 1 в две зависимости. Одна из них относится к реакциям (1) – (4), по которым в качестве углеродсодержащего продукта образуется углекислый газ, другая – к реакциям (5) – (8), по которым в качестве углеродсодержащего продукта образуется CO. Каждая из этих зависимостей отражает одинаковую последовательность образования азотсодержащих продуктов реакции в соответствии с изменением степени окисления азота: $\text{NH}_3 - \text{N}_2 - \text{N}_2\text{O} - \text{NO}$.

Согласно рис. 1 для одинаковых азотсодержащих продуктов значения адиабатической температуры в случае образования углекислого газа выше, чем в случае образования окиси углерода. Для обеих зависимостей максимальное значение адиабатической температуры достигается при образовании по реакциям молекулярного азота.

Результаты проведенных расчетов показали, что при взаимодействии этаноламина с азотной кислотой могут образовываться продукты с высокой температурой, способные перевести реакцию в режим теплового взрыва.

Поскольку наибольшая адиабатическая температура (выше 3 000 К) была зафиксирована для реакции, протекающей по уравнению (2) с образованием углекислого газа и молекулярного азота, она была выбрана для дальнейшей термодинамической оценки условий, определяющих возможность взаимодействия этаноламина с азотной кислотой в режиме теплового взрыва.

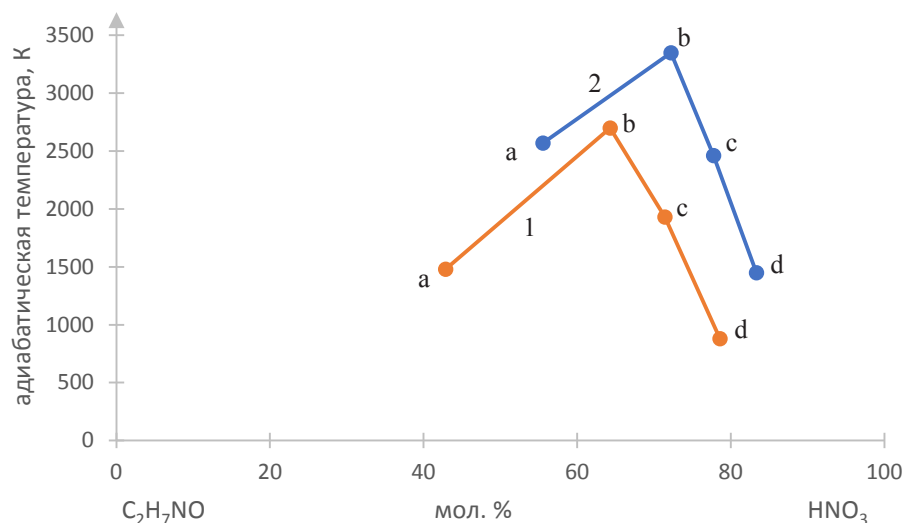
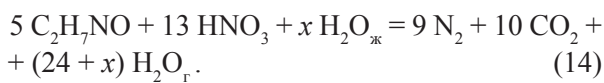


Рис. 1. Значения адиабатических температур реакций между этаноламином и азотной кислотой, протекающих с образованием CO_2 (1), CO (2) и NH_3 (a), N_2 (b), N_2O (c), NO (d)

2. Оценка степени влияния содержания воды на снижение адиабатической температуры продуктов реакции

В растворе этаноламина с азотной кислотой вода выполняет функцию флегматизатора, который ухудшает условия перехода реакции в режим теплового взрыва. В частности, будучи «тепловым балластом», вода снижает температуру продуктов экзотермической реакции.

Для определения зависимости адиабатической температуры продуктов реакции (2) от содержания воды в реакционной системе (x , моль) использовали уравнение реакции в виде:



Расчеты по определению степени влияния содержания воды в реакционной системе на изменение адиабатической температуры продуктов реакции (14) выполняли с использованием уравнения теплового баланса:

$$\int_{T_{\text{pc}}}^{T_{\text{пр}}} \sum \nu(\text{пр}) \cdot C_p(\text{пр}) = x \left(\int_{298}^{373} C_p(\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) dT + \Delta H_{\text{кип}}(\text{H}_2\text{O}) + \int_{373}^{T_{\text{пр}}} C_p(\text{H}_2\text{O}_{\text{г}}) dT \right), \quad (15)$$

где:

$T_{\text{пр}}$ – адиабатическая температура продуктов реакции (2);

T_{pc} – адиабатическая температура продуктов

реакционной системы (14);

$\Delta H_{\text{кип}}(\text{H}_2\text{O})$ – тепловой эффект кипения воды.

Результаты выполненных расчетов по определению T_{pc} показаны на рис. 2.

Как видно из рис. 2, добавление в реакционную систему воды приводит к существенному снижению значения адиабатической температуры продуктов реакции (2), причем наибольший эффект от снижения относится к первоначально добавляемому количеству воды. Так, добавление к 5 моль $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$ и 13 моль HNO_3 только 30 моль H_2O приводит к снижению адиабатической температуры продуктов более, чем на 1 000 К.

Сравнение уравнений реакций (2) и (14) показывает, что увеличение количества воды в реакционной системе приводит не только к снижению адиабатической температуры, но и к увеличению количества образующихся газообразных продуктов. Эти два показателя определяют давление, развиваемое в системе в результате протекания реакции.

Согласно уравнению идеального газа:

$$PV = nRT \quad (16)$$

для данного объема (V) реакционной системы давление (P) увеличивается с увеличением числа молей (n) газообразных компонентов и их температуры (T) пропорционально универсальной газовой постоянной (R).

Отсюда следует, что произведение nT может служить в качестве показателя, который соответствует определенному давлению в заданном объеме реакционной системы, а зависимость этого показателя от какого-либо параметра будет отражать зависимость давления от этого параметра.

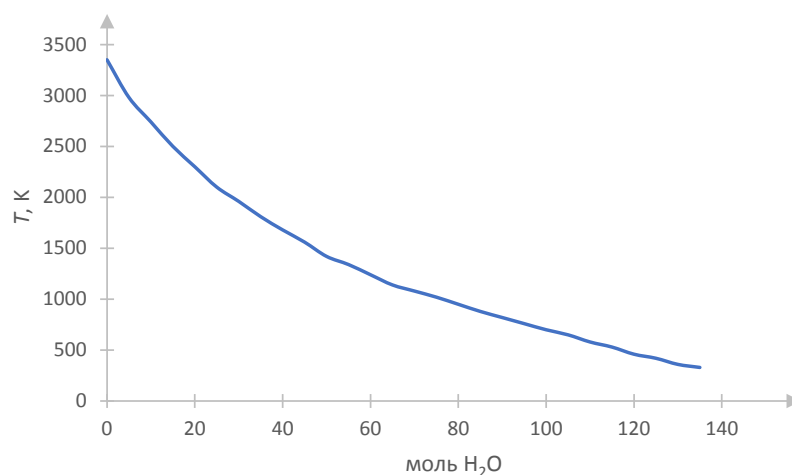


Рис. 2. Изменение адиабатической температуры продуктов реакции (14) от содержания в реакционной системе H_2O

В соответствии с отмеченным выше противоположным изменением адиабатической температуры и количества образующихся газообразных продуктов по реакции (14) было установлено, что зависимость показателя nT от x характеризуется слабо выраженным максимумом.

Аналогичный тип зависимости показан на рис. 3 применительно к изменению показателя nT от мольного соотношения $H_2O : HNO_3$ в реакционной системе.

Согласно рис. 3 показатель nT , а, следовательно, соответствующее ему давление в реакционной системе, начинает резко снижаться при содержании в системе $H_2O - HNO_3$ менее 30 мол. % HNO_3 , что соответствует 13 М раствору азотной кислоты. При этом нижняя точка на зависимости, представленной на рис. 3, соответствует 4 М раствору HNO_3 .

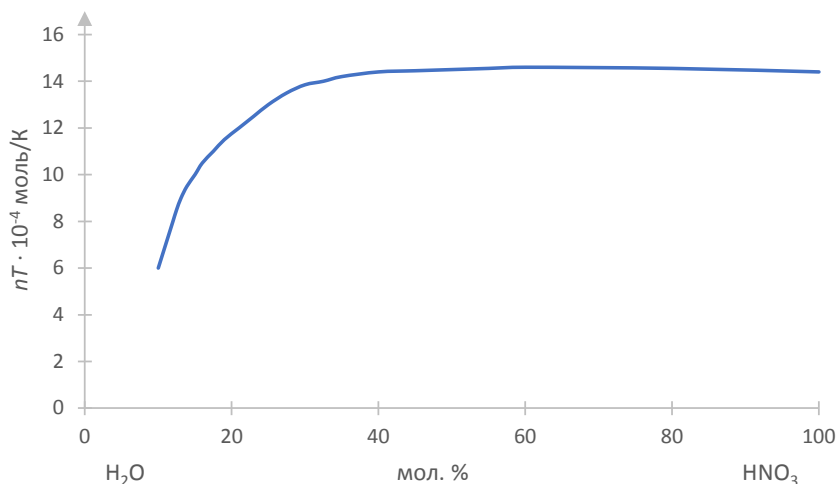


Рис. 3. Зависимость показателя nT от мольного соотношения H_2O и HNO_3 в реакционной системе

Известно [1], что концентрация азотной кислоты является одним из наиболее значимых параметров, определяющим условия перехода экзотермической реакции в режим теплового взрыва. Результаты проведенных вычислений показали, что это справедливо и применительно к реакции взаимодействия этаноламина с азотной кислотой.

3. Оценка влияния степени протекания реакции на газовыделение в реакционной системе

Признаком начала протекания неуправляемой химической экзотермической реакции, способной перейти в режим теплового взрыва, является газовыделение из реакционной среды.

В связи с этим важное значение приобретает определение объема газообразных продуктов на начальном этапе протекания реакции, когда давление в реакционной системе близко к атмосферному давлению.

Для определения объема газообразных продуктов, выделяющихся по реакции (14), использовали уравнение (16).

Адиабатическую температуру продуктов реакции (14) в зависимости от степени протекания α рассчитывали по уравнению:

$$\alpha \Delta H_{298}^0 = \alpha \cdot \int_{298}^{T_{пр}} \sum v(\text{пр}) \cdot C_p(\text{пр}) \cdot dT + (1 - \alpha) \cdot \int_{298}^{T_{пр}} \sum v(\text{исх}) \cdot C_p(\text{исх}) \cdot dT. \quad (17)$$

Используя рассчитанные значения адиабатической температуры, определяли удельный объем газообразных продуктов реакции (14) в зависимости от степени ее протекания в адиабатических условиях. Для сравнения по уравнению реакции (14) рассчитывали удельный объем газообразных продуктов в зависимости от степени ее протекания при заданной температуре реакционной системы, то есть при ее осуществлении в изотермических условиях.

Характер влияния степени протекания реакции на начальном этапе ее развития на удельный объем газовыделения из реакционной среды показан на рис. 4.

В изотермических условиях удельный объем газовыделения зависит только от количества

газообразных продуктов и изменяется от степени протекания по линейному закону. При этом каждой фиксированной температуре отвечает своя линейная зависимость. В результате формируется серия линий, наклон которых увеличивается с увеличением температуры (линия 1 для 298 К, линия 2 для 353 К на рис. 4).

(в случае протекания реакции при 298 К – линиями 1 и 2 на рис. 4).

Как следует из рис. 4, на начальном этапе протекания реакции (14) удельный объем газовой выделенной слабо зависит от условий ее осуществления. С увеличением степени протекания реакции газовой выделение существенно возрастает с ростом

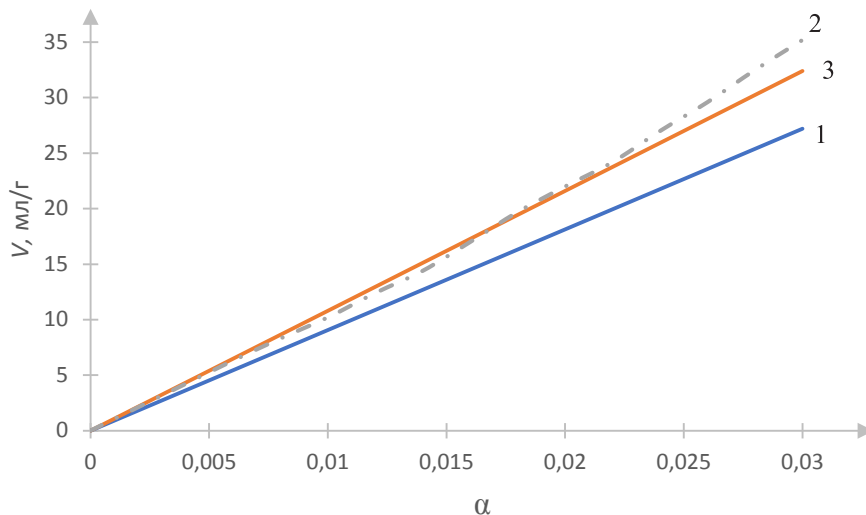


Рис. 4. Зависимости удельного объема газа, выделяющегося по реакции (14) от степени ее протекания:

- 1) при 298 К в изотермических условиях;
- 2) с 298 К в адиабатических условиях;
- 3) при 353 К в изотермических условиях

В адиабатических условиях удельный объем газовой выделенной определяется как от количества газообразных продуктов, так и от их температуры, причем значения этих параметров увеличиваются с увеличением степени протекания реакции. Это обуславливает наличие нелинейной зависимости удельного объема газовой выделенной от степени протекания реакции. На рис. 4 для сравнения с изотермическими условиями показана одна такая зависимость применительно к случаю, когда реакция начинает протекать при 298 К (линия 2).

Применительно к исходной температуре линия, соответствующая адиабатическим условиям протекания реакции, располагается выше линии, соответствующей изотермическим условиям протекания реакции, и пересекает линии, которые относятся к более высоким температурам для изотермических условий. Таким образом, значения удельного объема газовой выделенной в реальных условиях тепловых потерь из зоны реакции будут находиться для данной температуры в области, ограниченной зависимостями, соответствующими адиабатическим и изотермическим условиям протекания реакции

температуры при осуществлении реакции в изотермических условиях и в еще большей степени при ее осуществлении в адиабатических условиях.

Согласно результатам проведенных расчетов, даже при степени протекания реакции (14), равной 2 – 3 %, удельный объем газовой выделенной из реакционной среды составит 20 – 35 м³ на 1 кг реакционной смеси.

Выводы

1. Проведена термодинамическая оценка потенциальной взрывоопасности процесса концентрирования растворов, содержащих этаноламин и азотную кислоту.

2. Рассчитаны значения адиабатической температуры продуктов взаимодействия этаноламина с азотной кислотой в зависимости от концентрации азотной кислоты и степени протекания реакции.

3. Оценены удельные объемы газовой выделенной на начальном этапе протекания реакции между этаноламином и азотной кислотой.

Список литературы

1. Назин Е. Р., Зачиняев Г. М. Пожаровзрывобезопасность технологических процессов радиохимических производств. М.: НТЦ ЯРБ, 2009.
2. Баратов А. Н., Корольченко А. Я., Кравчук Г. Н. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. М.: Химия, 1990.
3. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968.
4. Кубашевский О., Олкокк С. Б. Metallurgical thermochemistry. М.: Metallurgy, 1982.

References

1. E. R. Nazin, G. M. Zachinyaev. Fire and Explosion Safety of Processes at Radiochemical Plants. М.: SEC NRS, 2009.
2. A. N. Baratov, A. Ya. Korolchenko, G. N. Kravchuk. Fire and Explosion Hazard of Substances and Materials, and Relevant Suppressants. М.: Chemistry, 1990.
3. M. H. Karapetyants, M. L. Karapetyants. Basic Thermodynamic Constants of Inorganic and Organic Materials. М.: Chemistry, 1968.
4. O. Kubashevsky, S. B. Olkock. Metallurgic Thermochemistry. М.: Metallurgy, 1982.

