

В. И. АТРОЩЕНКО, С. И. КАРГИН

Технология азотной кислоты

ИЗДАНИЕ ТРЕТЬЕ
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

*Допущено Министерством
высшего и среднего специального образования
в качестве учебного пособия для студентов
химико-технологических специальностей высших
учебных заведений*



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
МОСКВА 1970

Атрощенко В. И., Каргин С. И., **Технология азотной кислоты**. Издание 3-е, переработанное и дополненное.

В книге описаны теоретические основы и технология процессов окисления аммиака и переработки полученных окислов азота в разбавленную и концентрированную азотную кислоту. Рассмотрена аппаратура азотнокислотных систем и ее специфические особенности, освещены методы обезвреживания отходящих нитрозных газов; приведены методики расчетов основных технологических узлов и аппаратов; даны краткие сведения о контроле производства, технике безопасности и охране труда, а также рекомендации к выбору конструкционных и антикоррозионных материалов, применяемых в производстве азотной кислоты.

Книга предназначена в качестве учебного пособия для студентов химико-технологических вузов и факультетов и может быть полезна инженерно-техническим работникам химической и других отраслей промышленности, связанных с применением и переработкой азотной кислоты.

В учебном пособии 102 таблицы, 189 рисунков и 160 библиографических ссылок.

3-14-3

43—69

Василий Иванович Атрощенко, Степан Иванович Каргин

ТЕХНОЛОГИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Издательство „Химия“, М., 1970 г.

496 с.

Редактор *И. В. Лебедева* Технический редактор *В. М. Скитина*

Художник *К. М. Егоров* Корректор *С. Л. Федотова*

Т 06427. Подписано к печати 14/IV 1970 г.

Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Печ. л. 31. Уч.-изд. л. 31,84. Тираж 14000 экз. Типогр. бум. № 2. Цена 1 р. 30 к. Тем. план 1969 г., № 43. Зак. № 437.

Ордена Трудового Красного Знамени

Ленинградская типография № 2 им. Евгении Соколовой Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров Измайловский проспект, 29.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	8
Введение	9
1. Роль и значение азотной кислоты в народном хозяйстве	9
2. Методы производства азотной кислоты	10
<i>Литература</i>	17
Глава I. Высокотемпературная фиксация азота атмосферы	19
1. Дуговой метод	19
2. Современные направления исследований фиксации атмосферного азота	24
<i>Литература</i>	32
Глава II. Контактное окисление аммиака	33
1. Общие условия и механизм окисления аммиака	33
2. Катализаторы	39
3. Температурные условия окисления аммиака	45
4. Оптимальное содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси	49
5. Скорость реакции окисления аммиака	55
6. Окисление аммиака под давлением	64
7. Отравление и регенерация катализатора. Очистка газа	67
8. Использование кислорода для окисления аммиака	71
9. Потери катализатора и методы их уменьшения	73
10. Побочные реакции при окислении аммиака и способы их подавления	79
11. Аппараты контактного отделения	81
<i>Литература</i>	84
Глава III. Окисление окиси азота	85
1. Образование высших окислов азота	85
2. Свойства окиси азота	86
3. Равновесие и скорость реакции окисления окиси азота	87
4. Образование и диссоциация четырехокси азота	102
5. Образование трехокси азота	108
6. Пятиокись азота	113
<i>Литература</i>	115

Глава IV. Переработка окислов азота в разбавленную азотную кислоту	116
1. Реакции, протекающие при поглощении окислов азота водой	116
2. Равновесие реакций взаимодействия двуокси азота с водой	124
3. Скорость поглощения окислов азота и образования азотной кислоты	133
4. Физические свойства азотной кислоты	147
5. Технологическое оформление процесса абсорбции окислов азота при атмосферном давлении	156
6. Технологическое оформление процесса абсорбции окислов азота при повышенном давлении	161
7. Условия получения азотной кислоты повышенной концентрации	168
<i>Литература</i>	171
Глава V. Методы обезвреживания отходящих нитрозных газов	174
1. Основные способы устранения выброса окислов азота в атмосферу	174
2. Щелочное поглощение остатков окислов азота после кислотного поглощения	175
3. Применение сорбентов для поглощения окислов азота	184
4. Каталитическое разложение и восстановление окислов азота	188
5. О выбросе отходящих газов в верхние слои атмосферы	192
<i>Литература</i>	194
Глава VI. Производство разбавленной азотной кислоты	196
1. Системы, работающие при атмосферном давлении	196
2. Аппаратура систем, работающих при атмосферном давлении	200
3. Пуск и остановка систем, работающих при атмосферном давлении	206
4. Системы, работающие при повышенном давлении	207
5. Аппаратура систем, работающих при повышенном давлении	210
6. Пуск и остановка систем, работающих при повышенном давлении	218
7. Схема производства под давлением 6—8 ат без потребления энергии со стороны	219
8. Комбинированные способы производства азотной кислоты	222
9. Аппаратура комбинированных систем	224
10. Производство азотной кислоты по способу Кюльмана	227
11. Система, работающая под давлением 2,5—5,5 ат	231
12. Получение окиси азота из воздуха с последующей переработкой ее в азотную кислоту	234
13. Автоматизация производства разбавленной азотной кислоты	240

14. О подходе к выбору системы для получения азотной кислоты и аммиачной селитры	245
<i>Литература</i>	247

Глава VII. Концентрирование азотной кислоты 248

1. Условия предварительного концентрирования разбавленной азотной кислоты	248
2. Концентрирование азотной кислоты при помощи водоотнимающих веществ	249
3. Промышленные схемы концентрирования азотной кислоты	254
4. Аппаратура для концентрирования азотной кислоты . .	258
5. Факторы, влияющие на работу концентрационной колонны	263
6. Автоматизация процесса концентрирования азотной кислоты	265
7. Новые методы концентрирования азотной кислоты . .	268
8. Концентрирование отработанной серной кислоты . . .	272
9. Аппаратура для концентрирования серной кислоты . .	274
10. Аппаратура для улавливания тумана серной кислоты .	277
11. Концентрирование серной кислоты в трубках Вентури .	279
12. Совместное получение серной и азотной кислот по методу Кашкарова — Матиньона	281
<i>Литература</i>	285

Глава VIII. Получение концентрированной азотной кислоты непосредственно из окислов азота 286

1. Общие условия получения концентрированной азотной кислоты из окислов азота	286
2. Выделение из нитрозных газов избыточной воды . . .	288
3. Окисление окиси азота азотной кислотой	289
4. Условия получения жидких окислов азота	292
5. Выделение четырехоксида азота из нитрозных газов путем растворения ее в концентрированной азотной кислоте .	296
6. Скорость выделения окислов азота из раствора в азотной кислоте	301
7. Скорость взаимодействия жидких окислов азота с водой	304
8. Производство концентрированной азотной кислоты из нитрозных газов, полученных при атмосферном давлении	317
9. Аппаратура и показатели работы установки для непосредственного получения концентрированной азотной кислоты	323
10. Производство концентрированной азотной кислоты из нитрозных газов, полученных под давлением	331
11. Производство концентрированной азотной кислоты из инверсионных газов	333
12. Производство концентрированной азотной кислоты на основе аммиачно-кислородно-паровой смеси	337
13. Одновременное производство концентрированной и разбавленной азотной кислоты	339
14. Поглощение окислов азота концентрированной азотной кислотой при повышенном давлении	341
15. Получение чистой четырехоксида азота	343

16. Сравнительная оценка различных методов получения концентрированной азотной кислоты	344
<i>Литература</i>	345
Глава IX. Методы расчетов	347
1. Метод расчета контактного узла	347
2. Метод расчета абсорбционного узла	351
3. Метод расчета башен щелочной абсорбции	361
4. Метод составления материального баланса (в общем виде) производства разбавленной азотной кислоты	363
5. Метод расчета колонны для концентрирования азотной кислоты	367
6. Метод расчета установки для непосредственного получения концентрированной азотной кислоты	374
Составление материального баланса	374
Составление теплового баланса	394
Расчет аппаратуры	403
7. Элементы себестоимости 1 т разбавленной азотной кислоты	423
<i>Литература</i>	425
Глава X. Контроль производства	426
1. Определение степени конверсии	426
2. Определение содержания окиси азота и кислорода в отходящих газах	428
3. Анализ нитрит-нитратных щелоков, поступающих на инверсию	431
4. Анализ азотной кислоты	434
5. Определение содержания окислов азота, азотной кислоты и воды в сырой смеси, поступающей в автоклав	436
6. Определение летучих органических примесей в кислороде	437
7. Определение примесей, окисляемых перманганатом калия в слое кислоты сырой смеси	438
8. Определение содержания масла в смеси азотной кислоты и окислов азота	439
9. Анализ серной кислоты	439
<i>Литература</i>	441
Глава XI. Техника безопасности и охрана труда	442
1. Основные условия безопасного ведения процесса	444
2. Противопожарные мероприятия	445
3. Меры оказания первой помощи	446
<i>Литература</i>	446
Глава XII. Материалы для аппаратуры, применяемой в производстве азотной кислоты	447
1. Углеродистые стали и чугуны	447
2. Нержавеющие и жаростойкие стали	448
3. Железокремнистые сплавы	451

4. Алюминий	451
5. Химическая стойкость металлов и сплавов	452
6. Пластические массы	454
7. Прокладочные материалы	455
<i>Литература</i>	456
Приложения	457
А. Окись азота NO	458
Б. Двуокись азота NO ₂	458
В. Четырехокись азота N ₂ O ₄	459
Г. Азотная кислота HNO ₃	460
Д. Растворы окислов азота в азотной кислоте	468
Е. Газы и пары	478
Предметный указатель	483

ПРЕДИСЛОВИЕ

В третьем издании книги «Технология азотной кислоты» отражены научные исследования последних лет, направленные на усовершенствование технологии производства азотной кислоты.

Приведены технико-экономические показатели различных систем получения азотной кислоты и современная методика расчетов аппаратуры и технологических процессов основных стадий производства.

При переработке книги учтены замечания и пожелания читателей, которым авторы выражают свою благодарность.

Введение, главы I—V и первая часть главы IX написаны В. И. Атрощенко, остальные главы — С. И. Каргиним, кроме главы VIII, которая написана авторами совместно.

Авторы выражают признательность А. Я. Крайней, а также рецензентам Н. С. Торочешникову и В. А. Клевке за ценные советы и замечания, сделанные при подготовке рукописи.

Авторы

1. РОЛЬ И ЗНАЧЕНИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Азотная кислота по объему производства занимает среди других кислот второе место после серной кислоты. Все возрастающий объем производства HNO_3 объясняется огромным значением азотной кислоты и ее солей для народного хозяйства.

Основное количество товарной азотной кислоты расходуется в производстве азотнокислых солей (нитратов) и сложных минеральных удобрений. Необходимо отметить, что нитратный азот хорошо усваивается растениями и дает большой эффект при использовании в сельском хозяйстве. Значительное количество азотной кислоты поступает на производство технических нитратов. Азотная кислота и жидкая четырехокись азота используются как окислители в ракетной технике.

Концентрированная азотная кислота применяется в производстве взрывчатых веществ — тротила $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3(\text{NO}_2)_3$, мелинита $\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}(\text{NO}_2)_3$, гексогена $(\text{CH}_2\text{NNO}_2)_3$, ксилита $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_2(\text{NO}_2)_3$, тетрила $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{NNO}_2\text{CH}_3$ и тэна $\text{C}(\text{CH}_2\text{ONO}_2)_4$; нитроглицерина $\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$ и др.

В качестве взрывчатых веществ находят также значительное применение аммониты — смеси аммиачной селитры с нитропроизводными ароматических соединений.

Значительное количество концентрированной азотной кислоты применяется для получения нитропроизводных бензола, нафталина, антрацена и других соединений ароматического ряда, используемых в качестве полупродуктов в производстве синтетических красителей, а также в фармацевтической промышленности. Азотистая кислота применяется для получения азокрасителей. Азотная кислота и окислы азота используются для окисления двуокиси серы в производстве серной кислоты по нитрозному способу. Двуокись азота находит применение для стерилизации семян перед внесением их в почву.

В настоящее время 75—80% производимой азотной кислоты используется для получения нитратов и сложных минеральных удобрений, 10—15% — для получения взрывчатых веществ и синтетических красителей.

Объем мирового производства (без ; азотных удобрений приведен в табл. 1.

Таблица 1. Мировое производство связанного азота
(в тыс. т N)

Страны	1961/62 гг.	1963/64 гг.	1965/66 гг.	1966/67 гг.
Западная Европа	5 267	6 230	7 317	7 981
Восточная Европа	2 218	3 036	4 472	5 072
Африка	196	234	292	304
Азия	2 054	2 765	3 589	3 946
Австралия	25	23	41	61
Северная Америка	4 416	5 428	6 961	8 030
Центральная и Южная Америка	263	458	516	551
Всего	14 439	18 174	23 188	25 945

Данные о производстве азотной кислоты в отдельных странах мира приведены в табл. 2.

Таблица 2. Масштабы производства азотной кислоты
в отдельных странах мира (в тыс. т HNO₃)

Страны	1959 г.	1961 г.	1963 г.	1965 г.	1966 г.	1967 г.
Австралия	15,6	17,3	20,2	25,2	25,9	31,5
Индия	1,7	5,8	8,3	15,3	17,0	14,1
Испания	70,3	77,4	141,6	220,0	279,6	320,5
Италия	704,9	811,0	894,2	936,8	946,3	1 032,0
Канада	254,7	248,0	310,0	344,0	395,5	—
Норвегия	18,8	21,3	24,1	25,3	26,1	—
Португалия	0,9	36,9	89,9	125,2	102,7	103,4
США	2 789,1	3 066,0	3 849,2	4 435,9	5 002,7	5 553,7
Финляндия	1,4	3,3	3,4	4,9	4,6	2,0
Франция	1 295,5	1 634,0	1 753,0	2 318,0	2 217,0	2 484,0
ФРГ	767,0	1 020,0	2 280,5	2 599,4	2 807,8	2 973,2
Швеция	94,1	148,0	163,0	189,6	234,1	—
Япония	107,8	148,5	183,2	250,8	282,0	348,0

Мощность всех заводов мира, производящих азотную кислоту, в 1966 г. составляла около 25 млн. т.

В Советском Союзе примерно 30—35% получаемого синтетического аммиака перерабатывается в азотную кислоту.

В связи с неуклонным ростом производства азотной кислоты вопросы совершенствования технологии и развития новых методов производства азотной кислоты приобретают большое государственное значение.

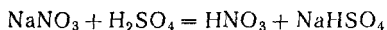
2. МЕТОДЫ ПРОИЗВОДСТВА АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Азотная кислота и главным образом ее природная соль — натриевая селитра известны с давних времен. В 778 г. арабский ученый Джабир ибн-Хайян (Гебер) описал способ приготовления «крепкой

водки» (так называлась тогда азотная кислота) путем перегонки селитры с квасцами. Производство калиевой селитры — сырья для черного пороха — в сравнительно больших масштабах было организовано в России уже в XVI в.

В России первые прописи по производству азотной кислоты из селитры были составлены при Петре I. Гениальный русский ученый М. В. Ломоносов впервые в нашей стране провел тщательные исследования условий получения азотной кислоты из селитры и в 1763 г. описал их в своих трудах.

До начала XX в. природная селитра была единственным источником получения азотной кислоты. Этот процесс основан на следующей реакции:



Проведение реакции с меньшим количеством серной кислоты до образования сернокислого натрия вместо кислой сернокислой соли в данном случае нежелательно, так как вследствие высокой температуры плавления сернокислого натрия наблюдаются большие потери азотной кислоты.

Природную селитру разлагали серной кислотой в чугунных ретортах, обогреваемых топочными газами. Выделяющуюся азотную кислоту конденсировали в холодильниках и собирали в стеклянные баллоны. При применении 95—97%-ной серной кислоты и 96%-ной селитры получали концентрированную азотную кислоту (до 96—98% HNO_3). Газообразные продукты разложения пропускали через ряд баллонов с водой или известковым молоком для поглощения окислов азота. После отгонки азотной кислоты кислый сернокислый натрий выводили из реторты в расплавленном состоянии.

Усовершенствованный вариант этого метода получения азотной кислоты состоял в том, что разложение селитры серной кислотой производилось в вакууме (остаточное давление до 650 мм вод. ст.). При этом температура разложения селитры снижалась до 80—160° С; продолжительность отгонки кислоты сокращалась до 6 ч и достигался выход азотной кислоты, близкий к теоретическому. Расход топлива составлял около 120 кг/т HNO_3 . Такой способ получения азотной кислоты, целиком зависящий от импорта чилийской селитры, был оставлен после разработки и осуществления метода производства азотной кислоты контактным окислением аммиака.

В начале XX в. была решена исключительно важная проблема связывания атмосферного азота, что дало человечеству новый неисчерпаемый источник сырья для производства азотсодержащих соединений. Известно, что над каждым квадратным километром земной поверхности в воздухе содержится около 8000 тыс. т азота. Задача превращения инертного азота в химически активные вещества (NO , NO_2 , HNO_3) решена в результате последовательных усилий многих ученых.

Еще в 1781 г. Кэвендиш в результате электрического разряда в воздухе получил окислы азота. В 1814 г. В. Н. Каразин внес предложение о «низведении электричества с верхних слоев атмосферы для производства селитры».

Первый патент на способ получения азотной кислоты при помощи электрического разряда в воздухе и превращения окислов азота в нитриты и нитраты был получен Лефебр в 1859 г.

В результате строительства гидроэлектростанций большой мощности и выработки дешевой электроэнергии появились реальные предпосылки для разработки процесса фиксации атмосферного азота с целью его промышленного использования. Отмечая это, К. А. Тимирязев говорил: «Мы, быть может, находимся накануне капитального переворота в земледелии, получения самого важного из удобрительных средств прямо из воздуха, везде, где только найдется дешевый источник силы. Это будет один из поразительных результатов научного творчества, создающего ценности из ничего...»

В 1901 г. было положено начало фиксации азота воздуха в пламени электрической дуги (дуговой метод). В 1902 г. в США сооружен завод по фиксации атмосферного азота с помощью электрической дуги, возникающей при пропускании между электродами тока силой 0,75 а и напряжением 8000 в в печи конструкции Брэдли и Ловджоя. Из-за несовершенства конструкции печи и большого расхода электроэнергии завод был закрыт в 1904 г.

В 1906 г. в заводском масштабе осуществлен цианамидный метод связывания атмосферного азота. Цианамид кальция представляет собой хорошее удобрение и может применяться в качестве дефолианта (для обезлиствения хлопчатника). Ранее цианамид использовался для получения аммиака.

Наконец, в 1913 г. на основе многочисленных работ был освоен промышленный метод синтеза аммиака из простых веществ, который получил широкое развитие и в настоящее время занял главное место в производстве связанного азота. Вскоре после этого удалось решить проблему получения азотной кислоты из аммиака.

Таким образом, за сравнительно короткий промежуток времени были разработаны два метода получения азотной кислоты: дуговой метод прямого окисления атмосферного азота в окись азота и далее в азотную кислоту и метод контактного окисления аммиака, по которому азот вначале связывается с водородом, а затем полученный аммиак окисляется до окиси азота с одновременным окислением водорода в воду.

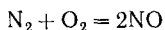
В свое время Д. И. Менделеев писал: «Одну из задач прикладной химии составляет отыскание технически выгодного способа получить из азота воздуха его соединения, заключающие ассимилируемый азот».

Большое значение для разработки способа соединения азота с кислородом воздуха имели работы В. Нернста и Ф. Габера, по-

священные исследованию равновесия реакции образования окиси азота.

Конструированием электрических печей для получения окиси азота из воздуха занимались Г. Паулинг, И. Ковальский, И. Мосцицкий и др. Их установки применялись на заводах Франции, Италии и Австрии. Наиболее совершенными печами, нашедшими широкое распространение в Норвегии, были печи К. Биркеленда и С. Эйде.

В основе процесса образования окислов азота лежала реакция



В 1907—1909 гг. А. И. Горбов и В. Ф. Миткевич предложили конструкцию печи для получения соединений азота с кислородом. Оригинальной особенностью этой печи являлась воронкообразная форма пламени электрической дуги. При движении в печи воздуха дуга вытягивалась в форме воронки. Воздух тесно соприкасался с пламенем, что обеспечивало получение окиси азота с высоким выходом. Путем быстрого охлаждения образующейся окиси азота в холодильнике, расположенном на выходе газа из печи, производилась «закалка», что способствовало сохранению окиси азота без значительного ее разложения. Содержание окиси азота, полученной этим методом, достигало 2,5%, т. е. было значительно выше, чем в печах любой другой конструкции.

Производство азотной кислоты дуговым методом интересно тем, что в нем использовали дешевое исходное сырье — воздух. Аппаратурное оформление процесса довольно несложно. Однако для его осуществления требовалось огромное количество электроэнергии, достигающее 70 000 кВт·ч на 1 т N_2 (это соответствует 64 т условного топлива).

Дуговой способ связывания атмосферного азота применялся вплоть до 1932 г., затем он был вытеснен другими, более экономичными способами.

Одним из важных исследований в истории развития химии помимо синтеза аммиака из простых веществ было получение азотной кислоты контактным окислением аммиака.

В начале XX в. коксохимическая промышленность вырабатывала свыше 120 тыс. т аммиака в год. С развитием металлургической промышленности объем производства аммиака непрерывно увеличивался.

В дальнейшем с увеличением производства цианамида кальция появилась возможность получения из него аммиака. Однако лишь после осуществления наиболее дешевого способа получения аммиака прямым синтезом из простых веществ встал вопрос о получении азотной кислоты из аммиака.

В 1800 г. Фуркруа, пропуская аммиак с воздухом через раскаленную железную трубку, выделил окислы азота. В 1839 г. французский ученый Кюльман получил окислы азота контактным окислением аммиака на губчатой платине. При охлаждении

образовавшихся окислов азота из них была получена азотистая и азотная кислоты. Кюльман первый правильно оценил значение метода получения азотной кислоты контактным окислением аммиака и роль катализатора в осуществлении этого процесса. Он писал: «Если при существующих условиях превращение аммиака посредством губчатой платины и воздуха не представляет значительных выгод, то могут наступить времена, когда это превращение в экономическом отношении станет возможным».

На основе работ Кюльмана в 1907 г. В. Оствальд сконструировал опытную установку для получения азотной кислоты. В последующие десятилетия было построено несколько таких установок, но техническое оформление процесса оставалось неизвестным до окончания первой мировой войны.



Иван Иванович Андреев
(1880—1919 гг.).

В России И. И. Андреев, независимо от других исследователей, изучал возможность получения азотной кислоты контактным окислением аммиака и разработал этот технологический процесс. За исключительно короткий промежуток времени он исследовал весь процесс получения азотной кислоты из аммиака сначала в лабораторных, а затем в полупромышленных условиях и определил зависимость выхода окиси азота на платине от скорости газа, температуры и состава аммиачно-воздушной смеси.

В сконструированном им же аппарате были проведены испытания катализатора на реальной газовой смеси и получены данные для проектирования цеха окисления аммиака и цеха поглощения полученных окислов азота. По инициативе И. И. Андреева было налажено изготовление платиновых катализаторных сеток.

Не менее важными явились изыскания кислотостойких материалов для поглотительных башен и разработка рецептуры кислотостойкого цемента для скрепления гранитных деталей аппаратуры. И. И. Андреев также успешно разрешил вопросы, связанные с извлечением аммиака из аммиачной воды коксохимических производств и с очисткой аммиака от вредных примесей.

В течение года были получены данные, необходимые для проектирования и строительства азотнокислотного завода. На основе данных И. И. Андреева, Н. М. Кулепетова и А. К. Колосова в России (в Юзовке) в 1916 г. построен первый завод производитель-

ностью 10 тыс. т аммиачной селитры в год. Завод был оборудован 42 контактными аппаратами (диаметром 0,3 м) и 11 граничными башнями для абсорбции окислов азота и по технике оборудования контактного отделения оказался для того времени наиболее совершенным в мире. Стоимость строительства завода составила 1940 тыс. руб. (в ценах того времени) — меньше, чем по проекту, предложенному англо-норвежскими фирмами.

Выдающийся инженер-химик И. И. Андреев по праву считается основателем отечественной азотной промышленности.

В результате многочисленных и обширных исследований в дальнейшем удалось значительно усовершенствовать процесс производства азотной кислоты. К большим достижениям в этой области следует отнести применение повышенных давлений, создание малых по объему, но мощных агрегатов, применение искусственного охлаждения в абсорбционном отделении производства азотной кислоты, использование воздуха, обогащенного кислородом, позволившее повысить скорость всех процессов производства азотной кислоты. Разработан также метод получения азотной кислоты повышенной концентрации непосредственно из окислов азота.

Производство азотной кислоты контактным окислением аммиака, осуществленное впервые в промышленных условиях В. Оствальдом и И. И. Андреевым, явилось большим достижением в развитии химической промышленности. Способ получения азотной кислоты из аммиака оказался более рентабельным, чем прямое взаимодействие атмосферного азота с кислородом.

За истекшее время в результате развития азотной промышленности интенсивность контактного процесса возросла в 5—7 раз, а процесса поглощения окислов азота в 150—200 раз. Мощность контактного агрегата в связи с увеличением его диаметра от 0,1 до 2,8 м увеличилась в 800 раз. За это время, судя по имеющимся патентам, разработаны и внедрены в промышленность около 150 различных вариантов систем, отличающихся технологическим режимом, конструктивными особенностями аппаратов и схемой производственного процесса.

Необходимо отметить, что прямое связывание атмосферного азота в виде окиси азота остается важной проблемой до сих пор. Перспективной является высокотемпературная фиксация атмосферного азота в плазменных условиях.

Ведутся исследования получения окислов азота и азотной кислоты из азота и кислорода. М. Т. Дмитриев установил, что азот воздуха, растворенный в воде, под действием ионизирующих излучений ^{60}Co окисляется до нитратов, причем выход связанного азота при 1 атм составляет 0,056 моль, а при 100 атм 0,401 моль на каждые 100 эв. В этих условиях концентрация азотной кислоты в растворе достигала 62 г/л.

Интересные работы по изучению прямого окисления азота воздуха в электрических разрядах были проведены Е. Н. Ереминым, Н. И. Кобозевым, С. С. Васильевым, К. Н. Мочаловым.

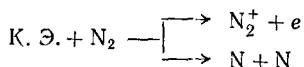
Т. В. Заболоцким, Н. И. Некрасовым. Они исследовали влияние электрических параметров разряда на выход окиси азота, а также зависимость концентрации окиси азота и расхода электрической энергии от условий проведения процесса, конструкции газоразрядной трубки и материала электродов. Установлено, что удельный расход электроэнергии снижается почти во всех случаях, когда получается низкая концентрация окиси азота, однако при этом затрудняется последующая переработка образовавшихся нитрозных газов.

Т. В. Заболоцкий показал, что при окислении азота в высокочастотном разряде (10^6 гц) наблюдается значительно больший выход окиси азота, чем в низкочастотном разряде (50 гц) или в разряде постоянного тока. При прямом окислении азота воздухом, обогащенным кислородом, концентрация NO в нитрозных газах составила 9—10%, выход ее достиг 2,6 моль на 1 квт·ч, что соответствует расходу около 28 тыс. квт·ч электроэнергии на 1 т связанного азота.

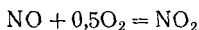
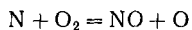
Рациональное инженерное решение проблемы превращения электрической энергии в химическую может возродить (на новой основе) прямой метод получения азотной кислоты из воздуха.

В последнее время ведутся поиски путей превращения ядерной энергии в химическую. Известно, например, что при непосредственном воздействии на жидкий и газообразный воздух β - и γ -лучей от кобальтового источника могут быть получены окислы азота.

Широко разрабатывается метод связывания атмосферного азота путем прямого облучения смеси воздуха с кислородом в атомном реакторе. При этом за счет кинетической энергии (К. Э.) осколков деления урана молекулярный азот распадается на ионы и атомы



Полученные атомы азота вступают в реакцию с кислородом с образованием окиси и двуокиси азота



На активизацию азота и кислорода оказывает также воздействие β - и γ -излучение.

В соответствии с исследованиями П. Хартекса и С. Дондеса наиболее благоприятными условиями являлись: продолжительность облучения 10 суток, температура 200°C , давление 10 ат и состав смеси, соответствующий воздуху. При этом выход двуокиси азота достигал 4—5 моль на 100 эв, концентрация двуокиси азота в смеси составила 9,0—11,2%.

Дальнейшие исследования показали, что в качестве реакторов следует применять реакторы с пылевидной U_3O_8 (содержание ^{235}U до 93,5%). Коэффициент полезного действия, определяемый по выходу окислов азота, повышался до 40%.

Считают, что этот процесс целесообразно сочетать с использованием тепловой энергии. Поскольку температура воздуха на входе в реактор составляет 290 и на выходе 600° С, тепло газа передается во втором контуре пару и далее трансформируется при помощи турбогенератора в электрическую энергию. Часть циркулирующего газа, содержащего 10% NO₂, направляется на получение четырехоксида азота или азотной кислоты.

Основная и практически еще нерешенная сложность процесса заключается в удалении из нитрозного газа вредных изотопов ⁴¹Ag, ¹⁴C, ⁵³Fe и др.

В реакторе мощностью 112 Мвт по теплу и 40 Мвт по получаемой электроэнергии можно получить 200 т/сутки четырехоксида азота. Загрузка пылевидной U₃O₈ составляет 12,8 кг на 1 м³ реактора. Внутренний диаметр реактора 2,4 м; его высота 2,4 м; количество трехоксида урана равно 29 кг, количество графита — замедлителя нейтронов — 42 кг.

Ниже приведены экономические показатели хемоядерного способа получения двуоксида азота в установке производительностью 1200 т/сутки N₂O₄ по данным американской фирмы:

	Капиталовложения, млн. долл.		Себестоимость, долл./т
	в урановую установку	химическую переработку окислов азота	
Хемоядерные процессы			
с циркуляцией пылевидного урана . . .	73,5	27,5	34,25
с неподвижным горючим	52,8	40,5	36,85
с неподвижным горючим и силовой электростанцией	54,0	32,8	56,1
Химическое производство азотной кислоты из синтетического аммиака	—	26,2	30,8

ЛИТЕРАТУРА

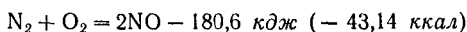
- Ломоносов М. В., Первые основания металлургии и рудных дел, Полное собр. соч., Изд. АН СССР, 1954, т. 5, стр. 397.
 Эпштейн Д. А., Синтетическая азотная кислота, Госхимтехиздат, 1933.
 Лукьянов П. М., Курс химической технологии минеральных веществ, ч. 1, Госхимтехиздат, 1934.
 Ададуров И. Е., Азотная кислота, Госхимтехиздат, 1934.
 Андреев И. И., Исследование в области азотных соединений, Научн. хим.-тех. изд., 1921.
 Колосов А. К., Контактное производство азотной кислоты, Научн. хим.-техн. изд., 1923.
 Атрощенко В. И., О развитии основной химической промышленности, Труды Харьк. Политехн. инст., т. 18, вып. 5, 1958, стр. 5.

- Лукьянов П. М., К вопросу о создании в России производства синтетической азотной кислоты, Труды Института истории естествознания и техники АН СССР, т. 18, 1958, стр. 385.
- Лукьянов П. М., К истории фиксации атмосферного азота в России, Труды Института истории естествознания и техники АН СССР, т. 30, 1960, стр. 20.
- Заболоцкий Т. В., Прямое окисление азота, Хим. наука и пром., № 6, 680 (1956).
- Саханов А. И., Получение азотной кислоты и ее солей из воздуха, Труды Комиссии по добыванию азотных соединений, изд. Моск. сель.-хоз. института, вып. 1, 1912.
- Медведовский В. И., Азот, изд. АН СССР, 1957.
- Битков Г. М., Производство азотных удобрений в зарубежных странах, Изд. ГИАП, 1966.
- Кореньков Г. Л. и др., Справочник. Экономика химической промышленности капиталистических стран, Изд. «Экономика», 1965.
- Жаворонков Н. М., Развитие советской химической науки, Изд. «Знание», 1967.
- Статистический отчет о мировом производстве связанного азота, Nitrogen, 45, № 1—2, 17 (1967).
- Черномордик Л. И. и др., Получение окислов азота в стационарной камере сгорания при сжигании жидкого и газообразного топлива под давлением, Получение технологического газа (фиксация атмосферного азота), изд. ГИАП, вып. 18, 1968, стр. 9.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ФИКСАЦИЯ АЗОТА АТМОСФЕРЫ

1. ДУГОВОЙ МЕТОД

Метод связывания азота и кислорода, содержащихся в атмосфере, при помощи пламени электрической дуги, так называемый дуговой метод, проводится при высоких температурах. Взаимодействие протекает по уравнению



Ниже приведены экспериментальные данные о равновесных концентрациях окиси азота, полученной из воздуха, не обогащенного кислородом:

Температура, °К	1810	1877	2033	2195	2400	2580	2675	3000
Концентрация NO, объемн. %	0,37	0,42	0,64	0,97	1,50	2,05	2,23	3,57

Уравнение изохоры реакции представляется уравнениями Нернста

$$\lg K = -\frac{9452}{T} + 1,0884 \quad (I, 1)$$

и Габера

$$\lg K = -\frac{9460}{T} + 1,0740$$

где K — константа равновесия реакции;

T — температура, °К.

Равновесную концентрацию окиси азота можно определить из уравнения

$$K = \frac{C_{\text{NO}}^2}{C_{\text{N}_2} C_{\text{O}_2}} = \frac{x^2}{(79,2 - 0,5x)(20,8 - 0,5x)} \approx \frac{x^2}{1646} \quad (I, 2)$$

где x — концентрация окиси азота, объемн. %;

79,2 и 20,8 — содержание азота и кислорода в воздухе (как это было принято авторами исследования).

При совместном решении уравнений (I, 1) и (I, 2) можно приближенно вывести зависимость равновесной концентрации окиси азота в воздухе от температуры:

$$\lg x = -\frac{4726}{T} + 2,152$$

Чтобы получить окись азота с максимальным выходом, исходный газ должен содержать, согласно уравнению реакции, 50 % N₂ и 50 % O₂. В этом случае

$$K = \frac{x^2}{2500} \quad \lg x = -\frac{4726}{T} + 2,243$$

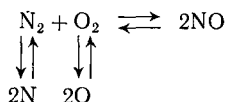
Если при 3000° К расчетная равновесная концентрация окиси азота в воздухе составляет 3,78 %, то в смеси, содержащей 50 % азота и 50 % кислорода, эта концентрация достигает 4,67 %. Однако в случае незначительного превращения азота и кислорода в окись азота применять воздух, обогащенный кислородом, экономически не выгодно.

Если процесс проводить в пределах температур, при которых не происходит диссоциации N₂ и O₂ на атомы, давление не влияет на равновесие реакции. При проведении синтеза окиси азота в области высоких температур в расчетах равновесной концентрации окиси азота необходимо учитывать диссоциацию N₂ и O₂ на атомы.

Значения констант диссоциации при различной температуре приведены ниже:

Температура, °К	K _p , атм		Темпе- ратура, °К	K _p , атм	
	p _O ² /pO ₂	p _N ² /pN ₂		p _O ² /pO ₂	p _N ² /pN ₂
293	2 · 10 ⁻⁷	3,5 · 10 ⁻¹⁶³	3 000	1,2 · 10 ⁻²	1,9 · 10 ⁻¹⁰
1 000	2,4 · 10 ⁻²	8,6 · 10 ⁻⁴⁴	5 000	48,4	1,1 · 10 ⁻³
2 000	4,4 · 10 ⁻⁷	8 · 10 ⁻¹⁹	20 000	1,5 · 10 ⁵	3,4 · 10 ⁵

Е. Н. Еремин и А. Н. Мальцев предложили следующий метод расчета равновесной концентрации окиси азота:



Обозначим равновесные концентрации NO, N, O, O₂ и N₂ соответственно через x , y , z , q и p (в мол. долях). Для определения неизвестных величин составляем уравнения:

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{p_{\text{NO}}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{O}_2}} = \frac{x^2}{pq} & K_2 &= \frac{p_{\text{N}}^2}{p_{\text{N}_2}} = \frac{y^2}{p} P_{\text{общ}} \\ K_3 &= \frac{p_{\text{O}}^2}{p_{\text{O}_2}} = \frac{z^2}{q} P_{\text{общ}} & x + y + z + p + q &= 1 \\ a = \text{N}_2 : \text{O}_2 &= \frac{p + 0,5x + 0,5y}{q + 0,5x + 0,5z} \end{aligned}$$

Значения констант равновесия при различной температуре по данным последних исследований приведены в табл. 3.

При температурах выше 2500° К расчет равновесной концентрации окиси азота необходимо вести с учетом диссоциации молекул азота и кислорода. Термодинамически равновесные концентрации окиси азота, по расчетам Еремина и Мальцева, приведены на рис. I-1 и в табл. 4.

Как видно из рис. I-1, кривая равновесного содержания окиси азота имеет максимум, абсолютное значение которого относительно оси температур очень сильно зависит от давления. С повышением давления, что следует также из принципа Ле-Шателье, равновесная концентрация окиси азота увеличивается, а значения оптимальных температур смещаются в сторону более высоких.

С учетом диссоциации молекул исходных компонентов на атомы следует, что при высоких температурах с ростом степени сжатия азото-кислородной смеси выход окиси азота будет увеличиваться. Имеются предложения о повышении давления синтеза окиси азота до 50—100 атм.

Исследованиями Я. Б. Зельдовича, П. Я. Садовникова и Д. А. Франк-Каменецкого установлено, что при любом термическом методе образования окиси азота определяется тепловым процессом. В случае сжигания топлива его горение завершается до начала образования окиси азота и выход NO определяется температурой, составом продуктов сгорания и скоростью охлаждения нитрозного газа. Максимальная концентрация окиси азота определяется условиями равновесия системы при максимальной температуре.

П. Я. Садовников также пришел к заключению, что образование окиси азота происходит после почти полного сгорания топлива.

По данным К. Еллинека и Э. Эрминса можно рассчитать (с небольшой погрешностью) скорость прямой реакции образования окиси азота и скорость обратной реакции разложения окиси азота по уравнениям

$$\begin{aligned}\frac{dp_{\text{NO}}}{d\tau} &= k_1 p_{\text{N}_2} p_{\text{O}_2} - k_2 p_{\text{NO}}^2 \\ - \frac{dp_{\text{NO}}}{d\tau} &= k_2 p_{\text{NO}}^2 - k_1 p_{\text{N}_2} p_{\text{O}_2}\end{aligned}$$

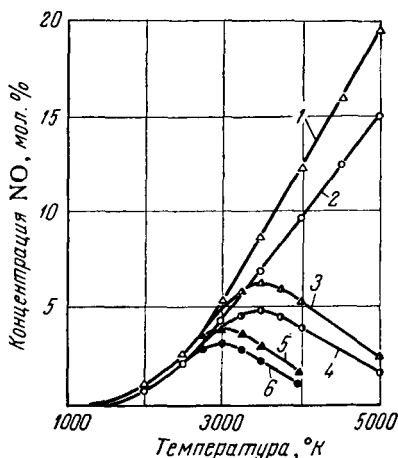


Рис. I-1. Термодинамически равновесные концентрации окиси азота (в мол. %) в зависимости от температуры:

1 — стехиометрическая смесь без учета диссоциации; 2 — воздух без учета диссоциации; 3 — стехиометрическая смесь с учетом диссоциации N_2 и O_2 ($P_{\text{общ}} = 1 \text{ ат}$); 4 — воздух с учетом диссоциации N_2 и O_2 ($P_{\text{общ}} = 1 \text{ ат}$); 5 — стехиометрическая смесь с учетом диссоциации N_2 и O_2 ($P_{\text{общ}} = 50 \text{ мм рт. ст.}$); 6 — воздух с учетом диссоциации N_2 и O_2 ($P_{\text{общ}} = 50 \text{ мм рт. ст.}$).

Таблица 3. Константы равновесия

$T, ^\circ K$	K_1	K_2	K_3
1 000	$5,834 \cdot 10^{-9}$	$7,655 \cdot 10^{-44}$	$3,492 \cdot 10^{-20}$
1 500	$8,974 \cdot 10^{-6}$	$3,481 \cdot 10^{-27}$	$2,177 \cdot 10^{-11}$
2 000	$3,516 \cdot 10^{-4}$	$7,620 \cdot 10^{-19}$	$5,321 \cdot 10^{-7}$
2 500	$3,177 \cdot 10^{-3}$	$8,091 \cdot 10^{-14}$	$2,410 \cdot 10^{-4}$
3 000	$1,371 \cdot 10^{-2}$	$1,854 \cdot 10^{-10}$	$1,439 \cdot 10^{-2}$
3 250	$2,398 \cdot 10^{-2}$	$4,467 \cdot 10^{-8}$	$7,586 \cdot 10^{-2}$
3 500	$3,891 \cdot 10^{-2}$	$4,721 \cdot 10^{-8}$	$2,686 \cdot 10^{-1}$
3 750	$5,821 \cdot 10^{-2}$	$5,012 \cdot 10^{-7}$	$9,120 \cdot 10^{-1}$
4 000	$3,413 \cdot 10^{-2}$	$3,048 \cdot 10^{-6}$	2,416
4 500	$1,524 \cdot 10^{-1}$	$7,851 \cdot 10^{-5}$	1,34 · 10
5 000	$2,438 \cdot 10^{-1}$	$1,069 \cdot 10^{-3}$	5,279 · 10

Таблица 4. Термодинамически равновесные концентрации NO (при 1 атм)

$T, ^\circ K$	Концентрация NO, мол. %			
	$N_2 : O_2 = 4 : 1$		$N_2 : O_2 = 1 : 1$	
	без учета диссоциации	с учетом диссоциации N_2 и O_2	без учета диссоциации	с учетом диссоциации N_2 и O_2
3 000	4,446	4,067	5,531	—
3 250	5,752	4,709	7,186	5,988
3 500	7,151	4,981	8,978	6,456
3 750	8,532	4,573	10,764	6,091
4 000	8,962	4,030	12,665	5,448
5 000	15,255	1,755	19,801	2,616

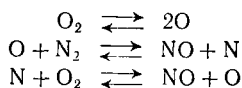
где k_1 и k_2 — константы скорости прямой и обратной реакций, $атм^{-1} \cdot сек^{-1}$;

p_{N_2} , p_{O_2} , p_{NO} — парциальные давления N_2 , O_2 , NO , атм;

τ — время протекания реакции, сек.

Значения констант скорости реакции k_1 и k_2 приведены на рис. 1-2.

Так как результаты расчета скорости реакции по числу столкновений молекул N_2 и O_2 сильно расходились с практическими данными (в 1000 раз), то Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников и Д. А. Франк-Каменецкий предложили цепной механизм образования окиси азота, включающий следующие элементарные реакции:



Поскольку константа скорости обратной реакции k_2 во много раз больше константы скорости прямой реакции k_1 , то для пред-

отвращения разложения образующейся окиси азота после вывода ее из зоны высоких температур необходимо обеспечить исключительно высокую скорость охлаждения газа. Скорость охлаждения горячего нитрозного газа, или так называемая закалка окиси азота, должна составлять $10^6 - 10^8$ град/сек. Интенсивное охлаждение нитрозного газа следует проводить до 1500°C . При более

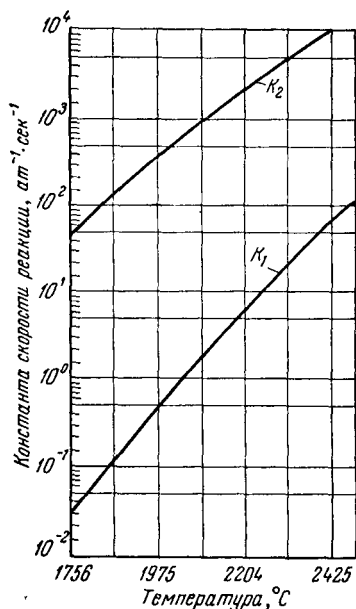


Рис. 1-2. Значения констант скоростей k_1 и k_2 .

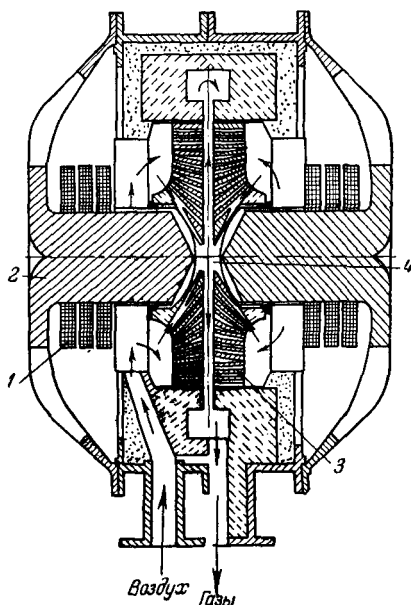


Рис. 1-3. Печь Х. Биркелянда и С. Эйде для синтеза окиси азота:
1 — электрообмотка; 2 — полюса; 3 — распределительная насадка; 4 — электрическая дуга.

низкой температуре скорость разложения окиси азота незначительна.

По Ю. П. Райзеру продолжительность установления равновесной концентрации окиси азота в зависимости от температуры следующая:

$T, ^\circ\text{K}$	1700	2000	2300	2600	3000	4000
τ , сек	140	1,0	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$

В промышленности для фиксации азота атмосферы с помощью пламени электрической дуги широко применялись печи Х. Биркелянда и С. Эйде. В таких печах электрическая дуга сплющивается с помощью электромагнита в диск и растягивается по направлению к электродам. Схематически эта печь изображена на рис. 1-3.

Диаметр диска достигал 3 м; мощность печи от 300 до 1000 квт, напряжение 500 в при частоте 50 период/сек. Производительность одной печи в пересчете на HNO_3 составляла 0,5—1,5 т/сутки.

Получаемую в электрических печах окись азота после быстрого охлаждения подвергали окислению и перерабатывали в азотную кислоту почти так же, как перерабатывается в настоящее время окись азота, полученная контактным окислением аммиака. Содержание окиси азота в нитрозных газах составляло 1,5%.

2. СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ФИКСАЦИИ АТМОСФЕРНОГО АЗОТА

Проблема фиксации атмосферного азота прямым методом продолжает интересовать химиков всех стран.

В настоящее время определились следующие направления в исследовании прямого связывания атмосферного азота: термические

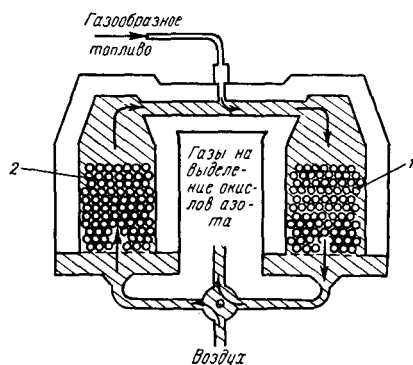


Рис. 1-4. Регенеративный способ синтеза окиси азота из воздуха путем сжигания газообразного топлива: 1 — камера быстрого охлаждения; 2 — камера предварительного нагревания.

процессы с использованием тепла горючих газов, электрической дуги или энергии ядерного распада, а также процесс, протекающий в условии плазменного состояния газа; электрический процесс с активизирующим воздействием электрического поля. Проводятся опыты по окислению азота кислородом в присутствии горючих газов. Так, при сжигании коксового или природного газа при температурах около 2000°C можно получить нитрозные газы, содержащие до 1,5—1,6% окиси азота.

Много лет назад в Висконсинском университете (США) был испытан термический способ с использованием

тепла горючих газов (регенеративный способ) получения окиси азота из воздуха. Способ заключался в доведении температуры газа до 2100°C путем сжигания метана и последующей быстрой заалке окиси азота (рис. 1-4).

Процесс проводили в двух печах, заполненных кусками окиси магния. Воздух, предварительно подогретый до 100°C , проходил вторую печь и за счет аккумулированного в ней тепла нагревался до 1500°C . Затем к нагретому воздуху добавляли природный газ, температура воздуха за счет тепла сгорания метана повышалась до 2100°C . Газ поступал в первую печь и отдавал свое тепло насадке. При этом происходило быстрое (в течение сотых долей секунды) охлаждение газа до 300°C , т. е. осуществлялась заалка окиси азота.

В следующем цикле менялось направление воздуха. Вначале он поступал в первую печь, а затем во вторую. Далее газ дополнительно охлаждался и окись азота поглощалась силикагелем. Вследствие быстрого охлаждения газа в нем удалось получить до 2% окиси азота. Расход условного топлива составил 4,5 т/т связанного азота, а с учетом полной переработки до конечного продукта — азотной кислоты — около 8—10 т на 1 т связанного азота.

По данным А. Л. Томпсона, при окислении пропана воздухом под давлением от 3,5 до 5,3 ат и при 2700° С полученный газ содержал 3,7% окиси азота. При увеличении давления до 8,5 ат и по-

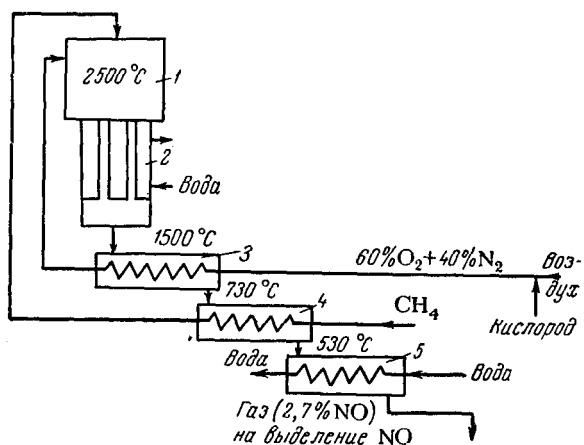


Рис. 1-5. Схема установки синтеза окиси азота путем сжигания метана в воздухе, обогащенном кислородом: 1 — реактор; 2 — холодильник; 3, 4, 5 — теплообменники для использования тепла газов.

вышении температуры можно получить в отходящих газах до 4% окиси азота.

Большое значение для достижения высоких температур при сжигании метана или природного газа имеет использование воздуха, обогащенного кислородом. Принципиальная схема установки прямого связывания азота кислородом за счет использования тепла реакции сжигания метана в атмосфере воздуха, обогащенного кислородом, приведена на рис. 1-5. Для заделки окиси азота, полученной в реакторе 1, нитрозные газы быстро охлаждались с помощью воды в холодильнике 2. Остальное количество тепла отводили в теплообменниках 3, 4 и 5.

Для получения окиси азота были испытаны ракетные двигатели. При сжигании этана в избытке воздуха, обогащенного кислородом (50% O₂), и при 21 ат в двигателях развивалась температура 2800—3000° К. В результате последующего прохождения газа через сопло Лавала за 10⁻³ сек газ охлаждался до 1800° К.

Скорость охлаждения составила 10^6 град/сек. Концентрация окиси азота в выходящем газе достигала 2,7%. Для устранения перегрева турбины, работающей на нитрозном газе, рекомендовали применять турбины с охлаждаемыми лопастями.

Исследовался также периодический процесс получения окиси азота в ударных трубках, в которых при взрыве газ сжимался и разогревался; при последующем расширении газ быстро охлаждался. Концентрация окиси азота достигала 3%.

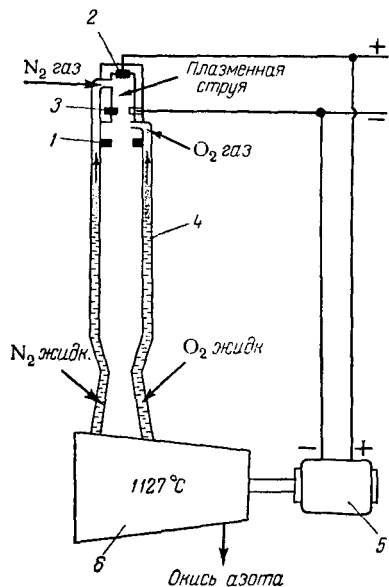


Рис. 1-6. Схема плазменного реактора для синтеза окиси азота:

1 — турбулизирующее кольцо; 2 — анод; 3 — катод; 4 — реактор; 5 — генератор постоянного тока; 6 — газовая турбина.

В связи с разработкой метода прямой трансформации химической энергии в электрическую с помощью термоэлектронного элемента появилась возможность выделения в качестве побочного продукта окиси азота. В условиях высокой температуры, развивающейся при сжигании природного газа в атмосфере воздуха, обогащенного кислородом, можно получать нитрозные газы со значительным содержанием окиси азота. Особую сложность в осуществлении этого процесса представляет сочетание перевода химической энергии в электрическую с необходимостью проводить мгновенную закалку окиси азота.

Проект фирмы «Вестингауз» заключается в том, что инертный газ (аргон или азот) с небольшими добавками цезия подается в горелку, где нагревается за счет сгорания природного газа в кислороде воздуха. Полученная плазма*, представляющая собой горячий, частично ионизированный газ, поступает

в магнитно-гидродинамический генератор. Здесь тепло магнитного поля преобразуется в электрическую энергию. Выход окиси азота при 2900°C и 5—10%-ном избытке кислорода составляет 1,4—2%. Установка должна работать по циркуляционной схеме. При мощности установки 500 Мвт можно вырабатывать 300 т/сутки HNO_3 .

В отличие от нейтральных газов плазма под действием электрического и магнитного полей может менять свои свойства. При дуговом разряде в атмосфере аргона или азота с высокой плотностью тока в магнитном поле развивается температура до $10\,000^\circ\text{K}$.

* Плазма — газ, в котором значительное число молекул и атомов ионизированы, т. е. он состоит из заряженных частиц.

После смешения полученной плазмы с воздухом или азото-кислородной смесью образуется окись азота.

В плазменной струе среднemasсовую температуру воздуха можно довести до $3000\text{--}4000^\circ\text{K}$ и поднять давление до нескольких десятков атмосфер. В этих условиях концентрация окислов азота в нитрозных газах может быть увеличена до $5\text{--}7\%$.

На рис. 1-6 приведена схема плазменного реактора для получения окиси азота, разработанная Стоксом и Найпом. При электрическом разряде в слое стабилизирующего азота развивается высокая температура и образуется плазменная струя. Перед турбулизирующим кольцом в реактор вводят кислород. Средняя температура газа составляет $3300\text{--}3500^\circ\text{K}$, давление $21\text{--}28\text{ атм}$; время пребывания газа в плазматроне 10^{-3} сек . Затем нитрозный газ охлаждается жидким азотом и кислородом до 1400°K и поступает в газовую турбину. Энергия расширения передается генератору постоянного тока. Испарившийся N_2 и O_2 поступают в реактор. Расчетная концентрация окиси азота в потоке газа, выходящем из турбины, достигает $6,5\%$ NO при соотношении $\text{N}_2 : \text{O}_2 = 1 : 1$ и 5% при соотношении $\text{N}_2 : \text{O}_2 = 79 : 21$. Практически концентрация окиси азота будет значительно ниже приведенных величин.

Путем предварительного подогрева воздуха до 1500 и 2000°K и ведении процесса при температуре около 2700°K можно снизить расход энергии соответственно до $10,8$ и $6\text{ кВт}\cdot\text{ч/кг}$ окиси азота. Закалку окиси азота можно проводить при помощи циркулирующего холодного нитрозного газа, воды и путем расширения газов в турбине.

Схема устройства плазмотрона для синтеза окиси азота в плазменной струе аргона с вихревой стабилизацией дуги мощностью $45\text{ кВт}\cdot\text{ч}$ приведена на рис. 1-7. Катодом является вольфрамовый стержень 1, анодом — сопло из красной меди 2, интенсивно охлаждаемое водой. Аргон поступает в плазмотрон по спиральным каналам, обтекает вольфрамовый катод и выходит через сопло. Дуга

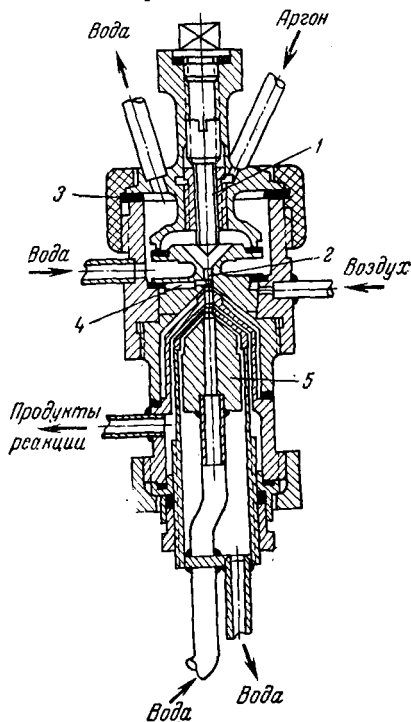


Рис. 1-7. Схема плазмотрона мощностью 45 кВт :

1 — вольфрамовый электрод; 2 — медный охлаждаемый анод; 3 — изоляторы; 4 — канал для ввода воздуха в зону дуги; 5 — вытесняющий объем.

образуется между острием вольфрамового стержня и внутренней поверхностью канала сопла. За зоной разряда в канал сопла по радиальным отверстиям подается воздух, где он смешивается с плазменной струей аргона. Здесь же происходит образование окислов азота. Нитрозные газы выходят из сопла и попадают в кольцевой зазор между двумя медными стенками, охлаждаемыми водой. Вместо аргона можно использовать чистый азот.

Исследования, проведенные Л. С. Полак и В. С. Щипачевым, позволили найти пути оптимизации процесса получения окислов

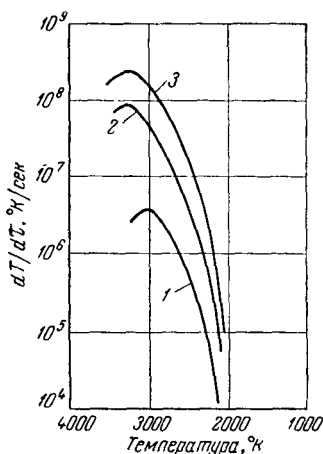


Рис. 1-8. Оптимальные режимы закалки окиси азота:

1 — 3000° К и 1 ат; 2 — 3300° К и 10 ат; 3 — 3300° К и 50 ат.

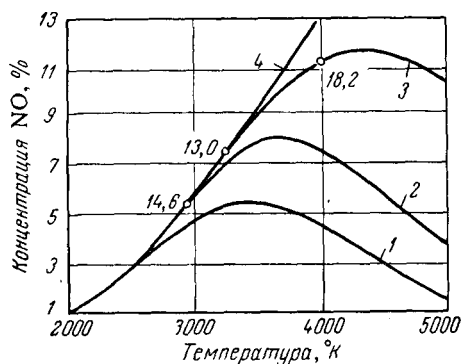


Рис. 1-9. Зависимость равновесных концентраций окиси азота от температуры и давления при отношении $O_2 : N_2 = 1 : 4$: 1 — 0,1 ат; 2 — 1 ат; 3 — 10 ат; 4 — ∞; 14,6; 13 и 18,2 — расход энергии на получение 1 кг NO (в квт · ч).

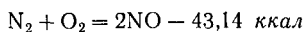
азота в плазменной струе. На рис. 1-8 изображены кривые, с помощью которых можно определить оптимальный режим закалки окиси азота.

Оптимальное давление процесса синтеза окиси азота лежит между 20 и 30 ат, а температура между 3100—3700° К. При этих условиях удельные энергетические затраты будут минимальными. Это подтверждается данными, приведенными на рис. 1-9.

На рис. 1-9 для отдельных температур показаны величины энергетических затрат (в квт·ч/кг окиси азота). Минимальный расход энергии, равный 13 тыс. квт·ч/т окиси азота, соответствует технологическому режиму синтеза окиси азота при 1 ат.

По данным Г. В. Гуляева, Г. И. Козлова, Л. С. Полак и др., при скорости охлаждения нитрозных газов $dT/d\tau = 10^6$ град/сек можно сохранить без разложения до 63% (от равновесной концентрации) окиси азота, а при скорости охлаждения 10^7 и 10^8 град/сек — соответственно 85 и 95% окиси азота.

Расход энергии на проведение реакции образования окиси азота составляет:



В расчете на 1 т NO он будет равен:

$$\frac{43,1 \cdot 10^6}{864} = 840 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$$

Однако вследствие необходимости нагревания всего газа до температуры синтеза NO расход электроэнергии в старых электродуговых установках составлял примерно 70 тыс. кВт·ч/т NO. По данным Л. С. Полак и В. С. Щипачева, расход энергии на получение окиси азота 5%-ной концентрации в плазменной струе при 3100° К и 10 атм составит около 14 тыс. кВт·ч/т NO.

При современном способе получения окиси азота контактным окислением аммиака затраты на сырье составляют около 8 тыс. кВт·ч/т NO. Конкурентная способность новых методов получения окиси азота может быть достигнута при снижении затрат энергии примерно вдвое. В связи с этим большое значение приобретает использование тепла горячих нитрозных газов. Эта проблема представляет большие трудности из-за необходимости быстрого охлаждения нитрозных газов.

Одна из возможных схем получения окиси азота, по данным Л. С. Полака и В. С. Щипачева, приведена на рис. I-10. Воздух, сжатый в компрессоре 1, подогревается в теплообменнике 2 до 1500—1700° К и подается в плазменную печь 3. Полученный нитрозный газ при 3000—3300° К поступает далее в смеситель 4, где смешивается с циркулирующим нитрозным газом, охлаждается до 1700—1900° К и при этой температуре проходит теплообменник 2. Здесь газ отдает тепло воздуху, охлаждается до 1100° К и затем поступает в газовую турбину 5. Часть газа после турбины идет на абсорбцию, а остальное количество подается в систему через компрессор 6 в качестве циркуляционного газа.

При синтезе окиси азота под давлением 30 атм затраты энергии, по данным Л. С. Полака и В. С. Щипачева, могут достигать примерно 8 тыс. кВт·ч/т NO, что позволяет сравнивать этот метод по стоимости с аммиачным.

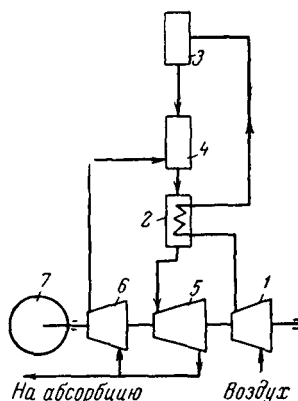


Рис. I-10. Схема установки синтеза окиси азота в плазмотроне с закалкой холодными нитрозными газами:

1 — компрессор воздуха; 2 — теплообменник; 3 — плазмотрон; 4 — смеситель горячих и холодных нитрозных газов; 5 — газовая турбина; 6 — циркуляционный компрессор; 7 — электромотор.

Исследования процесса получения окиси азота в плазменных реакторах мощностью 500 кВт, проведенные С. Н. Ганзом и А. П. Мельником, показали, что при температуре процесса 3500° К и закалке нитрозного газа распыленной водой концентрация окиси азота в воздушной смеси достигала 5%. При 3200° К и закалке с помощью циркулирующего нитрозного газа концентрация окиси азота в газе составляла 4%; при этом расход электроэнергии был равен 16 тыс. кВт·ч/т NO. Температура подогрева исходного газа 1900° К.

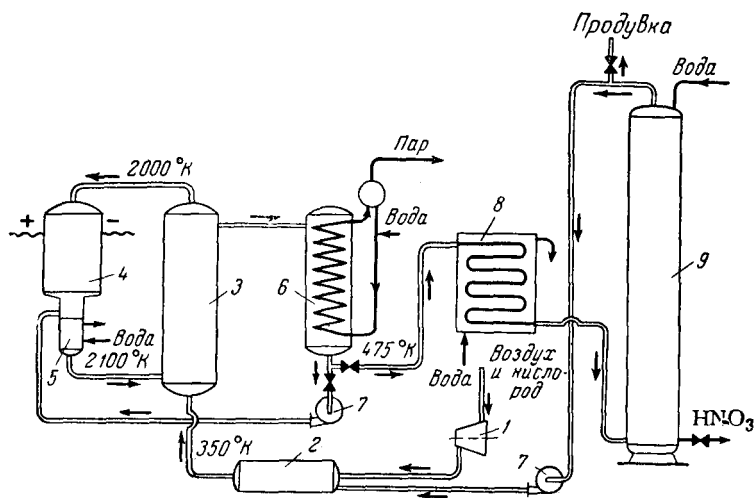


Рис. I-11. Принципиальная схема получения азотной кислоты из N_2 и O_2 с помощью плазмы под давлением 10 ат:

1 — воздушный компрессор; 2 — смеситель; 3 — теплообменник; 4 — плазмотрон; 5 — аппарат для закалки NO; 6 — котел-утилизатор; 7 — турбокомпрессоры; 8 — холодильник нитрозных газов; 9 — абсорбционная колонна.

Принципиальная схема производства азотной кислоты из $N_2 + O_2$ плазменным методом при давлении 10 ат приведена на рис. I-11.

Воздух, содержащий 50% кислорода, сжимается турбокомпрессором 1 до 10 ат и смешивается с отходящими газами из абсорбционной колонны 9. Для компенсации потерь давления отходящие газы сжимаются турбоциркуляционным компрессором 7. Сырая смесь газов, поступающая при температуре 350° К, подогревается до 2000° К в аппарате 3 горячими газами из плазмотрона 4. Температура в плазмотроне достигает 3300° К и снижается после закалки до 2100° К. Закалка в аппарате 5 производится путем смешения плазмы с нитрозными газами, охлажденными до 475° К.

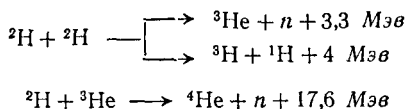
После закалки нитрозные газы охлаждаются последовательно в теплообменнике 3 и котле-утилизаторе 6 до 475° К. Затем части

их сжимается в турбокомпрессоре 7 и поступает на охлаждение плазмы, а другая часть после охлаждения водой в холодильнике 8 подается в колонну 9 для переработки в азотную кислоту. Отходящие газы, как уже было сказано, возвращаются в цикл производства, так как содержат азот и кислород в отношении 1 : 1 с примесью небольшого количества окислов азота. Часть газов после абсорбционной колонны выдувается в атмосферу, чтобы избежать накопления в системе аргона выше допустимой нормы.

Таким методом (пока только на основании расчетов) можно получить газы, содержащие до 7,25 объемн. % NO, при расходе до 4120 квт·ч электроэнергии и 398 м³ кислорода на 1 т HNO₃. Концентрация готовой кислоты может быть доведена до 58—60%.

В настоящее время проводятся интенсивные исследования управляемого синтеза гелия из водорода. Освобождающаяся внутриядерная энергия может быть использована для получения огромного количества тепла или химической энергии. В практических условиях это позволит получать газ с высоким содержанием окиси азота.

Ядерная реакция синтеза гелия связана со слиянием ядер дейтерия:



где ${}^1\text{H}$, ${}^2\text{H}$, ${}^3\text{H}$ — ядра изотопов: обычного водорода, дейтерия и трития;

n — нейтрон;

${}^3\text{He}$, ${}^4\text{He}$ — ядра изотопов гелия.

1 г водорода выделяет тепло, эквивалентное в энергетическом отношении десяткам тонн угля.

Считается перспективным получение связанного азота с помощью солнечной энергии. Опыты проводились с параболическими алюминиевыми зеркалами диаметром 8 м. В фокусирующих лучах температура достигала 2670°С. Воздух, проходя между блоками из ThO₂, попадал в зону высокой температуры. Выход окислов азота составлял 7,9 г/(м²·ч) в пересчете на HNO₃ или 4,5 г азотной кислоты на 1 квт·ч при общем расходе воздуха 500 г/ч.

Таким образом, высокотемпературная фиксация азота атмосферы пока связана с высокими удельными расходами тепла и энергии. Несмотря на многостадийность процесса, сложность технологической схемы и аппаратуры, большие капитальные вложения и использование дорогостоящих материалов, распространенный в настоящее время метод связывания атмосферного азота через аммиак характеризуется низким расходом энергии. Тем не менее наряду с усовершенствованием производства синтетического аммиака продолжают поиски новых методов фиксации атмосферного азота.

ЛИТЕРАТУРА

- Заболоцкий Т. В., Прямое окисление азота, Хим. наука и пром., 6, 680 (1956).
- Hartek P., Dondes S., Превращение ядерной энергии в химическую, Nu-
cleonics, 14, № 7, 22 (1956); Изв. вузов, Химия и хим. технол., 8, 152 (1957).
- Фиксация атмосферного азота, Сб. статей, Изд. ГИАП, 1963.
- Зельдович Я. Б., Садовников П. Я., Франк-Каменецкий Д. А.,
Окисление азота при горении, Изд. АН СССР, 1947.
- Гуляев Г. В., Козлов Г. И., Полак Л. С., Хитрин Л. Н., Худя-
ков Г. Н., Щипачев В. С., Кинетика и термодинамика образования окис-
лов азота в плазменной струе; Полак Л. С., Щипачев В. С., Вопросы
оптимизации процесса получения окислов азота в плазменной струе, в сб.
«Кинетика и термодинамика химической реакции в низкотемпературной плаз-
ме», Изд. «Наука», 1965.
- Ганз С. И. и др., Новые плазмохимические процессы, Государственный плано-
вый комитет Сов. Мин. УССР, Украинский научно-исследов. институт научно-
технической информации и технико-экономических исследований, Киев, 1969.

33

аммиака с окисью азота. В газах после окисления аммиака может находиться также непрореагировавший аммиак.

Термодинамические расчеты изменения свободной энергии показывают, что приведенные выше основные реакции могут практически протекать до конца.

Вычисленные при 900° С константы равновесия имеют следующие значения:

$$K_1 = \frac{p_{\text{NH}_3}^4 p_{\text{O}_2}^5}{p_{\text{NO}}^4 p_{\text{H}_2\text{O}}^6} = 10^{-53}$$

$$K_2 = \frac{p_{\text{NH}_3}^4 p_{\text{O}_2}^4}{p_{\text{N}_2\text{O}}^2 p_{\text{H}_2\text{O}}^6} = 10^{-61}$$

$$K_3 = \frac{p_{\text{NH}_3}^4 p_{\text{O}_2}^3}{p_{\text{N}_2}^2 p_{\text{H}_2\text{O}}^6} = 10^{-67}$$

Превращение аммиака в конечные продукты при 900° С достигает почти 100%, поэтому все три реакции можно рассматривать как практически необратимые.

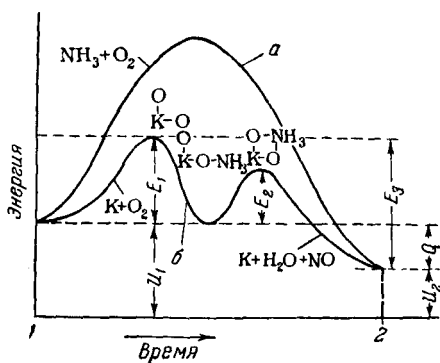


Рис. II-1. Энергетическое состояние экзотермической реакции окисления аммиака:

1 и 2 — исходное и конечное состояния; К — катализатор; E_1 , E_2 , E_3 — энергии активации исходных, промежуточных и конечных продуктов; U_1 и U_2 — внутренние энергии в начальном и конечном состояниях; Q — тепловой эффект реакции (кривая a соответствует процессу гомогенного окисления аммиака, кривая b — процессу гетерогенного окисления).

Однако из значений констант равновесия следует, что при окислении аммиака превращение в элементарный азот может быть наиболее полным и при достаточной длительности процесса окисление аммиака может привести к образованию только элементарного азота.

Таким образом, при окислении аммиака, как в процессе, который может протекать в нескольких направлениях, состав конечных продуктов будет определяться в первую очередь избирательным (селективным) каталитическим действием катализаторов.

Особенность катализатора, обладающего избирательным действием, заключается в ускорении лишь одной из нескольких

возможных реакций. Изменяя катализатор и условия проведения реакции, можно изменить и состав продуктов реакции.

Для осуществления реакции необходимо, чтобы реагирующая система прошла через состояние с повышенной энергией, т. е. через энергетический барьер, определяемый энергией активации. Энергетическое состояние экзотермической реакции окисления NH_3 определяется соотношением, приведенным на рис. II-1.

Процесс контактного окисления аммиака начинается со стадии активированной адсорбции кислорода на поверхности катализатора К с образованием промежуточного соединения $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{K}-\text{O} \end{array}$.

Затем происходит активированная адсорбция аммиака, требующая меньшей энергии активации. При этом образуется переходный комплекс $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{K}-\text{O}-\text{NH}_3 \\ | \\ \text{O}-\text{NH}_3 \\ | \\ \text{K}-\text{O} \end{array}$ с последующей перегруппировкой его в комплекс $\begin{array}{c} \text{O}-\text{NH}_3 \\ | \quad | \\ \text{K}-\text{O} \end{array}$.

Вследствие перераспределения электронных связей возможны и другие промежуточные соединения: гидроксиламин NH_2OH , нитроксил HNO , амид NH_2 , имид NH , атомарный азот N и получение в конечном результате NO , N_2 и H_2O .

В. Краус предполагает, что при малой стационарной концентрации кислорода, сорбированного на поверхности катализатора, в процессе окисления аммиака получается окись азота (катализаторы Pt , Fe_2O_3 , CaO , Cr_2O_3), а при большой концентрации кислорода (в его избытке) — N_2O и N_2 (катализаторы NiO , MnO_2).

В. А. Ройтер не считает достоверным представление о многостадийности каталитического процесса. Он полагает, что более правильна одностадийная схема катализа без образования нескольких промежуточных соединений, т. е. без расчленения процесса на отдельные последовательные стадии.

Для окисления аммиака необходим избирательный катализатор, при котором скорость реакции получения окиси азота наибольшая, т. е. реакция была бы направлена в сторону образования NO , а не N_2O и N_2 .

Известно, что окисление аммиака воздухом без катализатора приводит к выделению только элементарного азота. В присутствии катализатора помимо азота можно получить окись или закись азота или оба эти соединения. Из всех потенциальных термодинамически возможных реакций в присутствии катализатора в первую очередь протекает та реакция, которая требует наименьшей энергии активации.

Так, при окислении аммиака на марганцевом катализаторе при низких температурах 70% NH_3 превращается в закись азота. Из графика, представленного на рис. II-2, видно, что с повышением температуры до 250° С вначале образуются только элементарный азот и закись азота. При 250° С примерно 70% окисляемого аммиака дает закись азота, а 30% — элементарный азот. Дальнейшее повышение температуры приводит к образованию окиси азота и к уменьшению количества закиси азота. При 800° С около 65%

аммиака окисляется до окиси азота и 35% — до элементарного азота; закись азота не обнаружена.

В. Ф. Постников и Л. Л. Кузьмин показали, что при 200—300° С на марганцевом катализаторе, активированном висмутом, при содержании в аммиачно-воздушной смеси до 10,5% аммиака и времени контактирования 1,5 сек можно превратить в закись азота 85—88% аммиака; остальной аммиак превращается частично в окись азота (1—3%) и в элементарный азот.

При окислении NH_3 в кипящем слое катализатора (пирролюзит) при 350° С получают 81% N_2O , при 300° С аммиак не вступает в реакцию, а при температуре выше 400° С образуется NO .

Платина и ее сплавы считаются наилучшими катализаторами избирательного окисления аммиака в окись азота. На таких катализаторах при высокой температуре в окись азота можно превратить до 99,0% аммиака. В заводских условиях выход окиси азота составляет 95—98%. Остальное количество аммиака реагирует с образованием азота и закиси

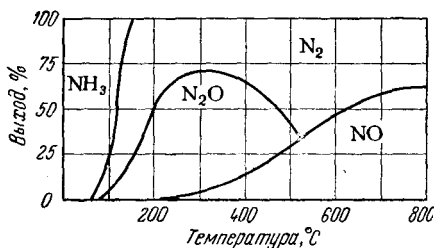


Рис. II-2. Состав газа, образующегося при окислении аммиака на марганцовом катализаторе.

азота; часть непрореагировавшего аммиака попадает с газом в систему, образуя нитрит-нитрат аммония. Из исследований С. Чубека и других следует, что образованию закиси азота способствует низкая степень конверсии аммиака. При высокой степени конверсии аммиака в окись азота выходы N_2 и N_2O примерно одинаковы.

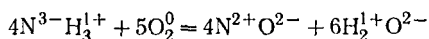
Платина хорошо адсорбирует кислород. На ее поверхности лежит, по А. Н. Фрумкину, слой кислорода, соответствующий 2—6 моноатомным слоям. Значительное количество кислорода проникает в глубь платины. Прочность связи кислорода с платиной сильно возрастает с повышением температуры. Это относится в основном к первому слою платины.

Аммиак слабо адсорбируется платиной, азот почти не адсорбируется. Вероятность адсорбции платиной окиси азота и паров воды в присутствии избытка кислорода в газе очень мала. Поэтому скорость окисления аммиака определяется в основном скоростью адсорбции аммиака.

В соответствии с адсорбционно-химической теорией катализа механизм каталитического окисления аммиака можно представить следующим образом. Кислород и аммиак диффундируют из газовой смеси к поверхности катализатора. Как показано Л. К. Андрусовым, Г. К. Боресковым, Д. А. Эпштейном и авторами, при стехиометрическом отношении $\text{O}_2 : \text{NH}_3 = 5 : 4$ скорость процесса определяется диффузией кислорода к поверхности катализатора, в данном случае платины. При недостатке кислорода окисление аммиака

на обнаженной поверхности катализатора происходит без образования кислородных соединений до элементарного азота. При наличии в газе избытка кислорода более 30% (сверх стехиометрически необходимого количества) фактором, контролирующим процесс, является скорость диффузии аммиака к поверхности платины, покрытой кислородом. Молекулы кислорода и аммиака могут образовывать на различных катализаторах разные типы связей с поверхностью и в зависимости от условий давать разнообразные продукты реакции.

Вследствие того что на поверхности платины находятся атомы со свободными валентностями, в первую очередь происходит активированная адсорбция кислорода, обусловленная возникновением электронной связи. В результате химического взаимодействия кислорода с поверхностью платины ослабляются связи между атомами в молекулах O_2 и образуется перекисный комплекс катализатор — кислород. В последующей стадии активированной адсорбции аммиака образуется новый комплекс катализатор — кислород — аммиак (см. рис. II-1). Далее происходит перераспределение электронных связей, и атомы азота и водорода соединяются с кислородом:



Процесс окисления аммиака на поверхности платины схематично представлен на рис. II-3.

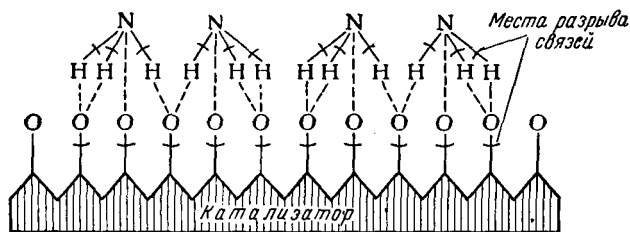


Рис. II-3. Схема процесса окисления аммиака на поверхности платины (сплошными линиями обозначены ранее возникшие связи, пунктирными — вновь образующиеся связи).

Адсорбированный кислород не входит в кристаллическую решетку платины, незначительное его количество находится в растворенном состоянии, часть адсорбированного кислорода образует непосредственно с платиной непрочные связи. Вследствие высокого химического сродства водорода к кислороду молекулы аммиака ориентируются основанием (атомами водорода) к поверхности катализатора с последующим образованием молекулы воды и окиси азота. Такие стойкие химические соединения (NO и H_2O) обладают малой адсорбционной способностью и потому удаляются с поверхности катализатора. Освободившиеся на ней связи

распределяются на ближайшие молекулы кислорода, вновь адсорбированные на поверхности катализатора.

Как показали исследования, проведенные с помощью меченых атомов в Институте физической химии им. Л. В. Писаржевского, кислород окисных катализаторов не участвует в окислительном процессе катализа. По нашему мнению атомы кислорода, образующие прочные связи с металлом катализатора, непосредственно в реакции также не участвуют.

Опыты, проведенные авторами при парциальном давлении аммиака в аммиачно-воздушной смеси от 0,1 до 5 ат, показали, что на платиновом катализаторе аммиак окисляется с большим выходом окиси азота примерно при одинаковом времени соприкосновения с катализатором. Следовательно, количество активных центров на поверхности губчатой платины достаточно велико для обеспечения высокой плотности покрытия поверхности кислородом и аммиаком.

По Г. К. Борескову, энергия активации адсорбции O_2 составляет 22 ккал/моль, а энергия активации взаимодействия адсорбированного кислорода с аммиаком около 10 ккал/моль. Кажущаяся энергия активации реакции окисления аммиака на платине, как это установлено авторами совместно с А. П. Засориным и Р. Г. Орзуловой, равна 26,6 кдж/моль (6,36 ккал/моль).

Это значение меньше энергии активации гомогенного окисления NH_3 , следовательно в соответствии с уравнением зависимости константы скорости от температуры константа скорости реакции окисления аммиака в присутствии катализатора возрастает:

$$k = ae^{-\frac{E}{RT}}$$

где k — константа скорости реакции;

a — постоянная;

e — основание натурального логарифма;

E — наблюдаемая энергия активации;

R — газовая постоянная [1,987 кал/(моль·град)];

T — температура, °К.

Гетерогенное окисление аммиака снижает не только энергию активации, но и порядок реакции. Так, порядок реакции окисления аммиака на платине близок к единице.

Подтверждением гетерогенного протекания реакции окисления аммиака до окиси азота является соответствие величин теплот реакции и разогрева платиновых сеток (222 ± 8 кдж/моль NO), установленное Н. Я. Бубен. Если бы реакция окисления аммиака протекала как гомогенный процесс в объеме, то температура сеток — инициаторов реакции была бы ниже расчетной. Однако эта температура даже при малых степенях окисления аммиака оказалась близкой к температуре теоретического разогрева.

Следовательно, все этапы превращения аммиака до окиси азота (в том числе и образование промежуточных соединений) протекают на поверхности катализатора.

Превращение же аммиака в азот, как это еще раз подтвердили И. И. Бергер и Г. К. Боресков, может происходить в объеме в результате взаимодействия аммиака как с кислородом, так и с окисью азота.

Таким образом, по нашим и другим данным, окись азота может образоваться только на поверхности катализатора, а азот и в объеме, вне поверхности катализатора. В этом заключается основное значение катализатора для окисления аммиака.

И. Е. Ададуров и М. В. Поляков высказывали предположение, что процесс окисления аммиака является гетерогенно-гомогенным процессом. Эту теорию поддерживают до сих пор некоторые ученые, поэтому и в настоящее время ведутся исследования по выяснению механизма реакции окисления аммиака.

Ознакомление с сущностью процесса катализа и механизмом реакций контактного окисления аммиака дает основу для выбора условий проведения всего процесса (катализатора избирательного действия, температуры, концентрации аммиака, скорости газа, конструкции конвертора и т. д.).

2. КАТАЛИЗАТОРЫ

Почти на всех азотнокислотных заводах в качестве катализатора процесса окисления аммиака применяют платину или ее сплавы.

Платина является дорогим катализатором, однако она в течение длительного времени сохраняет высокую активность, обладает достаточной устойчивостью и механической прочностью и легко регенерируется. Кроме того, платина легко разогревается до температуры зажигания (начало реакции) и расход ее на единицу продукции незначителен.

В производстве азотной кислоты не применяются носители для катализаторов из платины и ее сплавов, так как при наличии носителей довольно быстро снижается активность катализатора и затрудняется его регенерация. На современных заводах катализаторы, содержащие платину, используются в виде сеток. Практически применяются сетки из сплавов платины с родием и палладием. Сетчатая форма катализаторов дает возможность использовать наиболее простой тип конверторов.

Благодаря сетчатой форме создается большая поверхность катализатора в конверторе при относительно малом расходе платины. Обычно применяют сетки с диаметром проволоки 0,045—0,09 мм. Площадь сетки, не занятая проволокой (свободная площадь), составляет примерно 50—60% общей площади. При изготовлении сеток из проволоки другого диаметра число плетений изменяют таким образом, чтобы свободная площадь сетки оставалась в указанных пределах.

В табл. 5 приведена характеристика применяемых катализаторных сеток.

Таблица 5. Характеристика катализаторных сеток

Диаметр проволоки, мм	Число плетений на 1 см ² сетки	Масса 1 м ² сетки, г	Поверхность нитей на 1 м ² сетки, м ²	Свободная площадь, %	Свободный объем, %
0,05	3 600	505	1,884	49,0	52,9
0,06	1 024	389	1,206	65,3	69,8
0,07	1 024	529	1,407	60,2	64,8
0,09	1 024	876	1,810	50,7	54,8

В СССР наибольшее распространение получили катализаторные сетки, характеризующиеся следующими данными (согласно ГОСТ 3193—59):

Состав для работы		
при атмосферном давлении	Pt + 4% Pd + 3,5% Rh	
при повышенном давлении	Pt + 7,5% Rh	
Толщина проволоки, мм	0,092	
Число ячеек на 1 см	32	
» » на 1 см ²	1024	

Масса новой платиноидной сетки, состоящей из трех металлов, диаметром 1150 мм составляет 981 г, а сетки диаметром 2900 мм — 6184 г при диаметре нити 0,09 мм. Сетки с редким плетением нитей (578 на 1 см²) не получили распространения, поскольку степень конверсии на них снижалась по сравнению с обычными на 3—4%. Кроме того, через них наблюдался большой пропуск аммиака.

В конверторах, работающих при атмосферном давлении, устанавливают чаще всего три сетки; в аппаратах, работающих под давлением 4—5 ат, — 12, а под давлением 7—9 ат — 16—20 сеток. Если в аппарате установить одну сетку, часть молекул аммиака пройдет сквозь нее, не соприкасаясь с поверхностью катализатора. Выход окиси азота понизится. В наилучших условиях степень конверсии (степень превращения аммиака в окись азота) на одной из трех сеток достигает 88—92%, на двух 95—97%, на трех до 98%. Сетки должны плотно прилегать друг к другу, чтобы в свободном пространстве между ними не могли протекать гомогенные реакции, снижающие выход окиси азота. Следует отметить, что значение этого факта ранее было сильно преувеличено.

На новых сетках не сразу достигается высокий выход окиси азота. Процесс активации продолжается при 900°С в течение 8—16 ч, при 800°С в течение 1—2 суток, поэтому в промышленных условиях в комплекте сеток первой по ходу газа ставят сетку, уже проработавшую некоторое время. Если новые сетки предварительно прокалить в пламени водорода или аммиака, то период активации сеток значительно сокращается.

Розжиг катализаторных сеток в период пуска конвертора производится с помощью факела азото-водородной смеси или этилового спирта за 2—3 мин. В конверторах, работающих под давлением, для розжига сеток применяются вращающиеся горелки с азото-водородной смесью.

При пуске конвертора возможно неполное окисление аммиака. Количество нитрата аммония в нитрозных газах, образовавшегося в результате взаимодействия аммиака с окислами азота, достигает 3 г/м^3 газа и через 1 ч снижается до $0,3 \text{ г/м}^3$.

В процессе эксплуатации платиновых сеток их поверхность сильно разрыхляется, эластичные сетки становятся хрупкими, а гладкие и блестящие нити их — губчатыми и матовыми. Образование губчатой разрыхленной поверхности приводит к увеличению толщины нитей. В результате создается сильно развитая поверхность сеток, что повышает каталитическую активность платины. По данным гранулометрического анализа платиновой пыли, выполненного Н. А. Фигуровским, С. Б. Бретшнайдер подсчитал, что поверхность такой активированной платиновой сетки в 30 раз больше геометрической поверхности новой сетки.

Внешний вид поверхности сеток до и после активации представлен на рис. II-4. Разрыхление поверхности платиновых сеток с течением времени приводит к сильному разрушению сеток, что вызывает большие потери платины. Отравление катализатора примесями, которые содержатся в поступающем газе, может в дальнейшем также вызвать снижение его активности.

Платина, предназначенная для изготовления катализатора, не должна содержать железа, так как в присутствии даже $0,2\%$ Fe значительно снижается выход окиси азота.

Чистая платина при высоких температурах быстро разрушается. Другие металлы платиновой группы в чистом виде в качестве катализаторов не применяют: палладий быстро разрушается, иридий и родий мало активны, осмий легко окисляется.

Были изучены и применены сплавы платины, обладающие большей прочностью и не меньшей активностью, чем чистая платина. Сетки из сплава платины с 1% иридия при высоких температурах более активны, чем платиновые. Значительно бо́льшая активность и в особенности механическая прочность свойственны сплавам платины с родием.

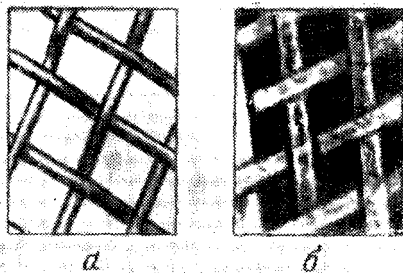


Рис. II-4. Вид платиновой сетки в увеличенном виде:

a — неактивированная сетка; *б* — активированная сетка.

При добавлении к платине (т. пл. 1773° С) родия (т. пл. 1985° С) повышается точка плавления сплава и катализатор становится более стойким в условиях эксплуатации при повышенной температуре.

Ниже приводятся данные С. Хэндфорта и Д. Тиллея об активности платинородиевых сеток (активность выражена степенью конверсии в процессе окисления при 900° С и одинаковой скорости газа):

Содержание родия в сплаве с платиной, %	0	1	2	10	15	20	50
Степень конверсии, %	96,1	97,2	98,3	99,3	99,0	98,7	98,7

При повышении содержания родия в платинородиевом сплаве от нуля (чистая платина) до 10% выход окиси азота в процессе окисления аммиака увеличивается при 800° С с 93 до 97%, при 850° С с 95 до 97,5%, а при 900° С с 96,1 до 99,3%. Из приведенных данных следует, что наилучший выход окиси азота может быть достигнут при использовании сплавов платины, содержащих 10% родия. Выход окиси азота на таком катализаторе выше, чем на чистой платине, на 3—4%. В случае окисления аммиака при атмосферном давлении и температуре ~820° С степень конверсии аммиака на платинородиевом катализаторе в заводских условиях составляет 97,5—98% и около 95—97% в системах, работающих при 7—9 ат и температуре 870—900° С.

Учитывая более высокую стоимость родия по сравнению с платиной, в катализаторных сетках применяют также сплавы, содержащие 7 и даже 5% Rh. Сетки, содержащие родий, незаменимы в системах, работающих под давлением и при высоких температурах.

Заводы Советского Союза применяют разработанный ГИАП катализатор, содержащий палладий (т. пл. 1554° С). Механическая прочность такого катализатора несколько снижается по сравнению с платинородиевым, но по активности он почти не уступает последнему. За границей сетки с палладием распространения не получили.

Общий срок службы каталитических платинородиевых сеток в системах, работающих при 900° С и 8 ат, составляет около 90 суток, а в системах, работающих при атмосферном давлении и 820° С, — около года.

Активность других сплавов характеризуется данными, приведенными в табл. 6.

В качестве катализаторов окисления аммиака исследовали сетки из различных металлов — меди, никеля, серебра, хромоникелевого сплава, а также фарфор, шамот и кварц, покрытые платиной. Время, в течение которого сохраняется активность таких катализаторов, невелико вследствие появления трещин на их поверхности и обнажения носителя. Кроме того, при использовании подобных катализаторов наблюдались большие потери платины.

Были испытаны также окислы почти всех металлов. Наиболее активными оказались окиси железа, кобальта и серебра, на кото-

**Таблица 6. Максимальная степень превращения
аммиака в окись азота на различных катализаторах**

Состав катализатора	Степень конверсии, %	Состав катализатора	Степень конверсии, %
99,9% Pd, 0,1% Ag	99,3	96,4% Pt, 3,6% W	95,5
90% Pd, 10% Ag	98,5	86% Pt, 10% Rh, 4% Co	95,5
96% Pt, 2% Rh, 2% Ir	98,5	80% Pt, 10% Rh, 10% Ag	95,2
97,8% Pt, 1,8% Rh, 0,4% Co	98,4	90% Pt, 10% Pd	95,0
99,9% Pd, 0,1% Cu	98,2	99,9% Pd, 0,1% Cu	94,1
99,9% Pd, 0,1% Ir	98,0	99% Pt, 1% Au	89,6
99,5% Pt, 0,5% Pd	98,0	95% Pt, 5% Co	88,3
92% Pt, 5% Rh, 3% W	97,9	99,9% Pd, 0,1% Au	87,9
90% Pt, 10% Cu	97,8	90% Pt, 10% Ag	87,8
75% Pt, 25% Pd	96,8	97% Pt, 3% Ru	87,5
98,1% Pt, 1,9% W	96,3	97% Pt, 3% Mo	85,2
99,9% Pd, 0,1% Rh	96,2	90% Pd, 10% Rh	75,8
97% Pt, 3% W	96,0		

рых достигалась степень конверсии до 75—90%. Активирование небольшими добавками разных металлов значительно повышало активность окисных катализаторов. В большинстве случаев наиболее эффективное содержание промотора в сплаве составляло от 3 до 9%. Эти катализаторы были получены при осаждении аммиаком из растворов хлористых или азотнокислых солей с последующей сушкой, формовкой и прокаливанием. Применение носителей для этих катализаторов дало отрицательный результат. В отличие от платины оптимальная температура процесса на неплатиновых катализаторах колеблется в сравнительно небольших пределах.

В табл. 7 приведены наиболее активные неплатиновые катализаторы.

Таблица 7. Активность неплатиновых катализаторов

Состав катализатора	Оптимальная температура, °C	Степень конверсии, %	Состав катализатора	Оптимальная температура, °C	Степень конверсии, %
Fe ₂ O ₃	670	89,9	91% Fe ₂ O ₃ , 3% MnO ₂ , 6% Bi ₂ O ₃	800	95,0
Fe ₂ O ₃ , Bi ₂ O ₃	600	94,6	CoO	700	76,6
Fe ₂ O ₃ , ThO ₂	700	88,5	97% CoO, 3% CeO ₂	700	94,8
Fe ₂ O ₃ , MnO ₂	700	79,0	97% CoO, 3% Bi ₂ O ₃	720	96,0
Fe ₂ O ₃ , CuO	700	92,0	97% CoO, 3% NiO	720	91,0
			97% CoO, 3% Al ₂ O ₃	700	89,1
Fe ₂ O ₃ , CeO ₂	700	90,0	91% CoO, 3% Al ₂ O ₃	700	94,8
94% Fe ₂ O ₃ , 3% MnO ₂ , 3% Bi ₂ O ₃	750	94,0	85% CoO, 15% Al ₂ O ₃	700	96,0

На практике при окислении аммиака испытывали, например железный катализатор, содержащий в качестве активаторов 3% MnO_2 и 6% Bi_2O_3 . Катализатор изготовляли в виде колец диаметром 6—8 мм и располагали слоем толщиной 600 мм на шамотных колосниках. Такая форма катализатора очень удобна, так как позволяет создать большую поверхность контакта при малом сопротивлении газовому потоку. Температура конверсии была равна 750—800°С, температура зажигания 600°С. Выход окиси азота вначале составлял 94%, но через 3 месяца снизился до 92—90%. Срок службы описанного катализатора не превышал 100 суток.

В практике некоторых заводов нашел применение кобальто-алюминиевый катализатор (85% Co_3O_4 и 15% Al_2O_3), кобальтовый

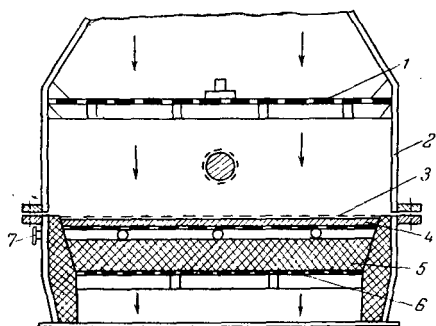


Рис. II-5. Контактный аппарат с двухступенчатым катализатором:

1, 6 — дырчатые диски; 2 — корпус аппарата; 3 — платиноидная сетка; 4 — слой неплатинового катализатора; 5 — слой керамических колец; 7 — штуцер для термомпары.

катализатор (98% CoO и 2% Co_3O_4) и железохромовый катализатор. Выход окиси азота на таких неплатиновых катализаторах на 2—3% ниже, чем на платиноидном; через 20—30 суток выход снижается еще на 4—6%. Поэтому в системах, работающих под давлением, неплатиновые катализаторы не применяются.

В нашей стране в системах, работающих при атмосферном давлении, широкое распространение получил способ окисления аммиака на двухступенчатом катализаторе, предложенный Д. А. Эпштейном и

Н. И. Ткаченко и разработанный ГИАП. Катализатор состоит из одной платиноидной сетки в качестве первой ступени и слоя неплатинового катализатора толщиной 50—65 мм, расположенного на расстоянии 10—15 мм от сетки, в качестве второй ступени. Для второй ступени широко применяется железохромовый катализатор, изготовленный в виде таблеток диаметром 5 мм.

Прочность железохромового катализатора по мере увеличения службы возрастает. Свежеприготовленный катализатор выдерживает усилие на сжатие 5 $кгс/см^2$, а бывший в работе — 6—12 $кгс/см^2$. В процессе работы катализатор меняет окраску. Потери неплатинового катализатора вследствие истирания в течение 10—12 месяцев достигают 7—12%. Общий срок работы неплатинового катализатора составляет 3—5 лет. Частичное осаждение на нем Pt с платиновой сетки способствует улучшению работы второй ступени.

Общий выход окиси азота на таком комбинированном катализаторе составляет 97,0%, на платинородиевых сетках 97,5%. На платиновой сетке аммиак окисляется на 85—90%. Единовременные

затраты на платину при использовании двухступенчатого катализатора сокращаются в 3 раза, но потери платины в процессе эксплуатации снижаются всего на 10—20%.

В современных конверторах платиновые сетки располагаются горизонтально. Как показано нами и А. П. Засориным, выход окиси азота по сечению контактных сеток неодинаков: в центре примерно на 2% выше, чем на периферии.



Рис. II-6. Общий вид контактного отделения, работающего при атмосферном давлении.

В современных установках контактного окисления аммиака газовый поток направлен сверху вниз. Платиновые сетки располагаются на колосниках или на переплетенных нитях — металлических струнах. Диаметр сеток в современных конверторах, работающих при атмосферном давлении, составляет 2; 2,8 и 3,5 м, а в аппаратах, работающих под давлением, 0,5; 1, 1,7 и 2 м. Расположение катализатора в конверторах показано на рис. II-5. Общий вид контактного отделения приведен на рис. II-6.

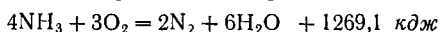
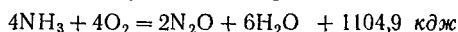
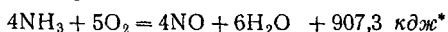
3. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ УСЛОВИЯ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА

Окисление аммиака на чистой платине начинается при 145° С, а при 300° С уже наблюдается заметное образование окиси азота. При низких температурах окисление аммиака протекает с получением элементарного азота, закиси азота и малого количества окиси азота. Вследствие проскока непрореагировавшего аммиака в полученных нитрозных газах образуется туман нитрит-нитратных солей.

Дальнейшее повышение температуры способствует увеличению выхода окиси азота и одновременно приводит к возрастанию скорости реакции. В интервале от 700 до 1000°С выход окиси азота может составлять 95—98%. Следует подчеркнуть, что при высоких температурах (850—950°С) можно легче и с большой скоростью достичь более полного превращения аммиака в окись азота (97—98%), чем при пониженных температурах (650—750°С). Это относится главным образом к установкам окисления аммиака при повышенном давлении.

Оптимальный температурный режим окисления аммиака при атмосферном давлении с учетом потерь катализатора — дорогостоящей платины лежит в интервале 800—840°С, а в системах, работающих под давлением 7—9 ат, в пределах 880—930°С. Повышение температуры от 700 до 900°С позволяет увеличить скорость реакции примерно в 3 раза.

Необходимый температурный режим может быть достигнут за счет выделения тепла реакции окисления аммиака:



Увеличение температуры реакции за счет выделения тепла реакции можно определить по формуле

$$\Delta t = \frac{Q}{mC_p}$$

где Q — тепло реакции, кдж;

m — масса газа, кг;

C_p — теплоемкость газа, кдж/(кг·град).

Количество тепла (в кдж), выделяемого при окислении 1 моль аммиака до окиси азота и элементарного азота (пренебрегая проскоком аммиака и образованием закиси азота), равно:

$$Q = 317,3x - (317,3 - 226,8)y = 317,3x - 90,5y$$

где x — число молей аммиака в аммиачно-воздушной смеси;

y — число молей окиси азота, образовавшегося в результате окисления аммиака.

Состав газа (в моль) после окисления аммиака определяется следующим образом:

$$\text{O}_2 \dots\dots 0,21(1-x) - \frac{5}{4}y - \frac{3}{2} \cdot \frac{x-y}{2}$$

$$\text{N}_2 \dots\dots 0,79(1-x) + \frac{x-y}{2}$$

$$\text{H}_2\text{O} \dots\dots \frac{3}{2}x + \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{P - p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\text{NO} \dots\dots y$$

* 1 ккал = 4,1868 кдж.

где $\frac{x-y}{2}$ — число молей элементарного азота, образовавшегося в результате окисления аммиака;

P — общее давление аммиачно-воздушной смеси, ат;

$p_{\text{H}_2\text{O}}$ — парциальное давление водяных паров в смеси, ат.

Средние мольные теплоемкости газов в интервале $0-700^\circ\text{C}$ составляют [в кдж/(моль·град)]:

C_{O_2}	0,032	$C_{\text{H}_2\text{O}}$	0,0373
C_{N_2}	0,0305	C_{NO}	0,0314

Зная количество газов и их теплоемкость, можно определить энтальпию газов mC_p и затем повышение температуры Δt в результате реакции

$$\Delta t = \frac{Q}{mC_p} = \frac{317,3x - 90,5y}{0,03081 + 0,0161x + 0,0373 \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{P - p_{\text{H}_2\text{O}}}}$$

Обозначив степень конверсии через $\alpha = y/x$ и подставляя вместо y равную ему величину αx , получим:

$$\Delta t = \frac{(317,3 - 90,5\alpha)x}{0,03081 + 0,0161x + 0,0373 \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{P - p_{\text{H}_2\text{O}}}}$$

Для сухой аммиачно-воздушной смеси, содержащей 10% аммиака ($x=0,1$), при степени конверсии 98% ($\alpha=0,98$) теоретическое повышение температуры составляет:

$$\Delta t = \frac{(317,3 - 90,5 \cdot 0,98) \cdot 0,1}{0,03081 + 0,0161 \cdot 0,1} = 705^\circ\text{C}$$

Если воздух насыщен парами воды при 20°C и $p_{\text{H}_2\text{O}}$ в аммиачно-воздушной смеси составляет 0,0215 ат, то для приведенных выше данных $\Delta t = 690^\circ\text{C}$.

Из расчета следует, что теоретическое повышение температуры составляет около 70°C на 1% окисленного аммиака. При снижении степени конверсии на 1% температура реакции повышается на 3°C .

Гетерогенное окисление аммиака является по существу адиабатическим и автотермичным процессом.

В случае применения аммиачно-воздушной смеси, содержащей 9% аммиака, можно за счет тепла реакции вести процесс при 600°C . Для достижения более высокой температуры необходимо предварительно подогреть воздух или аммиачно-воздушную смесь или повысить в ней до известного предела содержание аммиака. При этом нужно учитывать снижение температуры реакции вследствие потери тепла в конверторах. Для предварительного подогрева воздуха используется в основном тепло горячих нитрозных газов, а в системах, работающих под давлением с применением турбокомпрессоров, и тепло сжатия воздуха. Использование тепла

сжатого воздуха, имеющего на выходе из турбокомпрессора температуру 120—160° С, позволяет вести процесс при 870° С с повышенной концентрацией аммиака (11,5%).

Если процесс окисления аммиака проводить при еще более высокой температуре, необходим дополнительный подогрев воздуха или применение воздуха, обогащенного кислородом, с повышением содержания аммиака в смеси до 12—12,5%. Чем больше тепловые потери аппарата и чем менее активен катализатор, тем выше должна быть температура подогрева газовой смеси.

В случае применения воздуха, насыщенного влагой, что возможно при водной очистке воздуха, перед поступлением аммиачно-воздушной смеси в конвертор, работающий при атмосферном давлении, смесь необходимо предварительно подогревать до 100—120° С.

Влияние температурного режима окисления аммиака, а следовательно, и температуры подогрева аммиачно-воздушной смеси на степень конверсии было исследовано на промышленном агрегате нами совместно с М. М. Караваевым, А. П. Засориным и др. Полученные данные представлены в табл. 8.

Таблица 8. Зависимость степени конверсии аммиака от температуры конверсии в системе, работающей при давлении 6,5 ат на платинородиевых сетках

Температура, °С		Содержание аммиака в смеси, объемн. %	Степень конверсии, %	Температура, °С		Содержание аммиака в смеси, объемн. %	Степень конверсии, %
подогрева аммиачно-воздушной смеси	конверсии			подогрева аммиачно-воздушной смеси	конверсии		
121	820	10,88	93,15	155	860	11,08	96,77
132	842	11,14	94,68	176	865	11,24	96,95
148	851	11,00	95,51	190	870	11,30	97,25
150	856	11,12	96,37	200	878	11,28	97,36

Если для достижения высоких выходов окиси азота окисление аммиака желательно вести при повышенных температурах, то для уменьшения возрастающих при этом потерь дорогостоящего катализатора — платины необходимо ограничить верхний температурный предел процесса. Так, для установок, работающих при атмосферном давлении, оптимальная температура составляет 800—840° С, а для установок, работающих под давлением 7—9 ат, в пределах 880—930° С.

Повышение температуры каталитического окисления аммиака с 800 и 850 до 900° С на катализаторе Pt+10% Rh при атмосферном давлении позволяет увеличить выход окиси азота соответственно с 96,8 и 97,5 до 99,0%.

При работе с предварительно подогретой аммиачно-воздушной смесью значительно ускоряется разогревание катализаторных се-

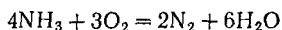
ток. Платинородиевые сетки разогреваются труднее платиновых. Для ускорения разогрева вновь устанавливаемого комплекта катализатора в качестве первой сетки берут уже проработавшую какой-то срок сетку активированного катализатора.

В случае применения неплатинового катализатора конвертор разогревают при пуске азото-водородной смесью до 600°C (температура зажигания). Кроме того, необходим предварительный подогрев аммиачно-воздушной смеси при работе с малой концентрацией аммиака (9%).

4. ОПТИМАЛЬНОЕ СОДЕРЖАНИЕ АММИАКА В АММИАЧНО-ВОЗДУШНОЙ СМЕСИ

Для окисления аммиака применяют преимущественно воздух. Поэтому содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси ограничивается содержанием кислорода в воздухе.

Исходя из уравнения

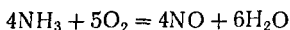


при соотношении в исходной смеси $\text{O}_2 : \text{NH}_3 = 0,75$ можно ожидать образования только азота в продуктах реакции. В этом случае содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси составит:

$$\left[\frac{21}{0,75} : \left(100 + \frac{21}{0,75} \right) \right] \cdot 100 = 22,0 \text{ объемн. \%}$$

Н. А. Черный в работе, опубликованной еще в 1875 г., установил в полном соответствии с современными данными, что при соотношении в исходной смеси $\text{O}_2 : \text{NH}_3$ в пределах 0,5—1 в продуктах окисления аммиака всегда получается азот.

Расход кислорода на окисление аммиака до окиси азота определяется уравнением



По реакции на 1 моль аммиака требуется 1,25 моль кислорода.

Согласно этому уравнению, максимальное содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси составит:

$$\left[\frac{21}{1,25} : \left(100 + \frac{21}{1,25} \right) \right] \cdot 100 = 14,4 \text{ объемн. \%}$$

Однако при соотношении $\text{O}_2 : \text{NH}_3 = 1,25$ степень превращения аммиака в окись азота незначительна. Для увеличения выхода окиси азота требуется определенный избыток кислорода, что, естественно, вызывает необходимость снижения содержания аммиака в аммиачно-воздушной смеси менее 14,4%.

Оптимальной концентрацией аммиака в аммиачно-воздушной смеси является наибольшее его содержание, при котором еще возможен высокий выход окиси азота при соотношении $\text{O}_2 : \text{NH}_3 < 2$. Зависимость степени конверсии от соотношения $\text{O}_2 : \text{NH}_3$ и содер-

жания аммиака в аммиачно-воздушной смеси при 900° С представлена на рис. II-7 (по данным авторов).

Как видно из рисунка, резкое снижение степени конверсии наступает при соотношении $O_2 : NH_3$ меньше 1,7 и содержании аммиака в аммиачно-воздушной смеси, равном 11,5%.

Когда соотношение $O_2 : NH_3$ становится больше 2, степень конверсии повышается незначительно.

По данным Б. М. Фарбер, на установках, работающих под давлением, с увеличением соотношения $O_2 : NH_3$ от 1,8 до 2,1 степень

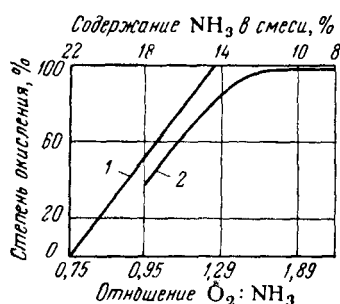


Рис. II-7. Зависимость степени окисления аммиака в окись азота от отношения $O_2 : NH_3$ в аммиачно-воздушной смеси при 900° С:

1 — теоретическая кривая; 2 — кривая, построенная по фактическим результатам.

конверсии возрастает с 94 до 96%. По другим данным, на установках, работающих при атмосферном давлении, увеличение отношения $O_2 : NH_3$ от 1,55 до 2 приводит к повышению выхода окиси азота на 1—2%.

Таким образом, увеличение содержания аммиака в аммиачно-воздушной смеси и, следовательно, уменьшение соотношения кислорода и аммиака при одинаковой температуре должно привести к снижению выхода окиси азота. Однако нужно иметь в виду, что повышение содержания аммиака в смеси вызывает соответствующее увеличение температуры, имеющей гораздо большее значение, чем фактор изменения соотношения $O_2 : NH_3$. Это видно из приведенных в табл. 9 данных

исследования цеха окисления аммиака, работающего под давлением 6,5 ат, которое было проведено нами совместно с М. М. Карабаевым, А. П. Засориным и др.

Таблица 9. Зависимость степени конверсии аммиака от его содержания в аммиачно-воздушной смеси (температура подогрева смеси ~ 120° С)

Содержание аммиака в смеси, объемн. %	Соотношение $O_2 : NH_3$	Температура конверсии, °С	Степень конверсии, %
9,53	1,93	743	91,88
10,42	1,78	786	93,16
10,50	1,76	789	93,30
11,1	1,67	828	94,21
11,53	1,59	834	95,30

Из таблицы следует, что повышение температуры окисления аммиака (с 740 до 830° С) при соотношении $O_2 : NH_3$ в пределах 1,6—2 благоприятно влияет на процесс,

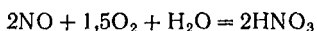
Повышение концентрации аммиака более 12% приводит к снижению выхода окиси азота, определяемого не абсолютной концентрацией кислорода, а соотношением $O_2 : NH_3$. При соотношении $O_2 : NH_3$ выше 1,35 (теоретически 1,25) скорость процесса контролируется скоростью диффузии аммиака к поверхности катализатора, а при отношении $O_2 : NH_3$ меньше 1,35 контролирующей становится диффузия кислорода. Необходимый избыток кислорода по отношению к стехиометрическому количеству составляет не менее 30% и требуется для того, чтобы поверхность платины была всегда покрыта кислородом. При недостатке кислорода окисление аммиака ведет к образованию элементарного азота. В производственных условиях содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси поддерживают в пределах 9,5—11,5%, т. е. $O_2 : NH_3 = 1,7—2$.

Вместе с тем следует отметить, что оптимальное соотношение кислорода и аммиака в газе может меняться. Если на платине при низкой температуре конверсии оптимальное отношение $O_2 : NH_3$ колеблется от 1,7 до 2, то, по данным В. П. Маркова, на более активном платинородиевом катализаторе при 800°С это соотношение может быть снижено до 1,5—1,6.

Зависимость степени окисления аммиака от соотношения $O_2 : NH_3$, как показано авторами совместно с А. П. Засориным, тесно связана с температурой процесса. Минимальное соотношение $O_2 : NH_3$ при 600°С равно 1,7, при 1000°С оно составляет 1,35 и при 1200°С снижается до 1,3.

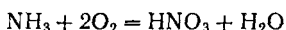
Опыт ряда заводов показывает, что в аппаратах большой мощности путем повышения содержания аммиака до 11,8% можно достигнуть высокой степени конверсии без предварительного подогрева.

Количество кислорода, необходимого на второй стадии получения азотной кислоты (т. е. для окисления окиси азота и поглощения окислов азота водой), определяется уравнением



Поэтому для ускорения реакции и поддержания определенного избытка кислорода в поглотительные колонны или башни к нитрозным газам добавляют воздух. Избыток кислорода должен составлять не менее 2,5% в выхлопных газах для систем, работающих под давлением, и около 5% при работе систем в условиях атмосферного давления.

Суммарная реакция, определяющая потребность в кислороде для получения азотной кислоты, выражается уравнением



По этой реакции соотношение $O_2 : NH_3$ равно 2 и содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси составляет:

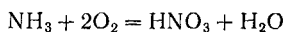
$$\left[\frac{21}{2} : \left(100 + \frac{21}{2} \right) \right] \cdot 100 = 9,5 \text{ объемн. \%}$$

Это означает, что содержание аммиака в смеси не должно превышать 9,5%. Если содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси более 9,5%, в поглотительные башни следует вводить добавочный воздух.

В случае применения неплатиновых катализаторов содержание NH_3 в аммиачно-воздушной смеси поддерживают в пределах 7,5—9,5%. Вследствие меньшей активности этих катализаторов соотношение $\text{O}_2 : \text{NH}_3$ в исходном газе должно быть более двух, в противном случае степень конверсии резко снижается.

Если концентрация аммиака в аммиачно-воздушной смеси выше 9,5%, в поглотительных колоннах не удастся создать более высокую концентрацию окислов азота. Это объясняется тем, что при введении дополнительного количества воздуха окислы снова разбавляются до концентрации, соответствующей процессу окисления аммиачно-воздушной смеси, в которой содержится 9,5% NH_3 .

Получение более концентрированных нитрозных газов возможно в том случае, если повышение содержания аммиака сопровождается добавлением к аммиачно-воздушной смеси кислорода. Применяя вместо аммиачно-воздушной смеси аммиачно-кислородную, можно было бы в соответствии с уравнением



повысить содержание аммиака в смеси до 33,3%. Однако при такой концентрации аммиака газовая смесь становится взрывоопасной.

Смесь аммиака с кислородом, как и многие другие горючие смеси, способна воспламеняться со взрывом. Температура воспламенения аммиачно-кислородной смеси находится в интервале 700—800°С. В пределах этих температур самовоспламенение происходит при любом содержании аммиака в аммиачно-кислородной смеси.

При более низких температурах аммиачно-кислородные смеси способны взрываться под действием запала. В этом случае пределы взрываемости зависят от температуры газовой смеси, давления, скорости газового потока, наличия в газе посторонних примесей и т. д.

Опыты А. Уайта, проведенные в трубке диаметром 50 мм, показали, что с повышением температуры границы взрываемости аммиачно-воздушных смесей расширяются; при этом взрыв происходит при более низкой концентрации аммиака (табл. 10).

По данным тех же опытов, нижний предел взрываемости аммиачно-кислородной смеси ниже, чем аммиачно-воздушной смеси на 1—1,5% NH_3 . Во всех случаях наиболее взрывоопасным является направление пламени снизу вверх.

Практически применяемые аммиачно-воздушные смеси (концентрация аммиака 9,5—11,8%), как видно из табл. 10, не взрывоопасны. При дальнейшем повышении концентрации аммиака необ-

Таблица 10. Пределы взрываемости аммиачно-воздушной смеси
(в объемн. % NH_3)

Направление пламени газа	При 18° С	При 140° С	При 250° С	При 350° С	При 450° С
Вверх	16,1—26,6	15,0—28,7	14,0—31,4	13,0—32,2	12,3—33,9
Горизонтально	18,2—25,5	17,0—27,5	15,9—29,6	14,7—31,1	13,5—33,1
Вниз	—	19,9—26,3	17,8—28,2	16,0—30	14,4—32,0

ходимо принимать во внимание пределы воспламенения газовой смеси с учетом температуры ее подогрева, содержания кислорода в газе, давления и т. д.

С увеличением концентрации кислорода в аммиачно-кислородно-азотной смеси границы ее взрываемости расширяются (табл. 11).

Таблица 11. Пределы взрываемости аммиачно-кислородно-азотной смеси
(при обычных условиях)

Содержание кислорода в смеси $\text{O}_2 + \text{N}_2$, объемн. %	Пределы взрываемости, объемн. % NH_3	Содержание кислорода в смеси $\text{O}_2 + \text{N}_2$, объемн. %	Пределы взрываемости, объемн. % NH_3
20	15,5—27	60	19—69
30	17—46	80	18—77
40	18—57	100	13,5—82
50	19—64		

При увеличении энергии запала предел взрывчатой концентрации аммиака снижается. Так, нижний предел взрывчатой концентрации аммиака при зажигании электрической искрой составляет 19,5%, а при зажигании смесью серы и бертолетовой соли 16%.

С повышением давления нижняя граница взрывчатой концентрации аммиака в аммиачно-кислородной смеси снижается:

Давление, ат	1	5	10	20
Нижний предел, % NH_3	До 13,5	До 12	До 10,8	До 10

Нижний предел взрываемости аммиачно-воздушной смеси в области давлений от 1 до 20 ат не изменяется и соответствует концентрации аммиака 15%.

Исследованиями Е. М. Абергауза, Н. В. Токарева и Н. И. Некрасова установлена зависимость воспламеняемости аммиака от давления (табл. 12).

Границы воспламеняемости аммиачно-воздушной смеси по недавно опубликованным данным В. Баклея и Г. Хьюза приведены на рис. II-8.

Таблица 12. Минимальное давление воспламенения аммиака в объеме

Температура, °С	Содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси, объемн. %										
	8	10	12	14	16	18	22	26	28	30	32
	Давление воспламенения, мм рт. ст.										
20	—	—	—	—	700	500	430	700	—	—	—
250	—	—	—	570	460	270	300	470	570	—	—
350	—	—	590	430	200	200	270	390	390	700	—
450	700	480	350	190	190	190	250	380	380	620	700

Области воспламенения и невоспламенения аммиачно-воздушных смесей отделены друг от друга кривыми, полученными при различных избыточном давлении (от 1,05 до 8 ат) и температуре (от 23,8 до 160° С).

Температура воспламенения аммиака в воздухе составляет 660° С.

В присутствии катализатора возможность воспламенения аммиачно-кислородных смесей уменьшается. В этом случае интенсивный процесс идет на поверхности катализатора, поэтому воспламенение не распространяется по всему объему, и при избирательном направлении реакции в сторону образования окиси азота взрывоопасность исключается.

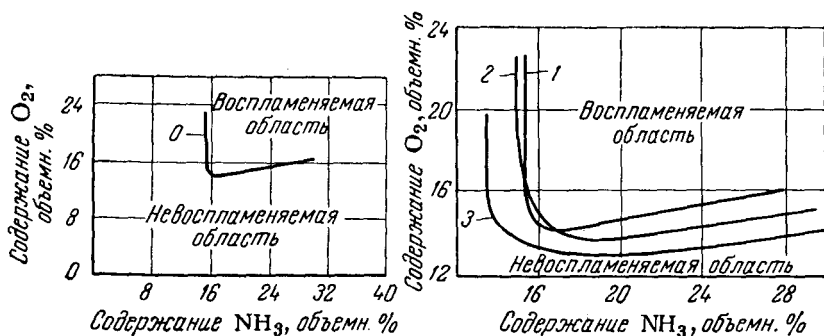


Рис. II-8. Области воспламенения аммиачно-воздушной смеси:

1 — температура смеси 23,8° С, давление 2 ат; 2 — $t = 23,8^\circ \text{С}$, $P = 8 \text{ ат}$; 3 — $t = 160^\circ \text{С}$, $P = 8 \text{ ат}$; 0 — $t = 23,8^\circ \text{С}$, $P = 1,05 \text{ кгс/см}^2$.

Таким образом, для создания безопасных условий ведения процесса необходимо предусмотреть все меры, предотвращающие воспламенение аммиачно-кислородной смеси до поступления ее на катализатор.

Скорость распространения и сила взрыва аммиачно-кислородных смесей во много раз меньше, чем для других горючих смесей. Максимальное давление, развиваемое газами при взрыве аммиачно-воздушных смесей, составляет около 3,5 ат и достигается в течение 0,46 сек. Это относится к наиболее взрывоопасной концен-

трации аммиака в аммиачно-воздушной смеси, равной 22% и лежащей примерно в середине между нижним и верхним пределами взрывчатой концентрации аммиака. В сосуде большого объема ($12,5 \text{ м}^3$) максимальное давление при взрыве достигает 4,2 ат в течение 2,4—2,7 сек.

Скорость распространения взрыва в трубке диаметром 34 мм составляет: 0,3 м/сек при содержании 17% NH_3 в смеси, 0,5 м/сек при 22% NH_3 , 0,4 м/сек при 25% NH_3 .

Отсюда можно сделать следующий вывод: для устранения возможности воспламенения аммиачно-кислородной смеси с высоким содержанием аммиака надо создать такую скорость газа, которая была бы больше скорости распространения взрыва. Однако процесс окисления аммиака кислородом при большом содержании NH_3 в смеси на практике не был осуществлен из-за больших трудностей конструирования аппаратуры для такого процесса.

Примеси горючих газов, как правило, также способствуют увеличению силы и скорости взрыва. Так, в присутствии 2,2% водорода в аммиачно-воздушной смеси нижняя граница ее воспламенения снижается с 16,1 до 6,8% содержания аммиака в смеси.

Совершенно сухой газ (осушенный над пятиокисью фосфора) теряет способность к взрыву. При наличии большого количества водяных паров в смеси в свою очередь сужаются границы воспламенения аммиака.

Имеющиеся данные о воспламеняемости аммиачно-кислородных смесей позволяют определить меры предосторожности, необходимые как при пуске и остановке контактного отделения, так и при изменении режима работы аппаратов.

5. СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА

Кроме активности катализатора, соотношения кислорода и аммиака в смеси и температуры контактирования степень превращения аммиака в окись азота зависит также от скорости газового потока или от обратной величины — времени пребывания аммиачно-воздушной смеси в зоне катализатора (время конверсии).

Продолжительность реакции окисления аммиака составляет 10^{-4} — 10^{-5} сек. В течение этого времени температура конверсии аммиака повышается до 700—800° С, т. е. $dT/d\tau = 10^7$ — 10^8 град/сек.

Продолжительность соприкосновения газа с катализатором, или время контактирования, определяется по уравнению

$$\tau = \frac{V_{\text{св}}}{V_{\text{г}}}$$

где τ — время пребывания газа в зоне катализатора, сек;

$V_{\text{св}}$ — свободный объем катализатора, м^3 ;

$V_{\text{г}}$ — объемная скорость газа в условиях конверсии, $\text{м}^3/\text{сек}$.

Свободный объем катализатора (в m^3), применяемого в виде сеток, составляет:

$$V_{\text{св}} = \frac{fS \, dm}{100}$$

где f — коэффициент, определяющий отношение свободного объема сеток к их общему объему;

S — площадь сетки, m^2 ;

d — диаметр проволоки сеток, $см$;

m — число сеток в катализаторном слое.

Объемная скорость газа в условиях конверсии

$$V_r = \frac{v_0 T_k \cdot 760}{273 P_k}$$

где v_0 — объемная скорость газовой смеси при $0^\circ C$ и $760 \, мм \, рт. \, ст.$, $m^3/(m^3 \cdot сек)$;

T_k — температура конверсии, $^\circ K$;

P_k — давление газа при конверсии, $мм \, рт. \, ст.$

Подставляя в формулу времени контактирования значения $V_{\text{св}}$ и V_r , получим:

$$\tau = \frac{fS \, dm P_k \cdot 273}{100 v_0 \cdot 760 T_k}$$

Находим коэффициент f , определяющий отношение свободного объема сеток к их общему объему:

$$f = \frac{1 \cdot d - \frac{\pi d^2}{4} \cdot 2 \sqrt{n}}{d} = 1 - 1,57d \sqrt{n}$$

где $1 \cdot d$ — общий объем сеток, отнесенный к $1 \, см^2$ площади, $см^3$;

$\frac{\pi d^2}{4} \cdot 2 \sqrt{n}$ — объем проволоки сеток, отнесенный к той же площади, $см^3$;

n — число плетений на $1 \, см^2$ площади сеток.

При подсчете необходимо также учесть, что время соприкосновения газа с катализатором увеличивается вследствие изогнутости нитей в самой сетке. Удлинение нитей, вызванное их перегибами, составляет около 13% , поэтому при расчете вводится коэффициент $1,1$.

В окончательном виде время контактирования можно определить по уравнению

$$\tau = \frac{1,1 f S \, dm P_k \cdot 273}{100 v_0 \cdot 760 T_k} = \frac{1,1 (1 - 1,57d \sqrt{n}) S \, dm P_k \cdot 273}{100 v_0 \cdot 760 T_k}$$

При нескольких сетках с различным диаметром нитей и числом плетений уравнение для определения времени соприкосновения примет следующий вид:

$$\tau = \frac{1,1 S P_k \cdot 273 (f_1 d_1 + f_2 d_2 + f_3 d_3 + \dots)}{100 v_0 \cdot 760 T_k}$$

где $f_1, f_2, f_3 \dots$ — коэффициенты, характеризующие свободный объем сеток с различным числом плетений $n_1, n_2, n_3, \dots$;

$d_1, d_2, d_3 \dots$ — диаметры нитей отдельных сеток, см.

Во всех приведенных выше расчетах диаметр нитей относится только к новой сетке, но не к сетке, уже находившейся в эксплуатации.

Нахождение кинетического уравнения реакции представляет большие трудности. В отличие от гомогенных превращений, которые подчиняются кинетическим законам в соответствии с порядком реакции, гетерогенно-каталитические реакции являются гораздо более сложными вследствие многостадийности процесса. Каталитический процесс в гетерогенной системе состоит из следующих стадий:

1. Диффузия реагирующих веществ к поверхности катализатора.

2. Активированная адсорбция одного или нескольких компонентов реакции с промежуточным образованием переходных комплексов адсорбции.

3. Химическое взаимодействие активированно-адсорбированных молекул с одной или несколькими другими молекулами, находящимися в адсорбционном слое или газовом объеме. Это превращение требует определенной энергии активации и связано с возникновением некоторого переходного состояния, когда образуется одно или несколько промежуточных соединений.

4. Десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора.

5. Диффузия продуктов реакции в газовый объем.

Кинетику всех стадий процесса трудно изучать одновременно, но часто по стадии, определяющей скорость процесса, можно установить скорость суммарного процесса и, исходя из этого, вывести уравнение для расчета скорости процесса.

Если считать, что скорость окисления аммиака контролируется скоростью диффузии аммиака к поверхности катализатора, то в первом приближении и в пределах степени конверсии 95—99% скорость окисления аммиака при атмосферном давлении можно определить по уравнению первого порядка

$$-\frac{dp_{\text{NH}_3}}{d\tau} = kp_{\text{NH}_3}$$

или

$$\tau = \frac{1}{k} 2,3 \lg \frac{1}{1-\alpha}$$

где τ — время контактирования, сек;

k — константа скорости, сек⁻¹;

α — степень превращения аммиака в окись азота, мол. доли.

Значения константы скорости k в зависимости от температуры (по нашим данным) приведены ниже:

Температура, °С	700	750	800	850	900	950
Константа скорости $k \cdot 10^4$, сек ⁻¹	2,29	2,75	3,16	3,63	4,10	4,7

В области высоких степеней превращения аммиака в окись азота (95—98%) кинетика процесса под давлением, по данным В. И. Атрощенко, А. С. Савенкова и А. П. Засорина, описывается уравнением

$$\frac{dp_{\text{NO}}}{d\tau} = k \frac{p_{\text{NH}_3} - p_{\text{NH}_3, \text{ пред}}}{p_{\text{NO}}}$$

или в интегральной форме

$$k = \frac{1}{\tau} \left[\alpha_{\text{пред}} \ln \frac{\alpha_{\text{пред}}}{\alpha_{\text{пред}} - \alpha} - \alpha \right]$$

где k — константа скорости, сек^{-1} ;

$p_{\text{NH}_3, \text{ пред}}$ — предельное значение парциального давления аммиака, не превращающегося в окись азота, ат;

$\alpha_{\text{пред}}$ — предельное значение степени превращения аммиака в окись азота, доли единицы.

Значение константы скорости определяется уравнением:

$$k = Ae^{-\frac{8000}{RT}}$$

где

$$A = 9 \cdot 10^5 e^{-0,013P^2} - 3,5 \cdot 10^3 P + 7,8 \cdot 10^5$$

8000 — энергия активации, кал/моль ;

$R = 1,98 \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)}$;

P — давление, ат.

Значение предельной степени превращения NH_3 в окись азота ($\alpha_{\text{пред}}$, в %) для платиноидных сеток в интервале температур 850—1000° С и давлений 5—30 ат можно определить по уравнению:

$$\alpha_{\text{пред}} = 3,97^{0,46P-0,02}$$

Из приведенных уравнений следует, что в области высоких степеней превращения аммиака в окись азота скорость реакции тормозится продуктом реакции — окисью азота. С повышением давления процесс окисления должен проводиться при более повышенных температурах. Соотношение между давлением P (в ат) и количеством сеток m определяется по формуле:

$$m = 1,43 + 1,57P$$

При решении практических вопросов, связанных с процессом конверсии аммиака, пользуются эмпирическими зависимостями степени конверсии аммиака от времени катализа, от скорости газового потока или от напряженности катализатора.

Существует вполне определенное время катализа или (обратная ему величина) скорость прохождения газового потока через катализатор, при которых возможно максимальное превращение аммиака в окись азота.

При длительном контакте газа с катализатором (малая напряженность катализатора) окисление аммиака в окись азота сопровождается выделением большого количества элементарного азота, образующегося при взаимодействии полученной окиси азота с аммиаком. По мере сокращения времени контактирования количество окиси азота увеличивается, а количество азота уменьшается. Максимальный выход окиси азота достигается при оптимальном времени контактирования. Дальнейшее уменьшение времени контакта газовой смеси с катализатором снова приводит к снижению выхода окиси азота, обусловленному проскоком через катализатор аммиака, частично превращающегося в элементарный азот.

Подобная зависимость выхода окиси азота от скорости газа особенно резко проявляется при окислении аммиака на одной платиновой сетке. При окислении аммиака на трех платинородиевых сетках, более активных, чем платиновые, характер зависимости выхода окиси азота от скорости газа сохраняется, но выражен менее резко. При постоянном соотношении кислорода и аммиака и одинаковом общем давлении газа время контактирования практически не зависит от концентрации NH_3 в смеси в пределах 9—13% NH_3 .

На рис. II-9 приведена зависимость степени конверсии аммиака от времени конверсии. Производительность конвертора повышается пропорционально росту концентрации аммиака в смеси.

По нашим данным, время конверсии аммиака на платинородиевом катализаторе при 900°C может быть приблизительно выражено уравнением (при степени конверсии в пределах 90—98%):

$$\lg \tau = -0,107\alpha + 7,02 \cdot 10^{-6}\alpha^3 \quad (\text{II, 1})$$

где α — степень конверсии, %;

τ — время конверсии, сек.

Время диффузии аммиака к плоской поверхности приблизительно можно рассчитать по уравнению Эйнштейна:

$$\tau_d = \frac{z^2}{2D}$$

где z — расстояние между проволоками контактной сетки, см;

D — коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{сек}$.

При среднем расстоянии между проволоками сеток $z=0,010$ см и коэффициенте диффузии аммиака при 700°C $D=1$ $\text{см}^2/\text{сек}$ время диффузии аммиака к катализатору составит:

$$\tau_d = \frac{0,010^2}{2 \cdot 1} = 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ сек}$$

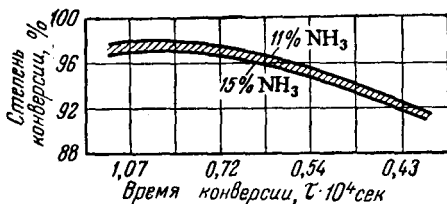


Рис. II-9. Зависимость степени конверсии аммиака от времени конверсии при постоянном отношении $\text{O}_2 : \text{NH}_3 = 2$ и при 900°C .

Это время, рассчитанное для плоского катализатора, можно принять приблизительно равным времени соприкосновения с сетчатым катализатором в процессе окисления аммиака.

При рассмотрении свойств катализаторов, состоящих из сплавов платины с другими металлами, необходимо иметь представление о следующих характеристиках катализатора:

1. Напряженность катализатора измеряется количеством аммиака (в кг), окисленного на 1 м^2 активной поверхности сеток за сутки.

В некоторых случаях (при повышенном давлении, когда активная поверхность значительно изменяется во времени) напряженность относят не к 1 м^2 активной поверхности, а к 1 г катализатора.

Иногда напряженность выражают не количеством окисленного аммиака, а соответствующим количеством азотной кислоты, вводя поправочный коэффициент 63/17, равный отношению молекулярных весов этих веществ.

2. Производительность конвертора, или его абсолютная выработка за сутки, измеряется количеством полученной HNO_3 (в т) или количеством окисленного NH_3 (в т).

3. Срок службы катализатора выражается количеством выработанной HNO_3 , отнесенным к 1 г первоначально загруженного катализатора, за время его работы от момента установки новых сеток в аппарат до момента сдачи их в лом на переплавку. Например, общая масса новых сеток, установленных в аппарате, равна 2000 г. Сетки после определенного периода эксплуатации пришли в негодность и сданы на переплавку. За этот период в аппарате было получено 3000 т HNO_3 .

Таким образом, с 1 г загруженного катализатора получено

$$\frac{3000 \cdot 1000}{2000} = 1500 \text{ кг } \text{HNO}_3$$

4. Время работы катализатора, или пробег, характеризуется продолжительностью фактической работы сеток (в ч) от момента загрузки новых сеток в контактный аппарат до момента сдачи их в лом на переплавку.

Скорость прохождения газа часто выражают объемом смеси (в л) при 1 ат , проходящей за 1 ч через 1 см^2 площади сеток. Однако с точки зрения кинетики гетерогенных реакций катализатора количество окисляемого аммиака более правильно относить к единице поверхности, так как скорость реакции в основном определяется активной поверхностью (пропорциональной геометрической поверхности), а не свободным объемом, по которому рассчитывается время конверсии. Так, применяя сетки с диаметром нити $0,045 \text{ мм}$ и числом плетений 3600 на 1 см^2 или сетки с диаметром нити $0,075 \text{ мм}$ и числом плетений 1024 на 1 см^2 , получают одинаковую поверхность катализатора, но время конверсии в первом случае почти в 2 раза меньше, чем во втором ($0,0045$ и $0,0075$). Практические испытания показали, что на единице площади обеих сеток можно окислить одинаковое количество аммиака. Вообще при любом методе расчета скорости реакции окисления аммиака необходимо одновременно указывать толщину нитей и число плетений сеток.

На рис. II-10 представлена зависимость выхода окиси азота в процессе окисления аммиака на трех платинородиевых сетках (при 900°С и постоянном соотношении $\text{O}_2 : \text{NH}_3 = 2$) от количества окисленного аммиака на единицу поверхности катализатора (по данным авторов).

Для практических выводов важны те участки кривых, которые выражают зависимость выхода окиси азота (начиная с максимального) от скорости газа в области больших скоростей газового потока. Оптимальной скоростью газового потока следует считать не ту, при которой достигается максимум превращения аммиака в окись азота, а несколько большую. Это вытекает из экономической целесообразности работы при большой производительности конвертора, т. е. при большой скорости газа, даже если оно и вызывает некоторое снижение выхода окиси азота. Оптимальной скоростью газа будет та, при которой издержки производства минимальны.

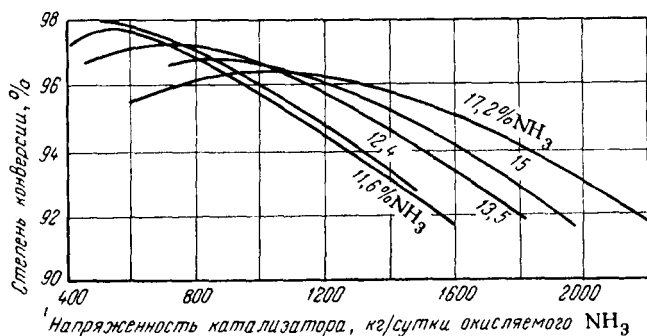


Рис. II-10. Зависимость степени конверсии аммиака от напряженности катализатора и содержания аммиака в газовой смеси при 900° С.

Оптимальная скорость газового потока зависит от температуры и активности катализатора. При окислении аммиака воздухом при атмосферном давлении и 800° С она определяется количеством аммиака, окисляемого на 1 м² активной поверхности, и составляет 600—800 кг/сутки.

В табл. 13 и 14 приведено количество аммиака, которое можно окислить при атмосферном давлении и давлении 8 ат на платинородиевых сетках (диаметр нитей 0,09 мм, число плетений 1024 на 1 см²).

По данным ГИАП, выход окиси азота (при $P=1$ ат) в зависимости от напряженности катализатора (Pt + 4% Pd + 3% Rh) при 750° С характеризуется следующими цифрами:

Напряженность катализатора, кг NH ₃ /(м ² · сутки)	380	700	1150	1370	1560
Выход окиси азота, %	98,8	98,7	97	94,5	90,0

Л. Е. Апельбаум и М. И. Темкин на основе экспериментального исследования вывели следующую зависимость количества прореагировавшего аммиака от скорости газовой смеси и геометрической характеристики платинородиевых сеток при 800—900° С:

$$\lg \frac{C_0}{C_1} = 0,951 \frac{Sm}{v_0 d} [0,45 + 0,288 (v_0 d)^{0,56}] \quad (\text{II},2)$$

Таблица 13. Зависимость степени конверсии от времени конверсии и напряженности катализатора

(при 8 ат и 900° С)

Время контакта т.104, сек	Напряженность катализатора, кг NH ₃ , окисленного в сутки		Степень конверсии, %
	на 1 г сеток	на 1 м ² поверхности сетки	
1,37	5,0	2600	97,0
1,25	5,5	2860	97,3
1,16	6,0	3120	97,3
1,09	6,5	3380	97,1
0,99	7,0	3640	97,0
0,93	7,5	3900	96,6
0,87	8,0	4160	96,0
0,82	8,5	4420	95,5
0,77	9,0	4680	95,0

Таблица 14. Зависимость степени конверсии от температуры и напряженности катализатора

(при атмосферном давлении)

Напряженность катализатора, кг NH ₃ , окисленного в сутки на 1 м ² поверхности сетки	Степень конверсии, %	
	при 650° С	при 850° С
300	96	—
400	—	98
500	95	—
600	94	97
800	—	96

где C_0 — концентрация аммиака в исходной смеси, объемн.%;
 C_1 — концентрация аммиака в смеси после прохождения сеток, объемн.%;
 S — поверхность нитей 1 см² сетки, см²;
 m — число сеток;
 v_0 — скорость движения аммиачно-воздушной смеси, приведенной к 0° С и 1 атм, выражена в литрах газа, проходящего за 1 ч через 1 см² сечения сеток;
 d — диаметр проволоки, см.

Относительное количество прореагировавшего аммиака (в % составит:

$$y = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \cdot 100 \quad (\text{II, 3})$$

Время конверсии не зависит от содержания аммиака в исходной смеси. Температура сеток, по данным указанных исследователей, мало сказывается на общем количестве реагирующего аммиака. Уравнение (II, 3) позволяет определить только общее количество прореагировавшего аммиака (в %), но не выход окиси азота, однако эти величины довольно близки друг к другу.

В табл. 15 приводятся расчетные данные для степени конверсии α и относительного количества прореагировавшего аммиака в зависимости от времени конверсии.

Уравнение (II, 2) позволяет определить предельное значение относительного количества прореагировавшего аммиака. Созданием благоприятных условий можно достичь степени конверсии α близкой к относительному количеству прореагировавшего аммиака y .

Таблица 15. Расчетные величины α и γ в зависимости от времени конверсии

Расчетные величины	Время конверсии $\tau \cdot 10^4$, сек							
	1,32	1,07	0,83	0,713	0,603	0,49	0,417	365
	Скорость газа v_0 , л/(ч·см ²)							
	100	127	164	189	226	278	326	382
α при 900° С по уравнению (II, 1)	98	97	93	95	94	93	92	91
γ при 900° С по уравнению (II, 3)	99,99	99,97	99,87	99,7	99,5	98,8	98,3	97,43

Исходя из принципиальной аналогии процессов массообмена и теплообмена, А. Уле для расчета напряженности катализатора предложил следующую формулу (для процесса в ламинарном потоке):

$$g_1 = \frac{D}{RTz}$$

где D — коэффициент диффузии аммиака в воздухе, м²/сек;
 R — газовая постоянная, м³·атм/(кмоль·град);
 T — температура катализатора, °К;
 z — средняя длина пути диффундирующей молекулы аммиака, м ($z = 0,166a$, здесь a — ширина ячейки платиновой сетки, м).

Предложенное А. Уле эмпирическое уравнение для расчета напряженности катализатора с учетом турбулентности газового потока, перпендикулярного плоскости катализатора, имеет следующий вид:

$$g_2 = \frac{0,924\lambda \text{ Re}^{0,33}}{PC_p d}$$

где λ — средняя теплопроводность газа, ккал/(м·сек·град);
 Re — критерий Рейнольдса;
 P — общее давление газа, ат;
 C_p — средняя теплоемкость газа, ккал/(кмоль·град);
 d — диаметр проволоки сетки, м.

Найденные по этим уравнениям значения g_1 оказываются завышенными, значения g_2 — несколько заниженными, величины g_1 больше g_2 примерно в 1,5 раза.

Скорость окисления аммиака на неплатиновых катализаторах во много раз меньше скорости его окисления на платиновых сетках. При 750° С напряженность железовисмутомарганцевого катализатора, содержащего 6% активаторов, при толщине слоя до 600 мм составляет 700 кг аммиака, окисляемого в сутки на 1 м² площади катализатора. На 1 м² кобальтоалюминиевого катализатора при толщине слоя 30 мм (11 кг или 30 л) можно окислять до

1,6 т/сутки аммиака. В этом случае при 700—800° С выход азота достигает 94%.

В условиях проведения конверсии аммиака при атмосферном давлении на двухступенчатом катализаторе выход окиси азота составляет 97% при напряженности 500—550 кг NH₃ на 1 м² активной поверхности в сутки и 95,5% при напряженности 600 кг/(м² × сутки). Напряженность рассчитывается на утроенное количество сеток. Толщина слоя железохромового катализатора составляет 65 мм; температура 800° С.

М. В. Поляков с сотр. установил, что в условиях контактного окисления аммиака превращение его в азот происходит не в результате разложения NH₃, а вследствие окисления. Аммиак, проходящий при большой скорости газового потока в пространство за каталитической сеткой, неизбежно теряется. Он может реагировать с окисью азота, давая элементарный азот, затем с двуокисью азота, образуя азотистокислый и азотнокислый аммоний, в свою очередь разлагающиеся при высокой температуре на азот и закись азота.

Константа равновесия реакции взаимодействия аммиака с окисью азота при 500° С очень мала:

$$K = \frac{p_{\text{NH}_3}^4 p_{\text{NO}}^6}{p_{\text{N}_2}^5 p_{\text{H}_2\text{O}}^6} = 10^{-123}$$

Равновесие смещено целиком в сторону образования элементарного азота. При 500° С равновесие этой реакции достигается за несколько секунд. Однако скорость ее, по данным Е. А. Михайловой, сильно тормозится кислородом, всегда присутствующим в избытке при окислении аммиака. Этим и объясняется сохранение высокого выхода окиси азота в процессе ее образования в зоне катализатора наряду с NO в газе присутствует аммиак. Часть проскочившего через катализатор аммиака может сохраняться вплоть до соприкосновения в последующей аппаратуре с конденсирующими парами воды и образующейся азотной кислотой.

6. ОКИСЛЕНИЕ АММИАКА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Применение повышенного давления при получении азотной кислоты методом контактного окисления аммиака было вызвано необходимостью увеличить скорости окисления окиси азота и образования азотной кислоты. В этом отношении преимущества высокого давления совершенно бесспорны. Стремлением к высокой производительности системы и компактности всей установки определялось и проведение всего процесса получения азотной кислоты под давлением, в том числе и стадии окисления аммиака.

Термодинамические расчеты показывают, что даже при высоких давлениях выход окиси азота близок к 100%. Однако первые исследования показали снижение степени конверсии при давлении 5—8 ат.

В дальнейшем в результате применения платинородиевых сеток и перехода на многослойные комплекты (16—18 сеток) при окислении аммиака под давлением 8 ат, предварительном подогреве

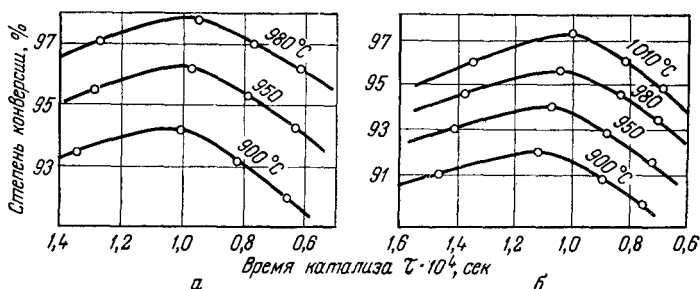


Рис. II-11. Зависимость степени конверсии NH_3 от времени катализа и температуры:

а — давление 10 ат на 20 сетках; б — давление 20 ат на 30 сетках.

газа до 300° С и температуре конверсии около 900° С удалось повысить выход окиси азота до 96%.

Производительность конвертора повышается пропорционально увеличению числа сеток и почти пропорционально возрастанию да-

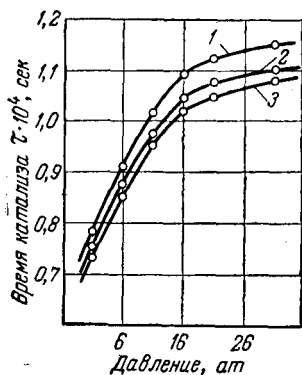


Рис. II-12. Зависимость времени катализа NH_3 от давления и температуры при максимальном выходе NO : 1 — при 900° С; 2 — при 950° С; 3 — при 980° С.

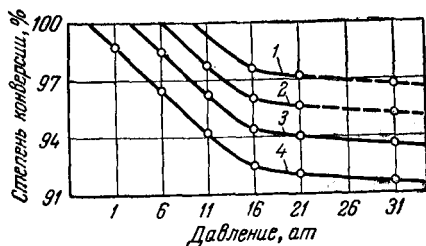


Рис. II-13. Зависимость степени конверсии NH_3 от давления и температуры при оптимальном времени катализа:

1 — при 1010° С; 2 — при 980° С; 3 — при 950° С; 4 — при 900° С.

вления газа. С ростом давления оптимальная температура конверсии превышает 900° С.

Выход окиси азота зависит не только от времени контактирования, но и от продолжительности пребывания газа в зоне высокой температуры, развиваемой раскаленными стенками конвертора.

Это вызывает необходимость увеличения числа сеток при окислении аммиака, что позволяет повысить нагрузку. Благодаря этому сокращается время пребывания газа в конверторе.

Данные исследований, проведенных нами совместно с А. С. Са-венковым и А. П. Засориным, приведены на рис. II-11—II-13.

Как видно из рисунков, переход к повышенному давлению при окислении аммиака вызывает необходимость увеличения количества сеток, повышения температуры и сопровождается некоторым возрастанием времени конверсии аммиака.

Отмечая положительное влияние повышенного давления на увеличение производительности аппарата и возможность упрощения контактного узла, работающего под давлением, следует указать на главный недостаток процесса окисления аммиака под давлением — большие потери катализатора (платины), обусловленные необходимостью вести такой процесс при высокой температуре.

В табл. 16 приведены показатели работы установок окисления аммиака, работающих при различном давлении:

Таблица 16. Показатели работы некоторых установок окисления аммиака

Фирмы	Давление конверсии аммиака, ат	Температура конверсии, °С	Степень конверсии, %	Безвозвратные потери платины, г/т HNO_3
«Кюльман» (Франция) . .	1	820	98	0,045
«Стамикарбон» (Голландия)	1	850	97	0,045
«Уде» (ФРГ)	1	850	97	0,055
«Гранд Паруас» (Франция)	3,5	880	96	0,10
«Пешине» (Франция) . . .	3,7	880	96	0,10
«Уде» (ФРГ)	4,0	880	96	0,145
	7,0	900—950	94	0,15—0,30

Как видно из приведенных данных, проведение процесса окисления аммиака при повышенном давлении вызывает необходимость одновременного увеличения температурного режима. Если при атмосферном давлении выход 97—98% окиси азота может быть достигнут при 820° С, то для получения выхода 96—97% окиси азота при 4 ат температура процесса должна быть повышена до 880—900° С; а для достижения выхода окиси азота 95—96% при 8 ат температуру следует увеличить до 900—950° С.

При проведении процесса окисления под давлением вместе с повышением температуры необходимо увеличить количество платиновых сеток до 12 шт. при 4—6 ат, 16—20 шт. при 8—9 ат и до 30 шт. при 12—15 ат.

Из-за высоких потерь платиноидного катализатора, возрастающих вследствие проведения процесса окисления аммиака при повышенном давлении и, следовательно, при высокой температуре и в котором понижекии степени конверсии, большинство современных систем получения азотной кислоты проектируется по комбиниро-

ванному способу, включающему процесс окисления аммиака при атмосферном или близком к атмосферному давлении.

В настоящее время имеются возможности для значительного снижения безвозвратных потерь платины, позволяющие устранить главное препятствие процессу окисления аммиака при повышенном давлении. В связи с общим стремлением создавать мощные агрегаты для получения азотной кислоты производительностью 1000—1500 т/сутки HNO_3 особенно важно проводить процесс абсорбции окислов азота при более высоком давлении (12—16—20 ат). При этом процесс окисления аммиака необходимо вести при давлении 4—8 ат.

7. ОТРАВЛЕНИЕ И РЕГЕНЕРАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРА. ОЧИСТКА ГАЗА

Для сохранения высокой активности катализатора большое значение имеет чистота применяемых аммиака и воздуха. Платиновый катализатор чрезвычайно чувствителен ко всем загрязняющим примесям, обычно присутствующим в воздухе и аммиаке.

Наиболее сильным ядом для платинового катализатора является фосфористый водород. Достаточно содержания его в газе в количестве 0,00002%, чтобы степень конверсии снизилась до 80%. Ядом для катализатора является также сероводород, присутствие которого в газе в количестве 1% снижает активность платины на несколько процентов. При меньшей концентрации сероводорода в газе активность катализатора может быть восстановлена в случае последующей работы на чистом газе.

Отравленные участки контактной сетки имеют вид темных пятен, отсутствие накала на этих частях сеток обусловлено тем, что здесь не происходит окисления аммиака.

Аммиак, выделенный из коксового газа, содержит ядовитые примеси и потому не применяется для окисления на платиновых катализаторах.

Синтетический аммиак может содержать различные примеси: железо в виде катализаторной пыли, увлеченной из колонн синтеза; масло, если аммиак сжимается поршневыми компрессорами; другие загрязнения, которые могут накапливаться в аммиаке при прохождении им аппаратов и трубопроводов на пути к конвертору.

Воздух может содержать примеси, присутствующие в атмосфере вблизи азотнокислотного завода. По исследованиям В. А. Клевке, воздух, поступивший в цех, содержал 0,65—1,3 мг/м³ SO_3 , до 1 мг/м³ N_2O_5 и 1,5—2,5 мг/м³ пыли. Жидкий аммиак (в пересчете на газообразный) содержал до 3 мг/м³ пыли. Распределение пылинок по размерам: до 2 мк — 66%, от 2 до 4 мк — 25% и выше 4 мк — 9%. При таком количестве примесей через конвертор в сутки пройдет пыли 3—10% от массы катализатора (в зависимости от давления в системе).

Анализ продуктов, осевших на платиnorodиевых сетках, проведенный М. М. Караваевым, В. А. Ярковской и др. после регенерации катализатора соляной кислотой и промывки его водой на Северодонецком химкомбинате, приведен в табл. 17.

Таблица 17. Состав примесей, оседающих на платиnorodиевых сетках

Соединения	Содержание примесей, мг/л	
	в соляной кислоте	в промывной воде
Железо в пересчете на Fe_2O_3 . . .	6,4—557,0	0,01—0,72
Алюминий в пересчете на Al_2O_3 . . .	0,8—46,0	0,2
Хром в пересчете на Cr_2O_3 . . .	0,36—5,0	Следы
Марганец в пересчете на MnO . . .	До 2,8	»
Никель в пересчете на NiO . . .	До 3,4	До 0,03
Сера в пересчете на SO_4 . . .	4,4—29,8	8—53,6
Кремний в пересчете на SiO_2 . . .	—	38,4
Кальций в пересчете на CaO . . .	—	63,3
Фосфор в пересчете на P_2O_5 . . .	До 7,3	До $2 \cdot 10^{-6}$

В целях применения чистого воздуха для контактного окисления аммиака в некоторых случаях целесообразно при строительстве предприятий предусматривать дальний воздухозабор из мест, где отсутствуют обычные заводские загрязнения: пыль железа, фосфатов, песка, глинозема, цемента, извести; газообразные вещества — ацетилен, сероводород, метан, сернистый газ, окислы азота, хлор, окись углерода и др. Воздухозаборные трубы рекомендуется строить высотой 100—150 м.

При очистке воздуха от пыли и примесей путем промывки его водой нужно учитывать, что промывная вода может содержать хлор, который не только отравляет катализатор, но и может накапливаться в абсорбционной системе. Для сухой очистки воздуха применяют фильтры, заполненные кольцами, смазанными висциновым маслом*. Для очистки воздуха и аммиака практикуют также фильтрацию их через сукно или вату, а в системах, работающих под давлением, — через асбестовое полотно или бумажный картон в сочетании с тканью. Скорость потока воздуха на таких фильтрах составляет 0,04—0,06 м/сек.

Воздух и аммиак необходимо не только очистить от пыли до поступления в цех, но и устранить возможность загрязнения их при прохождении через аппаратуру и газопроводы. Поэтому на заводах все коммуникации от начала системы до входа в конвертор строятся из нержавеющей стали, чтобы газ не загрязнялся мелкими ча-

* Висциновым маслом называется смесь 1 ч. глицерина, 8 ч. машинного масла и 1 ч. 10%-ного раствора NaOH.

стицами окислов железа. Кроме того, в настоящее время фильтры устанавливают непосредственно перед конвертором и даже перед катализаторными сетками. В последнем случае для окончательной очистки аммиачно-воздушной смеси в конверторе устанавливают пористые керамические (поролитовые) трубки, закрытые с одной стороны. Газовая смесь, проходя через поры этих трубок, освобождается от мельчайшей пыли. Характеристика материала поролитовых фильтров:

Диаметр, $\mu\text{к}$	
зерен	120—190
пор	45—160
Количество пор на 1 см^2	2000—5000
Пористость (свободный объем), %	
от общего	50
Предел прочности при сжатии, кгс/см^2	100—150
Температуроустойчивость, $^{\circ}\text{C}$	До 500

Через 1 см^2 поверхности поролитовых трубок при сопротивлении 10 мм вод. ст. проходит 8,5—20 л/ч воздуха, степень очистки составляет от 50 до 90% в зависимости от качества трубок и загрязненного воздуха.

Фильтры для очистки аммиачно-воздушной смеси устанавливают с таким расчетом, чтобы на 1 т аммиака, окисляемого в сутки, приходилось 12,5 м^2 фильтрующей поверхности.

В современных азотнокислотных системах предусматривается трехступенчатая очистка. В первой ступени воздух промывается водой в абсорбере с тарелками провального типа; здесь происходит очистка воздуха от пыли и некоторой части газообразных примесей, растворимых в воде. Во второй ступени воздух фильтруется через грубое шерстяное сукно в матерчатых фильтрах. По данным ГИАП, допускаемая нагрузка на 1 м^2 фильтрующей поверхности составляет до 80 $\text{м}^3/\text{ч}$ воздуха. В последней ступени (в картонных фильтрах) очистке подвергается аммиачно-воздушная смесь. При нагрузке до 80 $\text{м}^3/\text{ч}$ на 1 м^2 фильтрующей поверхности картона марки ФМП-1 сопротивление в начальный период составляет 5—10 мм вод. ст. Срок службы фильтра от 3 до 12 месяцев. Картонные фильтры применяются для очистки газов при температуре не выше 100 $^{\circ}\text{C}$.

На рис. II-14 представлен комбинированный аппарат для очистки воздуха от газообразных примесей и механических загрязнений. Верхняя часть аппарата представляет собой скруббер с насадкой, состоящей из трех ситчатых тарелок, орошаемых водой. Проходя через тарелки, воздух освобождается от растворимых в воде газов; высокая степень очистки воздуха достигается благодаря пенному режиму работы тарелок. Верхняя (четвертая) тарелка снабжена насадкой из колец Рашига и служит для улавливания брызг, уносимых воздухом. В нижней части аппарата расположены ячейки матерчатого фильтра, в которых улавливаются оставшиеся в очищаемом воздухе твердые частицы загрязнений.

Чтобы предотвратить попадание масла в конвертор в системах работающих под давлением, воздух сжимают в турбокомпрессорах, а не в компрессорах поршневого типа.

Для получения чистого аммиака на наших заводах строятся испарительные станции и узлы дистилляции жидкого аммиака. При

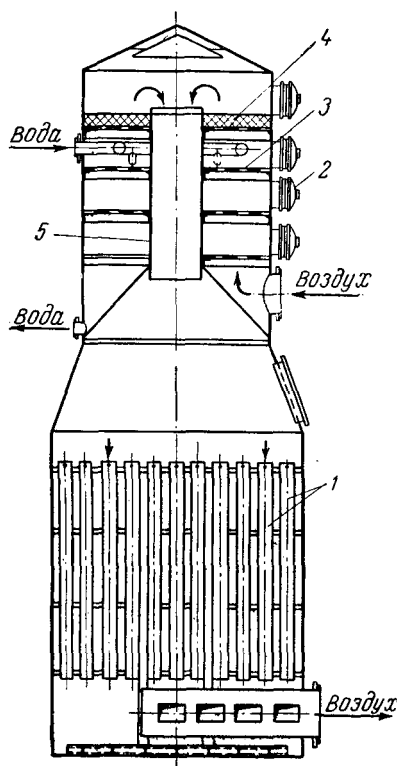


Рис. II-14. Комбинированный аппарат для очистки воздуха:

1 — матчатый фильтр; 2 — лаз; 3 — ситчатая тарелка; 4 — керамические кольца; 5 — труба для воздуха.

этом полученный газообразный аммиак очищается от катализаторной пыли, масла и влаги.

Следует подчеркнуть, что наличие отравляющих веществ в аммиачно-воздушной смеси приводит к необходимости вести контактный процесс окисления аммиака при более повышенных температурах.

Тщательная предварительная очистка газа способствует увеличению продолжительности работы платиновых сеток и сокращению числа циклов регенерации катализатора. Как показывает опыт отечественных заводов, путем хорошей очистки газа можно повысить выход окиси азота на 2—4%.

Однако в процессе работы катализатор постепенно отравляется, и выход окиси азота снижается. Для удаления отравляющих примесей и загрязнений сетки периодически регенерируют. При длительной работе сетки приобретают иногда красно-бурый оттенок, что свидетельствует о накоплении на них окиси железа. В системах, работающих при повышенном давлении, сетки регенерируют через каждые 15—20 дней; в системах, работающих при атмосферном давлении, через 8—10 месяцев. При тщательной очистке

газа сетки регенерируют один раз в год. За это время степень конверсии может снизиться примерно на 2—3%.

Сетки регенерируют путем обработки их 10—15%-ным раствором соляной кислоты в фарфоровых чашках, которые вместе с кислотой и погруженными в них сетками нагревают до 60—70° С. Регенерация продолжается 1—2 ч. Затем сетки промывают дистиллированной водой до исчезновения следов хлора в промывных водах, сушат и прокаливают в водородном пламени. После регенерации активность сеток повышается и почти достигает первоначальной величины.

Для регенерации сильно загрязненных железом сеток рекомендуется обрабатывать их сначала 30—25%-ным раствором азотной кислоты, а затем 12—16%-ным раствором соляной кислоты. Потери платины при регенерации сеток незначительны; они не превышают 1—2% потерь, наблюдаемых в процессе эксплуатации сеток в период от одной регенерации до следующей. Одновременно с регенерацией прогоревшие сегки ремонтируют, а изношенные заменяют новыми.

Имеются предложения о регенерации платиновых сеток методом обработки ультразвуком с частотой 10—1000 кгц в токе воздуха или в водном растворе, содержащем поверхностно-активные вещества.

В. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КИСЛОРОДА ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА

При окислении аммиачно-воздушной смеси, содержащей более 9,5% NH_3 , все же не удастся повысить концентрацию нитрозных газов в поглотительной системе вследствие того, что для обеспечения кислородом реакций окисления окиси азота и образования азотной кислоты необходим ввод дополнительного воздуха. Независимо от содержания аммиака в смеси концентрация окислов азота при их поглощении будет такой же, как при окислении смеси, содержащей 9,5% аммиака. Это определяется содержанием кислорода в воздухе.

Получение нитрозных газов, в которых концентрация NO превышает 9,5%, возможно только путем добавления к аммиачно-воздушной смеси эквивалентного количества кислорода.

В результате исследований, проведенных авторами, установлено, что оптимальное соотношение $\text{O}_2 : \text{NH}_3$ равно примерно 1,7—1,65 при использовании аммиачно-воздушной смеси, обогащенной кислородом и содержащей более 9,5% аммиака (до 15%). При таком соотношении еще не происходит резкого понижения степени конверсии. С увеличением количества аммиака степень конверсии понижается незначительно. Так, в оптимальных условиях при содержании 11,6% аммиака степень конверсии составляла 97,5%, при содержании 13,5% аммиака — 97%. В случае применения аммиачно-кислородно-воздушной смеси, содержащей 12% аммиака, увеличение соотношения $\text{O}_2 : \text{NH}_3$ от 1,7 до 2 позволяет повысить выход окиси азота на 1—2%.

В табл. 18 приведены время конверсии τ , напряженность H поверхности сеток (в кг/м² аммиака, окисляемого в сутки) и степень конверсии α (в %).

При использовании для окисления аммиака воздуха, обогащенного кислородом, логично поставить вопрос о достижении оптимальной температуры конверсии за счет тепла реакции (без предварительного подогрева воздуха).

Взрывоопасность смеси, содержащей 13% аммиака и 26% кислорода, не выше, чем при применении смеси, содержащей 11%

Таблица 18. Время и степень конверсии аммиачно-кислородо-воздушной смеси при $O : NH_3 = 2$

(три платинородиевые сетки при $900^\circ C$)

$\tau \cdot 10^4, \text{сек}$	11,6% NH_3		12,4% NH_3		13,5% NH_3		15,0% NH_3	
	H	α	H	α	H	α	H	α
1,43	406	97,0	438	98	470	96,2	—	—
1,02	542	97,9	603	97,4	660	96,7	736	96,5
0,83	704	96,7	745	97,2	816	97,3	910	96,6
0,68	852	96,1	903	96,0	990	96,5	1165	96,3
0,57	1015	95,6	1070	96,3	1170	95,8	1315	95,5
0,51	1135	95,2	1196	94,3	1317	95,0	1470	94,7
0,47	1245	93,6	1325	93,5	1443	94,3	1612	93,9
0,41	—	—	—	—	1650	92,8	—	—
0,39	1400	92,5	—	—	1730	92,9	1930	91,9

аммиака, так как в первом случае не производится подогрев смеси. Состав обеих смесей на 3—4% отличается от концентрации взрывоопасных смесей (см. стр. 53).

Поиски путей получения концентрированных окислов азота связаны с окислением аммиака чистым кислородом в присутствии большого количества паров воды или с разбавлением аммиачно-кислородных смесей циркулирующей окисью азота, что позволяет снизить содержание NH_3 до безопасной концентрации 12—13%.

Нами совместно с А. П. Засориным и М. А. Миниовичем разработан трубчатый контактный аппарат для окисления аммиака чистым кислородом. Внутри контактных трубок протекает реакция окисления аммиака; снаружи они охлаждаются воздухом. В таком аппарате тепло отводится непосредственно в ходе реакции. Это позволяет вести процесс конверсии в необходимом температурном режиме с получением концентрированных окислов азота.

В случае применения платиновых трубок диаметром 5,5 мм, при содержании аммиака в исходной смеси 30—35% и температуре катализа $900^\circ C$ зависимость времени катализа τ (в сек) от степени окисления аммиака α (в долях единицы) можно выразить в виде уравнения:

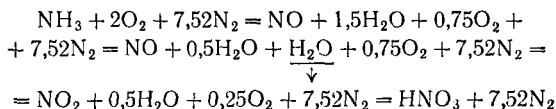
$$\tau = \frac{1}{130} 2,3 \lg \frac{1}{1 - \alpha}$$

По данным Р. Г. Орзуловой и А. П. Засорина, зависимость выхода азота α в конверторе с длиной трубки 28,2 см от напряженности катализатора H [в кг $NH_3/(м^2 \cdot \text{сутки})$], линейной скорости газа w (в м/сек) и времени контакта τ (в сек) при $900^\circ C$ приведены ниже:

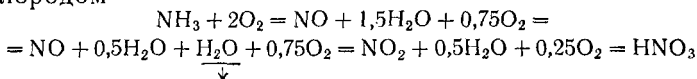
H	w	$\tau \cdot 10^2$	$\alpha, \%$
200	2,09	3,26	97,4
300	3,13	2,17	94,8
400	4,18	1,63	92,6

Изменение объемов газов, а также их концентрации при контактном окислении аммиака воздухом и кислородом и последующем образовании азотной кислоты видно из реакции окисления NH_3

воздухом



кислородом



При применении O_2 объем исходной аммиачно-кислородо-воздушной смеси на 1 т моногидрата кислоты составит 1136 м^3 и на выходе 80 м^3 вместо соответственно 4270 м^3 и 3450 м^3 в случае использования воздуха. Скорость окисления окиси азота — основной реакции, определяющей скорость образования азотной кислоты, увеличится примерно в 200 раз по сравнению с окислением нитрозного газа, полученного при окислении аммиака воздухом. Поэтому удельный абсорбционный объем на 1 т кислоты, получаемой в сутки, составит $0,1 \text{ м}^3$ вместо 36 м^3 при абсорбции обычных нитрозных газов при атмосферном давлении. Объем аппаратуры контактного узла уменьшится в 4 раза, абсорбционной колонны в 360 раз.

Резко уменьшатся также выбросы в атмосферу вредных газов. Из концентрированных нитрозных газов легче получить кислоту высокой концентрации.

Замена воздуха кислородом позволила бы упростить технологическую схему получения азотной кислоты и исключить из нее компрессоры, турбины, приводы, некоторые теплообменники и другие аппараты. Однако стоимость кислорода еще велика, поэтому способ пока не нашел применения.

9. ПОТЕРИ КАТАЛИЗАТОРА И МЕТОДЫ ИХ УМЕНЬШЕНИЯ

Основным признаком каталитического процесса является неизменность массы катализатора. Однако вследствие протекания реакционных процессов постепенно происходят физические изменения поверхности катализатора, приводящие к разрушению сначала верхнего слоя катализатора, а затем всей его массы. Этот процесс структурного изменения катализатора, идущий параллельно с увеличением его активной поверхности, в конечном итоге вызывает разрушение катализатора, частицы которого уносятся с газами.

Повышение температуры, благоприятно сказывающееся на увеличении скорости окисления аммиака, вместе с тем приводит к возращанию потерь платины. В области пониженных температур

повышение активности катализатора происходит параллельно степени его разрушения, при высоких температурах разрушение катализатора значительно опережает рост его активности.

На рис. 11-15 приведены данные, характеризующие средние потери платины в зависимости от температуры конверсии.

При высокой температуре потери платинопалладиевого катализатора на 10% больше, чем платинового. Сетки из сплава платины

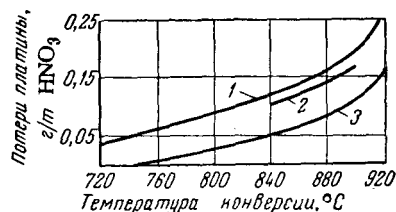


Рис. 11-15. Зависимость потерь платины новых контактных сеток от температуры (диаметр нитей сеток 0,075 мм, число плетений 1024 на 1 см²):

1 — платиновые сетки; 2 — платинородиевые сетки (20% Rh); 3 — платинородиевые сетки (10% Rh).

и родия или платины и иридия устойчивее сеток из чистой платины, особенно в области высоких температур. Этим и объясняется их широкое применение в заводской практике.

Приведенные выше потери платины являются средними за определенный срок работы сеток. Вполне понятно, что с увеличением длительности работы сеток степень их разрушения также повышается. Потери платины в зависимости от продолжительности эксплуатации сеток характеризуются кривыми, аналогичными кривым зависимости потерь Pt от температуры. К концу пробега катализатора потери в 2—3 раза больше, чем в начальный период его работы. Первые по ходу газа сетки разрушаются значительно сильнее, чем последующие.

В табл. 19 приведены экспериментальные данные авторов о распределении потерь платинородиевых сеток (7% Rh).

Эти данные характерны для следующих условий:

Температура контакта, °C	880—900
Концентрация аммиака в смеси, %	10—11,5
Начальная масса сеток, г	193—210
Толщина нитей сетки, мм	0,09
Рабочее давление в конверторе, ат	8

Как видно из табл. 19, потери катализатора значительно возрастают в процессе его эксплуатации, причем потери первых сеток в 2—3 раза больше, чем потери последних по ходу газа сеток. Меньшие потери верхней сетки, по-видимому, связаны с меньшим нагреванием ее по сравнению с последующими сетками, а также накоплением на поверхности первой сетки примесей, приносимых в конвертор газовой смесью.

Исследования потерь, проведенные с комплектом из трех сеток, показывают, что потери примерно соответствуют степени конверсии на каждой сетке. Отсюда можно сделать вывод: перерождение поверхности непосредственно связано с процессом окисления аммиака. Поэтому потери являются функцией температуры и количества окисляемого на катализаторе аммиака.

Таблица 19. Потери платинородиевых сеток (7% Rh)

Номер сеток по ходу газа	Потери, г		
	за 5 суток	за 15 суток	за 21 сутки
1	5,56	11,5	21,15
2	7,62	16,57	25,67
3	4,55	14,63	24,55
4	4,59	15,79	24,79
5	4,05	15,65	23,05
6	4,76	14,76	21,76
7	3,23	13,23	19,46
8	3,32	14,72	19,92
9	2,11	11,27	16,82
10	2,65	11,3	15,32
11	2,8	10,8	14,8
12	2,8	9,8	14,8
13	2,43	8,73	10,43
14	1,42	—	—
15	1,24	—	—
Общие потери, г	53,46	176,45	269,8
Получено HNO_3 , т	192	588	890
Общие потери, г на 1 т HNO_3	0,28	0,30	0,302

Высокие потери катализатора при окислении аммиака под давлением объясняются главным образом более высокой температурой, чем в процессе при атмосферном давлении. Потери платины зависят также от вибрации контактных сеток под действием газового потока. При движении газа сверху вниз сетки располагаются на опорах (колосниках или решетках). В данном случае газовый поток и сила тяжести сеток действуют в одном направлении, благодаря этому сетки почти не подвергаются колебаниям и меньше разрушаются, чем при движении газа снизу вверх.

При движении газового потока снизу вверх потери платины вследствие деформации сеток возрастают с увеличением диаметра аппарата и составляют на 1 т азотной кислоты 26 мг при диаметре сеток 1,6 м и 38 мг при диаметре сеток 2,15 м (по данным В. Ауэрбаха).

На увеличении потерь катализатора сказывается, вероятно, и температура подогрева аммиачно-воздушной смеси. При слабом подогреве газовой смеси катализатор разрушается в меньшей степени, чем при более сильном подогреве (при одинаковой температуре конверсии). Разогревается же катализатор быстрее при большем подогреве аммиачно-воздушной смеси.

По мере протекания реакции окисления аммиака поверхность платины перерождается, платина становится хрупкой и легко разрушается. Потери платины вследствие возгонки ничтожны, так как давление ее паров в условиях конверсии очень мало; при 900°С

оно равно $8 \cdot 10^{-17}$ атм.

$$\lg P = 6,0 - \frac{25\,800}{T}$$

По исследованиям Н. А. Фигуровского, уже на вторые сутки работы диаметр нитей платинородиевых сеток вследствие образования на их поверхности наростов увеличивается с 90 до 113 мк. Примененный им для исследования степени дисперсности платины седиментометрический метод анализа позволил обнаружить частицы платины размером от 2 мк (табл. 20).

Таблица 20. Распределение частиц платиновой пыли по размерам

Место извлечения	Содержание платины в шламе, %	Радиус частиц платины, мк						
		1-2	2-3	3-5	5-7	7-10	10-15	15-25
		Распределение частиц, %						
Катализаторные сетки	100	—	20,7	19,5	15,8	12,7	12,4	19,0
Конвертор	82,1	51	15,7	19,9	8,2	4,2	—	—
Теплообменник	85,3	28,7	10,35	18,75	12,2	15,7	14,6	—
Конденсатор	15,0	20,8	8,1	13,9	13,5	13,7	24,2	—
Поглотительная колонна	2,8	14,25	16,2	12,45	6,7	10,7	39,6	—

Н. А. Фигуровский установил также, что часть платины остается в азотной кислоте в коллоидном состоянии. Количество такой платины составляет около 0,1 г/т HNO_3 для систем, работающих под давлением.

Распределение потерь платины в системе, работающей под давлением, исследовали М. Р. Хайкин и А. Ф. Волков. По их данным, общие потери, составившие 0,392 г на 1 т HNO_3 , распределяются следующим образом (в %):

Оседание платины из нитрозных газов		
в конверторе		9,4
в теплообменнике		6,1
в газоходе к холодильнику		0,3
Оседание платины из кислоты		
в конденсаторе		12,2
в поглотительной колонне		4,8
Унос платины		
с продукционной кислотой		45,0
с отходящими газами		22,2

Для уменьшения безвозвратных потерь платины и ее сплавов в системах, работающих под давлением, производится сбор шлама и пыли, накапливающихся на стенках конверторов, в коллекторах газа и паровых котлах. Это позволяет снизить потери на 30—35% от первичных потерь. В результате установки после котлов-утилизаторов фильтров, заполненных стеклянной ватой, которую меняют

каждые 6 месяцев, можно уловить еще 10—15% платины. Потери могут быть уменьшены также при установке фильтров, заполненных стекловатой, после холодильников-конденсаторов.

Таким образом, если первичные потери платины в системах, работающих под давлением 6—8 ат и при температуре 880—900° С, примерно равны 0,32—0,3 г/т HNO_3 , то безвозвратные потери составляют 0,16—0,18 г/т кислоты.

Несмотря на принимаемые меры по улавливанию пыли платинового катализатора, безвозвратные потери платиноидов в комбинированных системах и системах, работающих при атмосферном давлении, составляют 0,06—0,042 г/т кислоты, а в системах, работающих под давлением 7—9 ат, примерно 0,16—0,18 г/т кислоты. Общие безвозвратные потери платины на всех азотнокислотных заводах мира достигают 2500 кг/год.

Применение двухступенчатого катализатора — одна платиновая сетка и слой неплатинового катализатора — позволяет уменьшить единовременные вложения платины в 3 раза. Однако этот метод катализа сопровождается снижением выхода окиси азота примерно на 0,5%.

Основные мероприятия, осуществляемые в практических условиях для уменьшения потерь платинового катализатора, сводятся к следующим: уменьшение температуры окисления аммиака, устранение вибрации сеток, направление газового потока в контактном аппарате сверху вниз и расположение сеток на колосниках, увеличение размера конверторов, своевременная замена изношенных платиноидных сеток, применение двухступенчатого катализатора и использование неплатинового катализатора.

Чтобы значительно уменьшить потери платиновых катализаторов, необходимо улавливать платину непосредственно в конвертере, не допуская ее рассеивания по всей системе. В частности, предложено улавливать платину с помощью колец, покрытых золотом или серебром и помещенных сразу после катализаторных сеток. В этом случае потери могут быть уменьшены на 80—70%; однако способ связан с большими расходами золота и серебра и не получил промышленного применения. В настоящее время широко проводятся испытания таких материалов, как мрамор, окись кальция, доломит и др., обладающих способностью задерживать мелкую пыль платины в количестве до 60—90%.

Одна из фирм ГДР предложила улавливать платину зернистым слоем огнеупорной окиси кальция (предпочтительно CaO , приготовленной из мрамора), расположенным под контактными сетками. Размер частиц окиси кальция 3—5 мм; высота слоя 100 мм; оптимальная температура 750—850° С. При смене сеток через 1,5 года отработанную CaO гасят водой, растворяют в 45%-ной HNO_3 и отфильтровывают уловленную платину. Степень улавливания катализатора, гарантируемая фирмой, до 80%.

Нами совместно с А. П. Засориным и Е. Г. Седашевой для улавливания платины была испытана специально приготовленная

пористая окись кальция. Показано, что степень улавливания платины увеличивается с повышением температуры нитрозного газа. Так, в лабораторных условиях при 250° С она составляла 24—26%, при 400° С уже 42—44%, при 600° С — 76—81%. Следовательно, фильтр с поглотительной массой необходимо располагать в непосредственной близости от катализаторных сеток.

Для обеспечения эффективности поглотительной массы требуется высокая очистка фильтруемого газа от посторонних примесей пыли.

Изучение поверхности поглотительных таблеток под микроскопом показало, что улавливаемые частицы платины расположены на поверхности и слабо проникают в глубину таблеток. Наблюдается образование соединений CaOPtO и CaOPtO_2 .

Уменьшение потерь платины в системах, работающих под давлением, позволяет устранить основной недостаток этих систем, что делает их более перспективными. При успешном разрешении проблемы снижения потерь платины окажется возможным повысить температуру контактного окисления аммиака, что позволит увеличить выходы окиси азота, скорость реакции и уменьшить отравление катализатора.

Основные направления работ по уменьшению разрушения катализатора и снижению потерь платины сводятся к изысканию стойких и активных сплавов платины, а также дешевых катализаторов конверсии и разработке способов извлечения платины, которая уносится газами и кислотой.

Для уменьшения потерь платины особенно важно определить допустимую продолжительность работы катализаторных сеток. Известно, что с увеличением продолжительности их работы наблюдается разрыхление поверхности катализатора и наряду с возрастанием активности сеток увеличение потерь платины. К концу работы сеток потери металла возрастают в несколько раз по сравнению с первоначальными. Поэтому, когда потери платины сильно возрастают, необходимо сменить сетки и отправить изношенные сетки на переплавку.

Исходя из практических данных, Ф. Я. Сигал делает вывод, что максимальная продолжительность работы платинородиевых сеток должна определяться количеством окисленного на них аммиака. Так, при 800—850° С срок службы трехслойной сетки ограничивается получением 1500—1600 кг HNO_3 на 1 г сеток, а при 900—920° С и давлении 8 ат продолжительность работы многослойных сеток составит 1300—1400 кг HNO_3 на 1 г сеток.

Продолжительность работы сеток при 800—850° С, атмосферном давлении и напряженности катализатора 5 кг HNO_3 на 1 г сеток составит $1500 : 5 = 300$ суток, а при 900—920° С, давлении 8 ат и напряженности катализатора 20 кг HNO_3 на 1 г сеток будет равна $1400 : 20 = 70$ суток. За это время сетки теряют уже до 25—35% первоначальной массы, прочность их сильно уменьшается, а потери быстро возрастают.

Возможный срок службы сеток следует определять по степени их изношенности, ограничивая потери 15—20% первоначальной массы сеток. Таким образом, общее время работы сеток определяется потерями катализатора и его напряженностью: чем меньше потери катализатора, тем больше срок его службы.

Замену изношенных сеток комплекта производят после того, как каждая сетка отработает установленный срок. Чаще всего вначале удаляют первые по ходу газа сетки, а новые ставят последними по ходу газа. Этот порядок замены сеток не совсем правилен в смысле полного использования активности катализатора. Пока последняя сетка большого комплекта, принимавшая малое участие в окислении аммиака, передвинется на место первых сеток по ходу газа, на которых окисляется большая часть аммиака, эта последняя сетка уже будет частично отравлена примесями, содержащимися в газе.

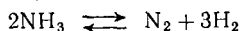
При уменьшении диаметра нитей продолжительность работы сеток снижается.

10. ПОБОЧНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИ ОКИСЛЕНИИ АММИАКА И СПОСОБЫ ИХ ПОДАВЛЕНИЯ

Повышенный расход аммиака в контактном производстве азотной кислоты может быть вызван разложением аммиака до поступления его на платиновые сетки или окислением его до N_2 , или же распадом окиси азота и взаимодействием ее с аммиаком после катализатора. Все эти реакции протекают с образованием элементарного азота.

При высокой температуре и достаточно длительном времени катализа разложение аммиака и окиси азота может протекать вплоть до достижения равновесных концентраций, ничтожно малых при атмосферном давлении.

Так, для реакции

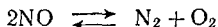


равновесная концентрация аммиака составляет:

Температура, °C	1000	800	600	400	200
Концентрация NH_3 , %	0,0044	0,0117	0,049	0,44	15,3

В присутствии O_2 водород образует воду.

Для реакции



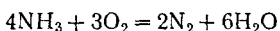
равновесная концентрация окиси азота составляет:

Температура, °C	1000	900	725	500	325	100
Концентрация NO, %	0,04	0,0175	0,00303	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$

Разложение этих газов особенно усиливается с повышением температуры в присутствии веществ, каталитически ускоряющих диссоциацию аммиака и окиси азота. Это наблюдается при

прохождении газов через трубопроводы и аппараты, стенки которых имеют высокую температуру, а также при прохождении газов вдоль стенок контактного аппарата. Слишком малые скорости потока газовой смеси могут способствовать сгоранию аммиака перед катализатором.

Время разложения аммиака на платиновой сетке примерно соответствует времени окисления его до окиси азота. Если при окислении аммиака не образуется большого количества элементарного азота, значит на поверхности катализатора (платины) при избытке кислорода в газовой фазе имеется окисная пленка. Разложение аммиака на стальных стенках протекает быстрее, чем на платине. Преждевременное разложение или окисление аммиака связано главным образом с образованием элементарного азота по суммарной реакции:



Отсюда вытекает необходимость изготовления конвертора, теплообменника и трубопроводов из материалов, которые не являются специфическими катализаторами диссоциации или окисления аммиака. К ним относятся алюминий, никель, кварц и отчасти хромоникелевые сплавы.

Разложение окиси азота при температурах катализа и при дальнейшем движении газа практически не происходит. В случае большой скорости газа и непродолжительном пребывании его в зоне катализатора может произойти проскок аммиака через сетки. Взаимодействуя частично с окисью азота, этот аммиак образует элементарный азот и воду.

При малой скорости прохождения газов через катализатор возможен процесс обратного движения образовавшейся окиси азота, вследствие чего выход NO будет снижаться. Это обстоятельство необходимо учитывать при определении направления газового потока в конверторе — снизу вверх или сверху вниз. При малой скорости газа, низкой температуре контактирования, небольшом количестве сеток и направлении газа в аппарате сверху вниз обратное движение части молекул окиси азота может явиться следствием конвекционного тока. Поэтому в аппаратах с 2—3 сетками и низкой температурой конверсии газовый поток направляют снизу вверх. Скорость газа в конверторе; в зоне расположения сеток, должна быть не менее 0,3 м/сек.

При повышенной температуре конверсии (около 800° С) и, следовательно, при повышенной линейной скорости газа направление газового потока сверху вниз уже не приводит к снижению степени конверсии.

Преждевременное окисление аммиака до поступления его на катализаторные сетки ведет преимущественно к образованию элементарного азота, так как эта реакция протекает в условиях, не соответствующих образованию окиси азота (низкая температура, соприкосновение газа с металлической стенкой, способствующее

реакции образования элементарного азота). Шероховатые и подвергающиеся коррозии стенки аппаратов вызывают ускорение реакции преждевременного окисления аммиака. В практике отмечены случаи, когда температура отдельных частей конвертора (фильтрующие сетки перед конвертором, пробки в отверстиях для разогрева катализаторных сеток) значительно повышалась из-за того, что здесь происходило интенсивное преждевременное окисление аммиака. Остановить этот процесс можно только путем замены таких активированных частей аппаратов новыми.

Следует иметь в виду, что хромоникелевые стали, сильно прокаленные в струе аммиачно-воздушной смеси, быстро активируются, и на них с значительной скоростью происходит окисление аммиака до образования элементарного азота и частично окиси азота.

11. АППАРАТЫ КОНВЕРСИОННОГО ОТДЕЛЕНИЯ

Обычно в состав конверсионного отделения входят вентиляторы для подачи воздуха и аммиака или компрессоры для подачи воздуха и испарители аммиака (если процесс окисления аммиака проводится под давлением), фильтры и промыватели воздуха, подогреватели, смесители, конверторы, паровые котлы или теплообменники для подогрева выхлопных нитрозных газов, направляемых в газовую турбину.

Одним из условий достижения высокого выхода окиси азота является полная однородность состава аммиачно-воздушной смеси, поступающей на катализаторные сетки. Тщательное смешение газов имеет большое значение не только для достижения высокой степени конверсии, но и предотвращает опасность взрыва газа. Конструкция и объем смесителя должны быть выбраны такими, чтобы происходило хорошее перемешивание газа и исключался проскок аммиака на катализатор отдельными струями. В смесителях должно обеспечиваться улучшение диффузии газов посредством равномерного распределения аммиака по сечению газа, многократного изменения направления газового потока и устройства большого количества каналов для прохождения смеси.

В таких условиях за короткое время достигается тщательное перемешивание газовой смеси. Этому способствует также большая подвижность молекул аммиака. При 0°C скорость движения молекул кислорода равна 461 м/сек, азота — 493 м/сек, аммиака — 582 м/сек.

При подаче в смеситель горячего воздуха скорость смешения с ним аммиака увеличивается. Время пребывания аммиачно-воздушной смеси в смесителях новейших конструкций составляет 1—1,5 сек для установок, эксплуатируемых при атмосферном давлении, и 1—0,6 сек для установок, работающих при повышенном давлении.

Тепло горячих нитрозных газов, выходящих из конвертора обычно используют для подогрева воздуха или аммиачно-воздушной смеси и получения пара. Если аппарат работает без подогрева аммиачно-воздушной смеси, горячие нитрозные газы поступают сразу в паровой котел. В некоторых системах под давлением часть тепла используется также для подогрева выхлопных газов перед расширением их в газовой турбине.

В настоящее время большое значение приобретает использование тепла реакции окисления аммиака в системах, работающих под давлением, для получения электроэнергии, необходимой для сжа-

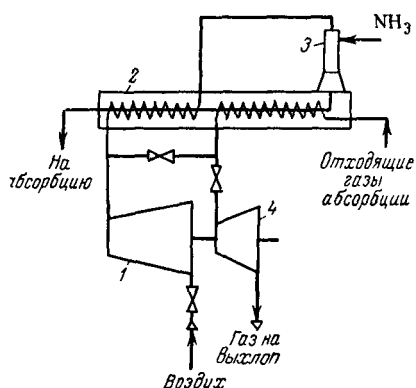


Рис. II-16. Схема конверсионного отделения, работающего при повышенном давлении:

1 — турбокомпрессор для сжатия воздуха; 2 — теплообменники; 3 — контактный аппарат; 4 — газовая турбина.

тия воздуха. В этих системах тепло горячих нитрозных газов, покидающих конвертор, расходуется на нагревание выхлопных газов после удаления из них окислов азота. К. п. д. использования энергии здесь будет выше, чем в случае применения ее для получения пара.

Газовые турбины располагаются на одном валу с турбокомпрессорами для сжатия воздуха. За счет использования тепла реакции расход энергии в системах, работающих под давлением, можно свести к нулю.

Одна из схем конверсионного узла, работающего под давлением, приведена на рис. II-16.

Воздух сжимается в турбокомпрессоре 1, подогревается допол-

нительно в одной секции теплообменника 2 и после смешения с подогретым и сжатым аммиаком подается в конвертор 3. Горячие нитрозные газы вначале поступают последовательно в две секции теплообменника 2, а затем в абсорбционный узел, состоящий из окислителей, холодильника и абсорбционной колонны, где поглощаются с образованием азотной кислоты. Выхлопные газы подогреваются в первой секции теплообменника 2 и отдают свою энергию в газовой турбине 4. Во второй секции теплообменника 2 подогревается воздух, идущий в конверсионное отделение окисления аммиака.

На рис. II-17 схематически изображен конвертор, работающий под давлением и рассчитанный на использование тепла реакции для получения пара высокого давления.

Таким образом, основные направления в усовершенствовании собственно процесса контактного окисления аммиака связаны с решением вопросов достижения высоких выходов окиси азота, повышения производительности конверторов, получения окислов азота

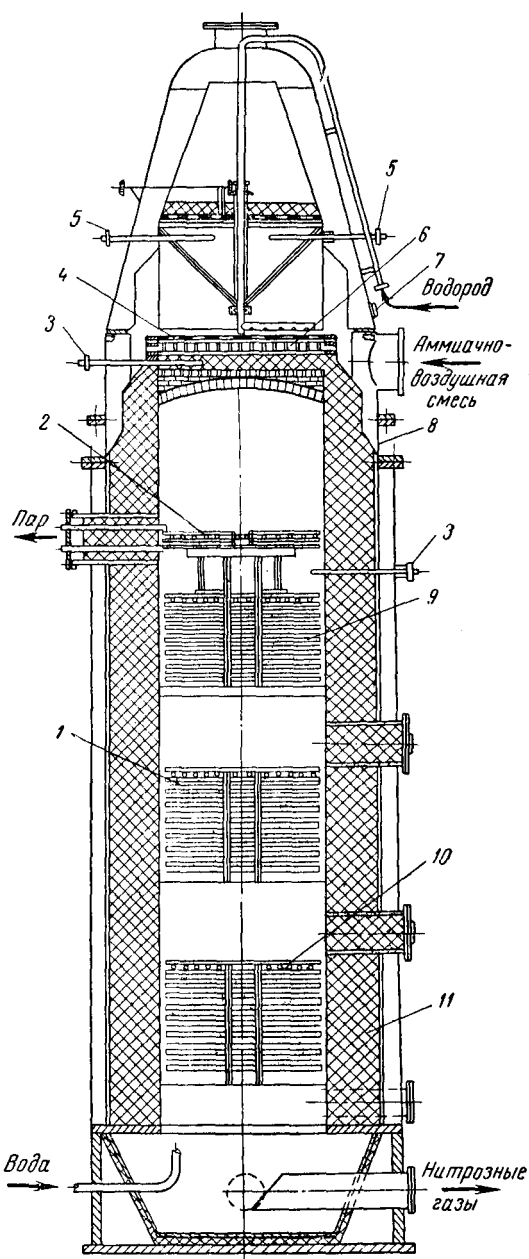


Рис. II-17. Контактный аппарат для окисления аммиака под давлением:

1, 9 — пакеты парового котла; 2 — пакет пароперегревателя; 3 — термopара; 4 — каталитические сетки; 5 — пробоотборники; 6 — колосниковая решетка; 7 — отверстие для розжига факела; 8 — корпус котла; 10 — пакет экономайзера; 11 — футеровка.

высокой концентрации, снижения потерь дорогостоящего платинового катализатора, уменьшения основных расходов и стоимости строительства азотнокислотных предприятий.

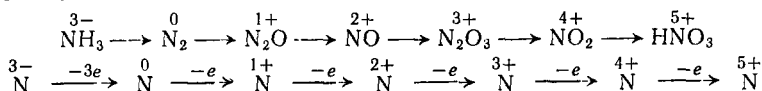
ЛИТЕРАТУРА

- Эпштейн Д. А., О механизме каталитического окисления аммиака, ДАН СССР, 74, № 6, 1101 (1950).
- Атрощенко В. И., Седашева Е. Г., Кинетика окисления аммиака воздухом, обогащенным кислородом, Журн. прикл. хим., 14, № 4—5, 500 (1941).
- Апельбаум Л. Е., Темкин М. И., Окисление аммиака на сетках из платины и платинородиевого сплава, Журн. физ. хим., 22, 179 (1948).
- Andrussow L., Теория процесса контактного окисления аммиака, Bull. Soc. chim. France, вып. 11—12, 981 (1951).
- Атрощенко В. И., Засорин А. П., К вопросу об оптимальном соотношении компонентов реакции при окислении аммиака, Труды Харьков. политехн. института, т. 4, вып. 2, 1954, стр. 115.
- Атрощенко В. И., Засорин А. П., О конструировании контактных аппаратов для окисления аммиака, Труды Харьков. политехн. института, т. 4, вып. 2, 1954, стр. 131.
- Wendlandt R., Новые данные по каталитическому окислению аммиака, Z. Elektrochem., 53, № 5, 307 (1949).
- Поляков М. В., Уризко В. И., Галенко Н. П., Исследование каталитического окисления аммиака, Журн. физ. хим., 25, № 12, 1460 (1951).
- Бергер И. И., Боресков Г. К., К вопросу об окислении аммиака, Хим. пром., № 1, 2 (1952).
- Эпштейн Д. А., Ткаченко Н. М., Низкотемпературный катализатор для окисления аммиака, Журн. прикл. хим., 11, № 5, 731 (1938).
- Атрощенко В. И., О применении электролитического кислорода для контактного окисления аммиака, Труды Харьков. политехн. института, вып. 4, 1944, стр. 17.
- Oele A. P., Некоторые вопросы технологии каталитического окисления аммиака на платиновой сетке. Chem. Eng. Sci., 8, № 1—2, 146 (1958).
- Атрощенко В. И., О получении азотной кислоты окислением аммиака под высоким давлением, Журн. прикл. хим., 19, № 10—11, 1214 (1946).
- Сороко С. Н., Попов В. И., Современная установка для получения разбавленной азотной кислоты, Труды ГИАП, Госхимиздат, вып. 9, 1959, стр. 349.
- Ададуров И. Е., Исследование некоторых сплавов платины как катализаторов, Журн. хим. пром., № 13, 917 (1937).
- Bretzspäiger, Скорость реакции окисления аммиака, Przem. Chem., 11, № 1, 13 (1955); в сб. «Химия и химическая технология», Издательство, 1956, стр. 28.
- Corina V., Усовершенствование технологического процесса производства азотной кислоты уточнением оптимальных условий окисления аммиака, Rev. chim., 7, № 2, 74 (1956).
- Атрощенко В. И., Об эффективности применения воздуха, обогащенного кислородом, в контактном производстве азотной кислоты, Журн. прикл. хим., 18, № 1—2, 81 (1945).
- Токарев Н. В., Некрасов Н. И., Зависимость прироста давления при взрыве от начальных условий, Журн. физ. хим., 14, № 4, 513 (1940).
- Атрощенко В. И., Караваев М. М., Засорин А. П., Махненко М. Т. и др., Повышение степени конверсии аммиака при контактном окислении кислородом воздуха под давлением, Укр. хим. журн., 32, № 6, 655 (1966).
- Атрощенко В. И., Засорин А. П., Мининвич М. А., О перспективах использования кислорода в производстве азотной кислоты, Хим. пром., № 10, 23 (1965).
- Михайлова Е. А., Кинетика реакции между аммиаком и окисью азота на поверхности платиновой нити, Журн. физ. хим., 13, № 5, 572 (1939).
- Каргин С. И., Метод подсчета затрат на платиновый катализатор, Вестник техн.-эконом. информации НИИТЭХИМ, № 6, 1960, стр. 10.

ОКИСЛЕНИЕ ОКСИДА АЗОТА

1. ОБРАЗОВАНИЕ ВЫСШИХ ОКСИДОВ АЗОТА

В продуктах контактного окисления аммиака (нитрозные газы) содержится преимущественно окись азота, из которой при дальнейшем окислении получают высшие окислы азота. Процесс окисления азота, начиная с реакции окисления аммиака, протекает с последовательным изменением валентности:



Таким образом, азот может отдать максимально 8 электронов.

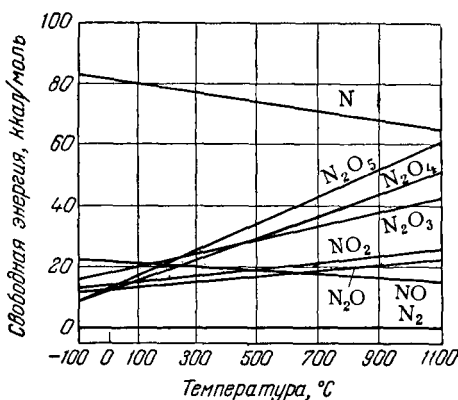


Рис. III-1. Термодинамическая устойчивость окислов азота.

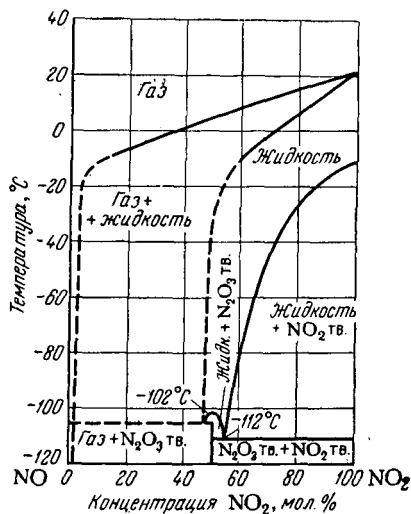
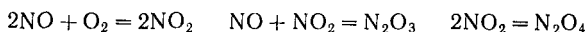


Рис. III-2. Диаграмма состояния системы NO — NO_2 при 1 атм.

О термодинамической устойчивости атомарного азота и его окислов можно судить по изменению свободной энергии (рис. III-1). В ряду термодинамической устойчивости окислы азота располагаются в такой последовательности:

При 0°C $\text{N}_2\text{O}_4 > \text{N}_2\text{O} > \text{N}_2\text{O}_5 > \text{NO}_2 > \text{N}_2\text{O}_3 > \text{NO}$
 При 900°C $\text{NO} > \text{N}_2\text{O} > \text{NO}_2 > \text{N}_2\text{O}_3 > \text{N}_2\text{O}_4 > \text{N}_2\text{O}_5$

Образование из окиси азота высших окислов протекает по уравнениям:



С понижением температуры равновесие всех этих реакций смещается вправо. При низких температурах и времени, достаточном для установления равновесия, а также при избытке кислорода можно ожидать превращения всех окислов азота в четырехокись N_2O_4 . Об условиях превращения одних окислов азота в другие и перехода их из газовой в жидкую и твердую фазы можно судить по диаграмме состояния системы $\text{NO}-\text{NO}_2$ при атмосферном давлении (рис. III-2).

В случае недостатка кислорода или при неустановившемся равновесии в нитрозных газах могут присутствовать одновременно все указанные выше окислы азота, т. е. NO , N_2O_3 , NO_2 и N_2O_4 . Пятиокись азота N_2O_5 при обычных условиях из этих окислов не образуется. Закись азота N_2O кислородом воздуха далее не окисляется.

2. СВОЙСТВА ОКИСИ АЗОТА

Окись азота представляет собой бесцветный газ, сжижающийся при атмосферном давлении и температуре $-151,4^\circ\text{C}$ в бесцветную жидкость. Критическая температура ее равна $-92,9^\circ\text{C}$, критическое давление $64,6 \text{ атм}$. Температура кристаллизации окиси азота $-163,7^\circ\text{C}$.

Давление пара над жидкой окисью азота можно вычислить по уравнению

$$\lg p = 9,562128 - \frac{776}{T} - 0,002364T + 2,125$$

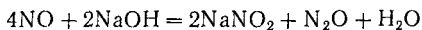
где T — температура, $^\circ\text{K}$;

p — давление пара, н/м^2 (или в мм рт. ст. без последнего члена уравнения 2,125).

Мольный объем газообразной окиси азота $22,393 \text{ л}$. Растворимость окиси азота в воде мала. Коэффициенты растворимости (поглощения) β (объем газа, поглощенного одним объемом воды, приведенный к 0°C) при атмосферном давлении имеют следующие значения:

Температура, $^\circ\text{C}$	0	10	20	40	60	80
β	0,07381	0,05709	0,04706	0,03507	0,02954	0,0270

С разбавленными растворами щелочей окись азота не реагирует, а при длительном взаимодействии (32 дня) с концентрированными растворами щелочей половина окиси азота превращается в азотистокислую соль, половина — в закись азота:



При высоких температурах (315°C) окись азота восстанавливает азотнокислые соли в азотистокислые с выделением двуокиси

азота. Растворимость окиси азота в водных растворах азотной кислоты во много раз больше, чем в воде. По данным А. В. Сапожникова, при 25° С коэффициенты растворимости окиси азота в азотной кислоте имеют следующие значения:

Содержание HNO ₃ , %	0	0,5	1	2	4	6	12	65	99
β	0,011	0,7	1,0	1,48	2,36	3,19	4,2	9,22	12,5

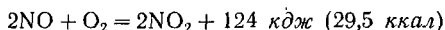
При растворении происходит восстановление азотной кислоты в азотистую.

Наименее растворима окись азота в 68%-ной серной кислоте, коэффициент растворимости окиси азота в ней составляет 0,03.

Окись азота легко поглощается водными растворами солей двухвалентного железа (хлористого и сернокислого). Концентрированный раствор хлористого железа способен поглощать около 22 объемов окиси азота, раствор сернокислого железа — до 3 объемов на 1 объем раствора.

3. РАВНОВЕСИЕ И СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ОКИСИ АЗОТА

Скорость реакции



и равновесные концентрации ее компонентов изучались по изменению давления, происходящему в ходе реакции.

Зависимость константы равновесия от температуры, по данным М. Боденштейна, выражается следующим уравнением *:

$$\lg K = \lg \frac{p_{\text{NO}}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{NO}_2}^2} = - \frac{5749}{T} + 1,75 \lg T - 0,0005T + 2,839 \quad (\text{III, 1})$$

В табл. 21 приведены экспериментальные и вычисленные значения констант равновесия.

Таблица 21. Константы равновесия реакции окисления NO до NO₂

Температура, °С	Константа равновесия K		Температура, °С	Константа равновесия K	
	найдена	вычислена		найдена	вычислена
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

* Для перевода уравнения (III, 1) от размерности в атм к размерности н/м² нужно к правой части уравнения добавить число 5,004 (1 атм = 1,01325 × 10⁵ н/м²; lg 1,01325 · 10⁵ = 5,004).

Для расчета степени окисления окиси азота выразим парциальные давления газов, входящие в уравнение равновесия, через общее давление в зависимости от начальной концентрации газа.

Введем обозначения:

$2a$ — начальная концентрация NO, мол. доли;

b — начальная концентрация O_2 , мол. доли;

x — степень окисления NO, доли единицы;

P — общее давление газа, атм.

Общее количество газа примем за единицу. Тогда парциальные давления компонентов газа в момент равновесия будут равны:

$$p_{NO} = \frac{2a(1-x)}{1-ax} P; \quad p_{O_2} = \frac{b-ax}{1-ax} P; \quad p_{NO_2} = \frac{2ax}{1-ax} P$$

Подставляя значения парциальных давлений в уравнение равновесия, получим:

$$K = \frac{p_{NO}^2 p_{O_2}}{p_{NO_2}^2} = \frac{(1-x)^2 (b-ax)}{x^2 (1-ax)} P \quad (III, 2)$$

Подсчет равновесных концентраций газа по этой формуле дает правильные результаты лишь при температуре выше $200^\circ C$, так как при более низких температурах происходит образование четы-

рехокси и трехокси азота, ведущее к уменьшению объема, не учитываемому данной формулой.

Определим степень окисления окиси азота при $200^\circ C$ для следующего состава газа: 9,92 объемн. % NO, 5,68 объемн. % O_2 , 84,4 объемн. % ($N_2 + H_2O$). Тогда

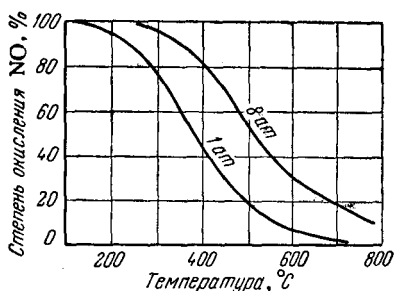
$$2a = 0,0992 \quad a = 0,0496 \quad b = 0,0568$$

$$\lg K = -\frac{5749}{473} + 1,75 \lg 473 - 0,0005 \cdot 473 + 2,83$$

Откуда

$$K = 1,35 \cdot 10^{-5}$$

Рис. III-3. Равновесная степень окисления окиси азота в зависимости от температуры и давления (начальный состав газовой смеси 9,92 объемн. % окиси азота и 5,68 объемн. % кислорода).



Подставляя значения K и парциальных давлений в уравнение (III, 2), получим:

$$1,35 \cdot 10^{-5} = \frac{(1-x)^2 (0,0568 - 0,0496x)}{x^2 (1 - 0,0496x)}$$

Из этого уравнения определяем $x = 0,96$ (при $P = 1$ атм).

Степень окисления окиси азота в газе такого состава показан на рис. III-3.

Из диаграммы следует, что понижение температуры и повышение давления газа смещают реакцию вправо. При температуре

ниже 200° С реакция окисления окиси азота при давлении 1 атм протекает почти на 100%, так что в этих условиях ее можно рассматривать как реакцию, протекающую необратимо в сторону образования двуокиси азота. Выше 700° С происходит почти полная диссоциация двуокиси азота на окись азота и кислород.

Окисление окиси азота протекает по уравнению третьего порядка. Дифференциальное уравнение скорости окисления окиси азота кислородом имеет следующий вид:

$$-\frac{dC_{\text{NO}}}{d\tau} = \frac{dC_{\text{NO}_2}}{d\tau} = k_1 C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2} - k_2 C_{\text{NO}_2}^2 \quad (\text{III}, 3)$$

где k_1, k_2 — константы скорости прямой и обратной реакций; $C_{\text{NO}}, C_{\text{O}_2}, C_{\text{NO}_2}$ — концентрации компонентов в данный момент.

Когда окисление окиси азота протекает практически необратимо, диссоциацией двуокиси азота можно пренебречь. В этом случае уравнение скорости окисления окиси азота примет следующий вид:

$$-\frac{dC_{\text{NO}}}{d\tau} = \frac{dC_{\text{NO}_2}}{d\tau} = k_1 C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2}$$

Скорость окисления окиси азота можно определить по количеству образующейся двуокиси азота, по количеству окисляющейся окиси азота или по количеству прореагировавшего кислорода.

Обозначим:

x — уменьшение концентрации кислорода за время τ ;

$2a$ — начальная концентрация окиси азота;

b — начальная концентрация кислорода.

Тогда

$$C_{\text{NO}_2} = 2x \quad C_{\text{NO}} = 2(a - x) \quad C_{\text{O}_2} = b - x$$

$$\frac{dC_{\text{NO}_2}}{d\tau} = k_1 C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2} = \frac{dx}{d\tau} = 2k_1 (a - x)^2 (b - x)$$

Приняв $2k_1 = k_c$, напишем дифференциальное уравнение:

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

Интегрируя это уравнение, получим основное уравнение для определения скорости окисления окиси азота:

$$k_c \tau = \frac{1}{(b - a)^2} \left[\frac{(b - a)x}{(a - x)a} + \ln \frac{(a - x)b}{(b - x)a} \right] \quad (\text{III}, 4)$$

Значения констант скорости реакции окисления окиси азота ($k_c = 2k_1$) для концентраций в моль/л и времени в мин представлены в табл. 22 (по данным М. Боденштейна).

Температурный коэффициент k_{t+10}/k_t показывает изменение константы скорости с повышением температуры на 10° С. Выше 300° С температурный коэффициент скорости окисления окиси азота приближается к единице, а константа скорости — к постоянному значению.

Таблица 22. Константы скорости окисления NO
(концентрация в моль/л, время в мин)

Температура, °C	Константа скорости $k_c \cdot 10^{-6}$	$\frac{k_{t+10}}{k_t}$	Температура, °C	Константа скорости $k_c \cdot 10^{-6}$	$\frac{k_{t+10}}{k_t}$
0	2,09	0,912	200	0,786	0,980
30	1,59	0,932	240	0,725	0,939
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			

В табл. 23 приведены значения констант скорости диссоциации двуокиси азота, определенные экспериментально и вычисленные из значений константы скорости прямой реакции и константы равновесия.

Как видно из табл. 22 и 23, скорость диссоциации двуокиси азота с повышением температуры сильно увеличивается, а скорость окисления окиси азота значительно уменьшается.

Таблица 23. Константы скорости диссоциации NO₂

Температура, °C	Константа k_2		$\frac{k_{t+10}}{k_t}$
	вычислена	найдена	
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

По данным А. Г. Большакова, в пределах температур 20—300° C и с относительной погрешностью менее 4 % константы скорости реакции окисления окиси азота k_p можно рассчитать по следующей формуле:

$$k_p, t = 4,2 \frac{705 - t}{36 + t}$$

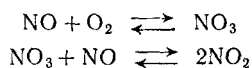
где t — температура, °C.

Особенностью данной реакции окисления является повышение ее скорости с понижением температуры. Энергия активации, вычисленная по уравнению Аррениуса

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

имеет отрицательное значение, равное $-7,5$ кдж ($-1,8$ ккал). Отрицательное значение энергии активации элементарной реакции находится в противоречии с представлениями классической теории

соударений. Вероятность одновременного соударения трех молекул очень мала. Поэтому реакцию окисления окиси азота рассматривают как сумму двух бимолекулярных реакций (ступеней). Поскольку соединение NO_3 обнаружено спектроскопическим путем, процесс образования NO_2 можно представить в виде следующих бимолекулярных реакций:

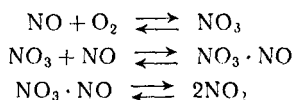


При таком двухстадийном механизме допускается, что первая реакция протекает очень быстро, причем с повышением температуры скорость ее увеличивается. Количество образовавшейся NO_3 определяется равновесием:

$$k = \frac{C_{\text{NO}_3}}{C_{\text{O}_2} C_{\text{NO}}}$$

С повышением температуры равновесие смещается влево, в сторону распада NO_3 . Вторая реакция протекает более медленно. Таким образом, с понижением температуры концентрация NO_3 увеличивается. Это приводит к ускорению второй реакции, которая является определяющей для скорости суммарного процесса.

Некоторые исследователи допускают образование промежуточного продукта $\text{NO}_3 \cdot \text{NO}$. В таком случае процесс окисления окиси азота протекает по схеме:



Константы скорости реакции окисления окиси азота, найденные М. Боденштейном, были определены статическим методом, т. е. исходя из изменения давления после смешения окиси азота и кислорода. Естественно, что уравнение скорости реакции окисления окиси азота применимо для случая, когда все участки газа в движущейся системе имеют одинаковую скорость. В динамической системе эти закономерности нарушаются, поэтому погрешность при использовании полученных констант может быть значительной.

Кроме того, на скорость реакции окисления окиси азота оказывают влияние пары воды, двуокись азота, соотношение $\text{O}_2 : \text{NO}$ и особенно стенки сосуда и наполнители. Однако в условиях движения газа в абсорбционной колонне при получении азотной кислоты, т. е. при большом отношении объема к поверхности, эта реакция протекает в основном как гомогенная и результаты расчетов относительно хорошо совпадают с практическими данными.

При расчете скорости окисления окиси азота концентрацию компонентов можно выражать не только в *моль/л*, но и в *объемн. %* и, что особенно удобно, через парциальные давления.

Продолжительность протекания реакции удобнее выражать в сек. Тогда

$$k_{\%} = \frac{k_c}{60} \left(\frac{P}{100RT} \right)^2$$

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

где $k_{\%}$ — константа скорости, соответствующая концентрациям в объемн. % и времени в сек;

k_c — константа скорости, соответствующая концентрациям в моль/л и времени в мин (см. табл. 22);

k_p — константа скорости, соответствующая концентрациям, выраженным через парциальные давления в ат, и времени в сек;

P — общее давление газа, атм;

R — газовая постоянная $[0,0821 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{град} \cdot \text{моль})]$;

T — абсолютная температура, °К.

Значения констант $k_{\%}$, k_c и k_p приведены в табл. 24. На рис. III-4 показана зависимость k_p от температуры.

Таблица 24. Константы скорости окисления NO кислородом
при различных температурах
(время в сек)

Температура, °C	$k_c \cdot 10^{-4}$	k_p	$k_{\%}$ при 1 атм	Температура, °C	$k_c \cdot 10^{-4}$	k_p	$k_{\%}$ при 1 атм
0	3,48	69,3	0,00 693	200	1,31	8,71	0,000 871
30	2,65	42,8	0,00 428	240	1,21	6,83	0,000 683
60	2,18	29,2	0,00 292	300	1,12	5,13	0,000 513
100	1,80	19,5	0,00 195	310	1,10	4,34	0,000 434
140	1,55	13,5	0,00 135	390	1,08	3,66	0,000 366

С повышением давления константа скорости окисления окиси азота уменьшается. При 20° С она имеет следующие значения:

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

Для расчета скорости окисления окиси азота предложены различные уравнения, которые приводятся ниже. Если в уравнении (III, 4) концентрацию кислорода x выразить через степень окисления окиси азота α , то, зная, что $\alpha = x/a$, получим следующее уравнение:

$$k_c \tau = \frac{1}{(b-a)^2} \left[\frac{(b-a)\alpha}{(1-\alpha)a} + \ln \frac{1-\alpha}{1-\frac{a\alpha}{b}} \right] \quad (\text{III, 5})$$

Подставив в уравнение скорости реакции окисления окиси азота вместо концентраций парциальные давления, получим:

$$\frac{dp_{\text{NO}_2}}{d\tau} = k_1 p_{\text{NO}}^2 p_{\text{O}_2} \quad (\text{III}, 6)$$

Обозначим:

$2a$ — начальная концентрация окиси азота, доли единицы;

b — начальная концентрация кислорода, доли единицы;

P — общее давление, *атм*;

α — степень окисления окиси азота, доли единицы.

Отсюда получим:

$$p_{\text{NO}} = 2a(1 - \alpha)P \quad p_{\text{O}_2} = (b - \alpha a)P \quad p_{\text{NO}_2} = 2\alpha aP$$

После подстановки этих значений в уравнение (III, 6) оно примет следующий вид:

$$\frac{d(\alpha a)}{d\tau} = 2k_1 P_2 a^2 (1 - \alpha)^2 (b - \alpha a) = k_p P^2 a^2 (1 - \alpha)^2 (b - \alpha a)$$

Приняв $2k_1 = k_p$, после интегрирования получим:

$$k_p \tau P^2 = \frac{1}{(b - a)^2} \left[\frac{(b - a)a}{(1 - \alpha)a} + \ln \frac{1 - \alpha}{1 - \frac{a\alpha}{b}} \right] \quad (\text{III}, 7)$$

Из уравнения (III, 6) следует, что скорость реакции пропорциональна квадрату концентрации NO и первой степени концентрации O₂. Интегральное время окисления окиси азота до заданной степени обратно пропорционально общему давлению в квадрате [уравнение (III, 7)]. Поскольку реакционный объем, необходимый для окисления окиси азота, уменьшается обратно пропорционально росту давления (по закону Бойля — Мариотта), то объем аппарата будет обратно пропорционален давлению в кубе.

Необходимо отметить, что скорость окисления окиси азота при понижении температуры будет увеличиваться в соответствии с ростом константы скорости k_p (см. табл. 24).

Обозначая через γ отношение концентрации кислорода к половине концентрации окиси азота ($\gamma = b/a$) и подставляя в уравнение (III, 5) значение $b = a\gamma$, получим:

$$ka^2 \tau \frac{\alpha}{(\gamma - 1)(1 - \alpha)} + \frac{1}{(\gamma - 1)^2} \ln \frac{\gamma(1 - \alpha)}{\gamma - \alpha} \quad (\text{III}, 8)$$

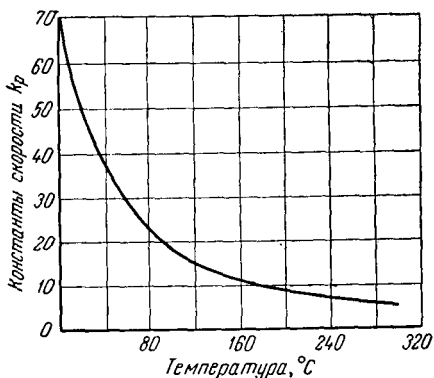


Рис. III-4. Зависимость константы скорости окисления окиси азота k_p от температуры и концентрации газа.

Исходя из этого уравнения, В. А. Каржавин составил номограмму для определения скорости окисления окиси азота (рис. III-5). На оси абсцисс номограммы отложены значения $ka^2P^2\tau$, на оси ординат — величины α . Величина $ka^2P^2\tau$ зависит от отношения $b/a = \gamma$, отсюда можно определить ее зависимость от α .

В качестве примера приводим расчет времени, необходимого для окисления окиси азота на 90%, при следующих условиях: 9,92% NO; 5,68% O₂; $P = 8$ атм; $t = 30^\circ \text{C}$; $\alpha = 0,9$.

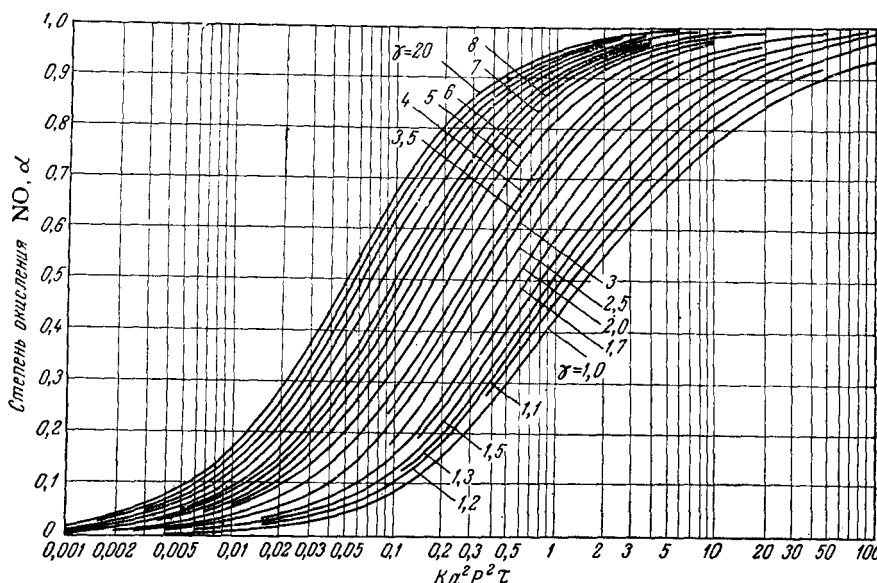


Рис. III-5. Номограмма В. А. Каржавина для определения скорости реакции окисления окиси азота.

Выражая концентрацию компонентов газа в *моль/л*, а время окисления в *сек*, получим необходимые для расчета данные:

$$k_c = \frac{1,59 \cdot 10^6}{60} = 26\,500 \quad 2a = \frac{9,92 \cdot 273 \cdot 8}{100 \cdot 22,4 (273 + 30)} = 0,0319 \text{ моль/л}$$

$$a = 0,01595 \quad b = \frac{5,68 \cdot 273 \cdot 8}{100 \cdot 22,4 (273 + 30)} = 0,01828 \text{ моль/л}$$

$$x = \frac{2a\alpha}{2} = \frac{0,0319 \cdot 0,9}{2} = 0,0128 \quad \gamma = \frac{b}{a} = \frac{0,01828}{0,01595} = 1,144$$

Подставляя соответствующие данные в уравнение (III, 4), определим время окисления окиси азота $\tau = 3,88$ сек.

Если концентрацию компонентов газа выразить в объемн. % а время окисления в *сек*, получим следующие данные для

расчета:

$$k_{\%} = \frac{k_c P^2}{60 (100RT)^2} = \frac{1,59 \cdot 10^6 \cdot 8^2}{60 [100 \cdot 0,0821 (273 + 30)]^2} = 0,274$$

$$2a = 9,92 \quad a = 4,96 \quad b = 5,68 \quad x = \frac{9,92}{2} \cdot 0,9 = 4,464$$

$$\gamma = \frac{5,68}{4,96} = 1,145$$

Подставляя эти данные в уравнения (III, 4), (III, 5) и (III, 8), получим время окисления окиси азота τ , также равное 3,88 сек.

Наконец, если концентрации компонентов газа выразить в долях единицы при общем давлении 1 атм, получим следующие данные для расчета:

$$k_p = \frac{k_c}{60 (RT)^2} = \frac{1,59 \cdot 10^6}{60 [0,0821 (273 + 30)]^2} = 42,8$$

$$2a = 0,0992 \quad a = 0,0496 \quad b = 0,0568$$

Подставляя полученные результаты в уравнение (III, 7), рассчитаем время окисления окиси азота:

$$\tau = \frac{1}{42,8 \cdot 8^2 (0,0568 - 0,0496)^2} \left[\frac{(0,0568 - 0,0496) 0,9}{(1 - 0,9) 0,0496} + 2,3 \lg \frac{1 - 0,9}{1 - \frac{0,0496}{0,0568}} \right]$$

$$\tau = 3,88 \text{ сек}$$

Уравнение (III, 7) можно использовать и для случая применения $k_{\%}$, но поскольку общее давление P уже входит в интегральное уравнение, концентрации компонентов газа и величину $k_{\%}$ нужно рассчитывать при атмосферном давлении

$$k_{\%} = \frac{1,59 \cdot 10^6}{60 (100 \cdot 0,0821 \cdot 303)^2} = 0,00428$$

$$\tau = \frac{1}{0,00428 \cdot 8^2 (5,68 - 4,96)^2} \left[\frac{(5,68 - 4,96) 0,9}{(1 - 0,9) 4,96} + 2,3 \lg \frac{1 - 0,9}{1 - \frac{4,96}{5,68} 0,9} \right]$$

$$\tau = 3,88 \text{ сек}$$

По номограмме (см. рис. III-5) для $\gamma = b/a = 1,145$ и $a = 0,9$ находим значение $ka^2P^2\tau = 26,5$. Отсюда

$$\tau = \frac{26,5}{42,8 \cdot 0,0496^2 \cdot 8^2} = 3,88 \text{ сек}$$

Выражая концентрацию газов в процентах и взяв соответствующее значение $k_{\%}$, получим:

$$\tau = \frac{26,5}{0,00428 \cdot 4,96^2 \cdot 8^2} = 3,88 \text{ сек}$$

Во всех приведенных выше уравнениях скорости окисления окиси азота при постоянном давлении уменьшение объема газа вследствие образования четырехоксида и трехоксида азота не

учитывается. Поэтому при малой концентрации газа скорость реакции будет вычислена с небольшой ошибкой, а при высокой концентрации ошибка значительно возрастет. Для уменьшения погрешности необходимо скорость реакции рассчитывать по стадиям, определяя после каждой стадии состав газа и, следовательно, изменение его объема.

При небольшой концентрации окиси азота и значительном избытке кислорода, при котором концентрацию O_2 можно принять за постоянную величину, уравнение скорости окисления окиси азота примет следующий вид:

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a-x)^2 b \quad k\tau = \frac{a}{ab(a-x)}$$

Вводя степень окисления окиси азота $\alpha = x/a$, получим:

$$k\tau = \frac{a}{ab(1-\alpha)}$$

При эквимолекулярном соотношении окиси азота и кислорода в газе ($NO : O_2 = 2$) $a = b$. Тогда скорость реакции определится уравнениями

$$\frac{bx}{d\tau} = k(a-x)^3 \quad k\tau = \frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2}$$

Используя $\alpha = x/a$, получим:

$$2k\tau = \frac{1}{(1-\alpha)^2 a^2} - \frac{1}{a^2}$$

В табл. 25 приведены значения констант скорости окисления окиси азота при малой концентрации и низких температурах, вычисленные по уравнению:

$$k_{\%}\tau = \frac{a}{a(1-\alpha)}$$

где $k_{\%}$ — константа скорости, в которую входит постоянная концентрация кислорода b , равная 21%;

τ — время окисления, сек;

α — степень окисления окиси азота, доли единицы;

a — начальная концентрация окиси азота, %.

Скорость реакции окисления окиси азота в случае недостатка кислорода в газе можно определить по уравнению:

$$k_p\tau P^2 = \frac{1}{(a-b)^2} \left[\ln \frac{1 - \frac{ba}{a}}{1 - a} - \frac{(a-b)a}{\left(\frac{a}{b} - a\right)a} \right]$$

где α — степень использования кислорода, доли единицы; $\alpha = xa/b$.

Влияние температуры, концентрации газа и давления на время окисления окиси азота показано в табл. 26.

Таблица 25. Константы скорости окисления NO при низких температурах *

Температура, °C	$k\%$	Температура, °C	$k\%$
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	2,88

* Для перевода значений констант скоростей реакции окисления окиси азота в единицы СИ (т. е. от ат перейти к н/м²) необходимо значение k_p разделить на $[1,01325 \cdot 10^5]^2$ или умножить на $[0,972 \cdot 10^{-5}]^2$. Величину $k\%$ в табл. 25 нужно умножить на $0,972 \cdot 10^{-6}$.

Как видно из табл. 26, достигнуть полного окисления окиси азота очень трудно. Для ускорения этой медленно протекающей реакции необходимо применять пониженные температуры, высокие давления и по возможности создавать высокие концентрации окиси азота и кислорода в газе.

Таблица 26. Время окисления NO в зависимости от концентрации NO и O₂, давления и температуры газа

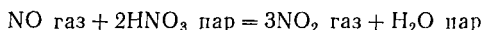
Концентрация газов	Давление, атм	Температура, °C	Время окисления (в сек) при степени окисления				
			25%	50%	75%	90%	98%
9,92 % NO 5,68 % O ₂	{	1 30	3,15	12,4	53,2	248	2 830
		1 90	6,43	25,3	108	508	5 760
		1 200	15,5	61,2	262	1 230	11 450
		8 30	0,049	0,194	0,83	3,88	36,4
		8 90	0,101	0,394	1,85	7,86	74,4
0,82 % NO 1,2 % O ₂	{	8 200	0,242	0,956	4,10	19,20	179,0
		1 30	172	532	1 730	5 750	33 900
		1 90	352	1 084	3 500	11 740	69 200
		1 200	848	2 610	8 470	28 300	167 000
		8 30	2,7	8,3	27	89,8	539
	{	8 90	5,5	16,9	54,8	183,0	1 080
		8 200	13,2	40,8	132,0	442,0	2 610

Ускорить реакцию можно также применением катализаторов. Для выявления каталитического действия стенок аппаратуры сосудов, в котором проводилось изучение скорости окисления окиси азота, наполняли стеклянной ватой, что увеличивало поверхность в сотни раз. В результате скорость реакции окисления значительно увеличивалась. Если же покрыть стенки сосуда парафином, скорость реакции заметно замедляется. Это указывает на возможность гетерогенного окисления окиси азота.

Процесс окисления окиси азота катализируется силикагелем. Его ускоряющее действие состоит в том, что на поверхности силикагеля происходит концентрирование реагирующих газов за счет их физической адсорбции.

Имеются данные об ускорении окисления окиси азота с помощью тихого регулируемого электрического разряда.

Окись азота способна окисляться парами азотной кислоты:



Константа скорости в уравнении скорости окисления окиси азота парами азотной кислоты

$$\frac{dp_{\text{NO}_2}}{d\tau} = k C_{\text{NO}} C_{\text{HNO}_3} C_{\text{NO}_2}$$

по данным И. Шмидта *, при 27° С составляет $1,75 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$.

В качестве катализаторов окисления NO кислородом исследованы стекло, пемза, асбест, кокс, марганец, кобальт, никель, коксовый уголь и др. Из них только уголь скорлупы кокосового ореха ускорял реакцию примерно в 1000 раз. Так, константа скорости, вычисленная для концентрации в *моль/л* газа и времени в *мин* при 25° С, составляла $0,6 \cdot 10^9$, тогда как в реакционной трубе без катализатора константа скорости была равна $0,66 \cdot 10^6$.

Если при гомогенной реакции в присутствии небольшого количества паров воды константа скорости увеличивается примерно на 10%, то при гетерогенном окислении окиси азота в присутствии паров воды скорость реакции быстро уменьшается вследствие отравления катализатора. По данным Г. К. Борескова, в присутствии активированного угля порядок реакции снижается до 2,5, и она тормозится образующейся двуокисью азота. Скорость реакции определяется уравнением:

$$\frac{dC_{\text{NO}_2}}{d\tau} = k \frac{C_{\text{NO}}^{1,5} C_{\text{O}_2}}{C_{\text{NO}_2}^{0,5}}$$

По данным Н. П. Курина и И. О. Блоха, реакцию ускоряют также ванадиевый и хромсцинковый катализаторы. При этом с повышением температуры отравляющее действие паров воды снижается, но зато уменьшается скорость реакции. Так, на силикагеле при 25° С и объемной скорости газа 300 *см³/мин* на 1 *см³* катализатора степень окисления окиси азота составляет 85,3%, а в гомогенной среде только 22,1%; в присутствии 3% паров воды степень окисления окиси азота в первом случае снижается до 43%. При 100° С в тех же условиях степень окисления составляет 45,7%, в гомогенной среде 8,87%, но в присутствии паров воды степень окисления окиси азота в первом случае снижается до 38,4%. Это и определяет трудность использования найденных катализаторов в процессе получения окиси азота.

* Найдена экспериментально.

По данным М. Темкина и В. Пыжева, скорость гетерогенного окисления окиси азота на стекле при температуре жидкого воздуха 83—85° К и пониженном давлении $5 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. выражается уравнением:

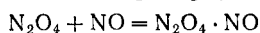
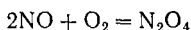
$$v = 4,2 \cdot 10^{-9} e^{4300} S p_{\text{NO}} p_{\text{O}_2}$$

где v — количество прореагировавшего кислорода в 1 мин (мм рт. ст.);

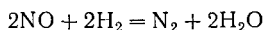
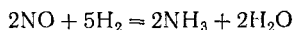
S — поверхность катализатора, см²;

p_{NO} , p_{O_2} — парциальные давления окиси азота и кислорода, мм рт. ст.

Гетерогенное окисление NO протекает, по данным авторов, по уравнению второго порядка со скоростью, в миллион раз большей, чем при гомогенном процессе. При низких температурах реакция проходит до образования $\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{NO}$:



Окись азота легко восстанавливается водородом. Так, в производстве азото-водородной смеси с промывкой конвертированного газа жидким азотом газ предварительно подвергается каталитической очистке от окислов азота. На палладиеворутениевом катализаторе при 180—200° С протекают реакции восстановления:



Содержание окислов азота после каталитического гидрирования составляет 0,001 %.

В производстве азотной кислоты большое значение имеет определение максимальной скорости окисления NO и минимального реакционного объема. При переработке нитрозных газов в разбавленную азотную кислоту обычно вводят дополнительное количество воздуха. Однако при дополнительном введении воздуха и увеличении таким образом концентрации кислорода одновременно уменьшается концентрация окиси азота вследствие общего увеличения объема газовой смеси.

Оптимальные соотношения NO и O₂ в нитрозном газе, перерабатываемом в азотную кислоту, исследовал С. И. Каргин. Для определения составов газа, при которых скорость окисления NO в NO₂ будет максимальной, а реакционный объем минимальным, воспользуемся уравнением Боденштейна в общем виде:

$$z = Ka^2b \quad (\text{III. 9})$$

где z — скорость реакции окисления NO;

K — коэффициент пропорциональности;

a — концентрация NO в данный момент, доли единицы (начальный объем газа принят за единицу);

b — концентрация O₂ в данный момент, доли единицы.

Объем добавочного воздуха, содержащего 20,8% O_2 , обозначим y . Тогда после разбавления газа воздухом концентрации окиси азота и кислорода составят:

$$[NO] = \frac{a}{1+y}$$

$$[O_2] = \frac{b+0,208y}{1+y}$$

Подставляя в уравнение (III, 9) эти значения концентраций, получим:

$$z = K \left(\frac{a}{1+y} \right)^2 \left(\frac{b+0,208y}{1+y} \right) \quad (\text{III, 10})$$

Чтобы определить, при каком разбавлении скорость реакции z будет максимальной, приравняем первую производную dz/dy нулю и решим уравнение относительно b :

$$\frac{dz}{dy} = -K \frac{b+0,208y}{1+y} \cdot \frac{2a^2}{(1+y)^3} +$$

$$+ K \frac{a^2}{(1+y)^2} \cdot \frac{0,208(1+y) - (b+0,208y)}{(1+y)^2} = 0 \quad (\text{III, 11})$$

После преобразований получим:

$$y = 0,5 - 7,21b \quad (\text{III, 12})$$

Если нитрозные газы не разбавляются воздухом ($y = 0$), то

$$0,5 - 7,21b = 0$$

$$b = 0,069, \text{ или } 6,9\%$$

Отсюда следует, что максимальная скорость окисления достигается при концентрации кислорода 6,9%, поэтому при использовании воздуха в качестве окислительного агента концентрацию кислорода необходимо поддерживать на данном уровне во всей системе.

Если разбавлять нитрозные газы не воздухом, а кислородом, то при аналогичном решении уравнение (III, 12) примет вид:

$$y = 0,5 - 1,5b \quad (\text{III, 13})$$

Принимая $y = 0$, получим:

$$0,5 - 1,5b = 0$$

В этом случае $b = 0,333$. Следовательно, при разбавлении газа чистым кислородом скорость окисления NO будет максимальной при концентрации $O_2 = 33,3\%$.

Наименьший реакционный объем. При получении азотной кислоты в производственных условиях желательно проводить окисление NO до заданной степени в аппарате минимального объема. При этом скорость процесса может и не быть максимальной. Закономерности изменения реакционного объема не-

сколько иные, чем скорости процесса, поскольку объем аппарата определяется не только скоростью процесса, но и объемом смеси.

Объем аппарата V , в котором в течение определенного времени протекает реакция, пропорционален объему проходящего газа W и обратно пропорционален скорости реакции z :

$$V = F \frac{W}{z} \quad (\text{III}, 14)$$

где F — коэффициент пропорциональности.

Обозначим через y объем воздуха, добавляемого к исходному газу, объем которого принимается, как и раньше, за единицу.

Тогда новый объем газовой смеси составит

$$W = 1 + y$$

и новая скорость реакции будет равна:

$$z = K \left(\frac{a}{1+y} \right)^2 \left(\frac{b+0,208y}{1+y} \right) \quad (\text{III}, 15)$$

Подставляя эти значения объема газа W и скорости реакции z в уравнение (III, 14), получим:

$$V = \frac{F(1+y)}{K \left(\frac{a}{1+y} \right)^2 \left(\frac{b+0,208y}{1+y} \right)} = \frac{F}{Ka^2} \cdot \frac{(1+y)^4}{b+0,208y} \quad (\text{III}, 16)$$

Для определения степени разбавления газа воздухом, при которой процесс протекает до заданной степени окисления в аппарате минимального объема, следует приравнять первую производную dV/dy нулю и решить уравнение (III, 16) относительно b :

$$\frac{dV}{dy} = \frac{F}{Ka^2} \cdot \frac{4(b+0,208y)(1+y)^3 - 0,208(1+y)^4}{(b+0,208y)^2} = 0 \quad (\text{III}, 17)$$

После упрощения получим:

$$y = 0,333 - 6,41b$$

Если $y = 0$, т. е. нитрозные газы не разбавляют воздухом, $b = 0,052$. Следовательно, при концентрации кислорода в газовой смеси, равной 5,2%, требуется минимальный объем аппарата, в котором степень окисления газов может быть доведена до заданного значения.

Если нитрозные газы разбавлять не воздухом, а чистым кислородом, то путем аналогичного решения задачи можно определить минимальный объем аппарата при концентрации кислорода 25%. При окислении NO чистым кислородом реакционный объем становится минимальным, если концентрация NO равна концентрации O₂.

Проделав аналогичные расчеты для NO, найдем, что скорость реакции максимальна при содержании 66,6% NO, а объем аппарата наименьший при содержании 50% NO (рис. III-7).

Все выводы об оптимальных концентрациях окиси азота и кислорода справедливы при любых температурах, давлении и

концентрации получаемой кислоты, так как величины, характеризующие эти условия, не входят в приведенные выше уравнения.

Более того, оптимальная концентрация окиси азота в газе зависит не от оптимальной концентрации кислорода, а лишь от применяемого разбавителя нитрозных газов (воздух или кислород). Это же относится и к оптимальной концентрации кислорода, которая зависит не от концентрации окиси азота, а лишь от состава воздуха, которым разбавляют нитрозные газы.

Зависимость скорости реакции окисления NO и объема реакционного аппарата от концентрации

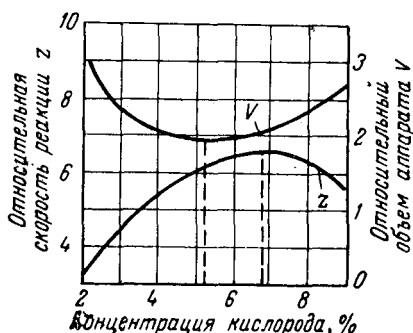


Рис. III-6. Зависимость скорости реакции окисления NO и объема реактора от концентрации кислорода в газовой смеси.

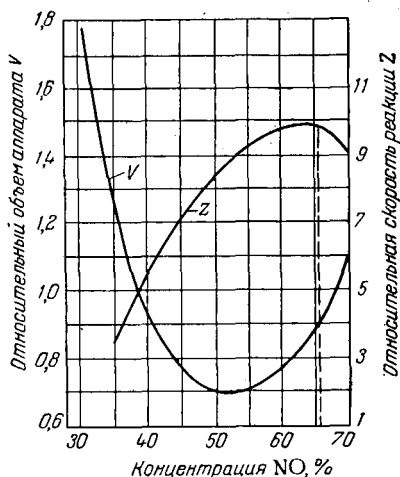


Рис. III-7. Зависимость скорости реакции окисления NO и объема реактора от концентрации окиси азота в газовой фазе.

кислорода и окиси азота в газовой смеси показана на рис. III-6 и III-7.

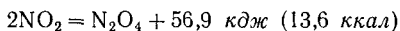
Ниже приведено изменение концентрации кислорода в нитрозных газах при максимальной скорости реакции $Z_{\max}$ и минимальном объеме аппарата $V_{\min}$ в зависимости от содержания O_2 в воздухе, обогащенном кислородом (в %):

В обогащенном воздухе	В нитрозных газах при $Z_{\max}$	В нитрозных газах при $V_{\min}$	В обогащенном воздухе	В нитрозных газах при $Z_{\max}$	В нитрозных газах при $V_{\min}$
20,8	6,9	5,2	70	23	17,5
30	10	7,5	80	26,5	20
40	13	10	90	30	22,5
50	16,5	12,5	100	33,3	25,0
60	20	15			

4. ОБРАЗОВАНИЕ И ДИССОЦИАЦИЯ ЧЕТЫРЕХОКИСИ АЗОТА

При окислении окиси азота газ постепенно окрашивается в красно-бурый цвет, присущий двуокиси азота. Эта окраска по мере образования NO_2 усиливается, а затем, при дальнейшем охлаждении

газа, снова ослабевает, что связано с процессом полимеризации двуокиси азота, происходящим при понижении температуры газа:



Охлажденная при атмосферном давлении до $21,5^\circ\text{C}$ четырехокись азота конденсируется в жидкость красновато-бурого цвета. При 10°C жидкость приобретает желтый цвет, при $-10,8^\circ\text{C}$ образуются бесцветные кристаллы.

В зависимости от концентрации двуокиси азота, давления и температуры газа соотношение концентраций NO_2 и N_2O_4 в газе будет меняться.

Равновесие этой реакции в пределах от 9 до 13°C изучал М. Боденштейн путем измерений давления, которое изменяется при диссоциации четырехокиси азота.

Зависимость найденной таким способом константы равновесия *

$$K = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

от температуры выражается следующим уравнением:

$$\lg K = -\frac{2692}{T} + 1,75 \lg T + 0,00484T - 7,144 \cdot 10^{-6} T^2 + 3,062 \quad (\text{III, 18})$$

Опытные и вычисленные по этому уравнению значения констант равновесия приведены в табл. 27.

Таблица 27. Константы равновесия реакции полимеризации NO_2

Температура, $^\circ\text{C}$	Константа равновесия K		Температура, $^\circ\text{C}$	Константа равновесия K	
	найдена	вычислена		найдена	вычислена
0	—	0,0178			
9,5	0,0404	0,0415	65,3	2,244	2,265
16,5	0,0731	0,0738	80,1	5,117	5,152
22	0,112	0,1155	91,1	9,268	9,247
32,9	0,259	0,2635	100,2	13,96	14,35
40,4	0,451	0,452	121,8	37,32	37,93
52,9	0,968	0,966	130,8	55,46	55,21

Ф. Ферхок и Ф. Даниельс установили, что константы равновесия зависят не только от температуры, но в значительной мере и от содержания двуокиси и четырехокиси азота в газе:

$$\text{при } 25^\circ\text{C} \quad K = 0,1426 - 0,7588C_{\text{N}_2\text{O}_4}$$

$$\text{при } 35^\circ\text{C} \quad K = 0,3183 - 1,591C_{\text{N}_2\text{O}_4}$$

$$\text{при } 45^\circ\text{C} \quad K = 0,6706 - 3,382C_{\text{N}_2\text{O}_4}$$

* Для перевода значения K из размерности атм в размерность н/м^2 нужно в уравнение (III, 18) добавить постоянную 5,004 ($1 \text{ атм} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$; $\lg 1,01325 \cdot 10^5 = 5,004$).

где $C_{N_2O_4}$ — содержание окислов азота, пересчитанное на N_2O_4 , моль/л.

$$C_{N_2O_4} = \frac{NO_2 + N_2O_4}{92,02V} = \frac{0,5(p_{NO_2} + 2p_{N_2O_4})}{RT}$$

где $NO_2 + N_2O_4$ — количество окислов азота, г;

V — объем газа при условии полимеризации всех молекул двуокиси азота, л;

p_{NO_2} и $p_{N_2O_4}$ — парциальные давления этих газов, атм;

R — газовая постоянная $[0,0821 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{град})]$;

T — температура газа, °K.

Зависимость константы равновесия реакции полимеризации двуокиси азота от начальной концентрации газа (в пересчете на N_2O_4) показана на рис. III-8.

Проведем расчет степени диссоциации четырехокиси азота (на 1 моль N_2O_4). Обозначая давление смеси двуокиси и четырехокиси азота в состоянии равновесия через P и степень диссоциации через x , найдем количество газов и их парциальные давления:

найдем количество газов и их парциальные давления:

$$NO_2 = 2x$$

$$N_2O_4 = 1 - x$$

$$NO_2 + N_2O_4 = 1 + x$$

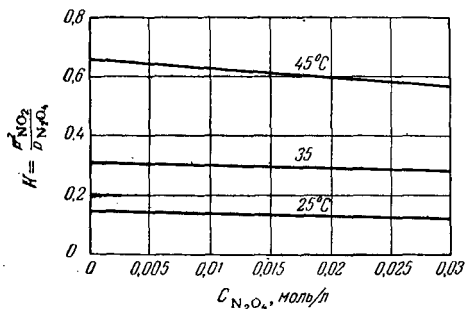
$$p_{NO_2} = \frac{2x}{1+x} P \quad p_{N_2O_4} = \frac{1-x}{1+x} P$$

Откуда

$$K = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{4Px^2}{1-x^2}$$

$$x = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4P}{K}}} = \sqrt{\frac{K}{K + 4P}}$$

Рис. III-8. Зависимость константы равновесия реакции полимеризации двуокиси азота от температуры и концентрации окислов азота.



где P — парциальное давление газовой смеси ($NO_2 + N_2O_4$), атм.

Определим константу равновесия и степень диссоциации четырехокиси азота при 35° С и $p_{N_2O_4} = 1$ атм:

$$C_{N_2O_4} = \frac{0,5 \cdot 1}{0,0821 (273 + 35)} = 0,0198$$

$$K = 0,3183 - 1,591 \cdot 0,0198 = 0,287$$

$$x = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4 \cdot 1}{0,287}}} = 0,258$$

Отсюда степень полимеризации α двуокиси азота равна 0,742.

Равновесный состав газа:

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{2 \cdot 0,258}{1 + 0,258} = 0,41 \text{ атм, или } 41,0\%$$

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1 - 0,258}{1 + 0,258} = 0,59 \text{ атм, или } 59,0\%$$

По уравнению (III, 18) величина $K = 0,328$, $x = 0,276$.

Степень диссоциации x чистой четырехокси азота при атмосферном давлении приведена ниже:

Температура, °C	-20	-10	0	+10	30	70	100	150	200	290
x , %	8	9	11	13	22,16	61,99	87,48	98,65	99,35	99,96

Степень полимеризации 1 моль нитрозного газа низкой концентрации можно определить следующим путем.

Обозначим:

$2a$ — начальная концентрация двуокси азота, доли единицы;

α — степень полимеризации, доли единицы;

P — общее давление нитрозного газа, атм.

Найдем концентрацию NO_2 и N_2O_4 в момент равновесия:

$$\begin{array}{ll} \text{NO}_2 \dots\dots\dots & 2a(1-\alpha) \\ \text{N}_2\text{O}_4 \dots\dots\dots & a\alpha \\ \text{Остальной газ} \dots\dots\dots & 1-a\alpha \end{array}$$

Парциальные давления соответственно равны:

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{2a(1-\alpha)}{1-a\alpha} P \quad p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{a\alpha}{1-a\alpha} P$$

Откуда

$$K = \frac{4a(1-\alpha)^2}{(1-a\alpha)\alpha} P \quad (\text{III, 19})$$

Расчет по этому уравнению дает такую же степень полимеризации:

$$0,287 = \frac{4 \cdot 0,5(1-\alpha)^2}{(1-0,5\alpha)\alpha}$$

Откуда

$$\alpha = 0,742 \quad x = 0,258$$

Во всех этих уравнениях не учитывается уменьшение объема газа вследствие образования трехокси азота в том случае, когда в нитрозных газах присутствуют окись и двуокись азота. Это вполне допустимо, если исходить из малой концентрации окислов азота.

Из приведенных выше данных следует, что полимеризация двуокси азота начинается при температуре ниже 200°C , т. е. когда по условиям равновесия вся окись азота превращается в NO_2 . Если равновесие реакции окисления окиси азота еще не достигнуто и требуется определить количество образующейся четырехокси азота, для расчета $2a$ исходят из фактической концентрации двуокси азота и по уравнению (III, 19) находят степень полимеризации и состав газа.

В отличие от скорости окисления окиси азота скорость диссоциации четырехокси азота или полимеризации двуокси азота очень велика:

$$\frac{dp_{\text{N}_2\text{O}_4}}{d\tau} = kp_{\text{NO}_2}^2$$

По некоторым данным, при 25° С и атмосферном давлении равновесие устанавливается за 10⁻⁴ сек.

Четырехокись азота является смешанным ангидридом азотной и азотистой кислот. Со щелочами в жидкой фазе она дает эквимолекулярные количества азотнокислой и азотистокислой солей. С жидким аммиаком при —80° С четырехокись азота реагирует со взрывом.

Ниже приведены некоторые физико-химические свойства четырехокси азота:

Мольный объем, л	22,37
Теплота образования из простых веществ	
N ₂ O ₄ газ, кдж/моль	11,1
» », ккал/моль	2,65
N ₂ O ₄ жидк., кдж/моль	21,8
» », ккал/моль	5,2
Теплота испарения	
дж/г	417
кал/г	100
Теплота плавления	
дж/г	135
кал/г	32,2
Плотность, кг/м ³	
N ₂ O ₄ жидк. при —10° С	1512,4
N ₂ O ₄ тверд. при —79° С	1896
Удельная теплоемкость	
N ₂ O ₄ жидк.	
кдж/(г · град)	2
кал/(г · град)	477
Мольная теплоемкость	
N ₂ O ₄ газ при 1 атм	
дж/(моль · град)	62,2
кал/(моль · град)	14,85
Критические параметры	
температура, °С	158,2
давление, н/м ²	100,5 · 10 ⁵
» атм	99

Для сравнения укажем, что теплота образования газообразной NO₂ из простых веществ составляет —34,1 кдж/моль (—8,125 ккал/моль), а мольная теплоемкость при атмосферном давлении 35,4 дж/(моль · град) [8,43 кал/(моль · град)].

Плотность жидкой четырехокси азота при температуре выше 0° С может быть вычислена по уравнению:

$$\rho = 1,49 - 0,00215t$$

Коэффициент теплового расширения окислов азота при 135° С и выше соответствует этому коэффициенту для идеального газа, т. е. равен 0,00367 см³/(г · град).

Парциальное давление паров над жидкой N_2O_4 :

Температура, °C	Давление, мм рт. ст.	Температура, °C	Давление, атм
5	197,8	54,25	4,1
0	257,3	64,95	6,1
5,5	350,6	81,7	10,8
17	613,5	92,8	15,3
21,5	760	120	36,3
39	1672	158,5 (крит.)	99 (крит.)

Парциальное давление паров над твердой четырехокисью азота составляет:

Температура, °C	-52	-38	-30,2	-20,8	-16,9	-13,8	-11,2
Давление, мм рт. ст.	3	12,5	25,8	64	94,5	115	149

Зависимость давления паров от температуры в пределах от -20 до $+20^\circ C$ выражается, по данным П. И. Пронина, формулой:

$$\lg P = 14,6 \lg T - 33,15726$$

Графически эта зависимость представлена на рис. III-9.

Давление паров над жидкими техническими окислами азота, содержащими 2—4 вес. % воды:

Температура, °C	-20	-10	0	+10	+20
Давление, мм рт. ст.	70	192	244	396	598

Насыщенные пары над жидкой четырехокисью азота состоят из двуокиси и четырехокиси азота, находящихся в состоянии подвижного равновесия. Таким образом, величина давления насыщенных паров P является суммой парциальных давлений:

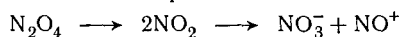
$$P = p_{NO_2} + p_{N_2O_4}$$

Жидкая четырехокись азота и вода взаимно растворяются лишь ограниченно. Диаграмма растворимости системы $N_2O_4-H_2O$ приведена на рис. III-10. Из рисунка видно, что при $0^\circ C$ два жидких слоя содержат 47 и 98 вес. % N_2O_4 , а при $20^\circ C$ — 52 и 97,5 вес. % N_2O_4 .

Критическая температура растворения * равна $67^\circ C$; она соответствует содержанию 89 вес. % N_2O_4 .

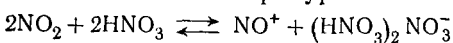
Из однородных (тщательно смешанных) водных растворов при температурах до $-50^\circ C$ кристаллизуются лед и окислы, содержащие до 33% четырехокиси азота. Из слоя сжиженного газа кристаллизуется N_2O_4 в обычной стабильной форме и в неустойчивой форме, которая плавится при температуре на $11^\circ C$ ниже первой.

Как установили С. Ингольд, С. Линн, Д. Мезон и др., четырехокись азота в растворе азотной кислоты диссоциирует с образованием дитрат-иона и иона нитрозония:



* Критической температурой растворения называется температура, выше которой два вещества неограниченно растворяются друг в друге в любых соотношениях.

При пониженных температурах в растворе образуется довольно стойкое соединение $\text{HNO}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$. В системе существует следующее равновесие, изменяющееся в зависимости от температуры:



Димер окиси азота $2\text{NO}=\text{N}_2\text{O}_2$ образуется при низкой температуре; при -163°C его содержание достигает почти 95 %.

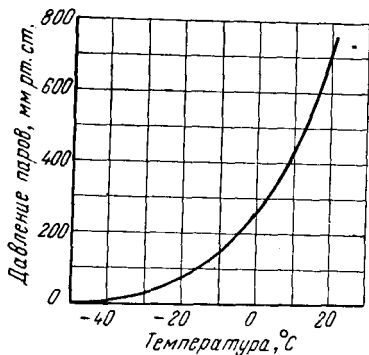


Рис. III-9. Давление паров над жидкой четырёхокисью азота.

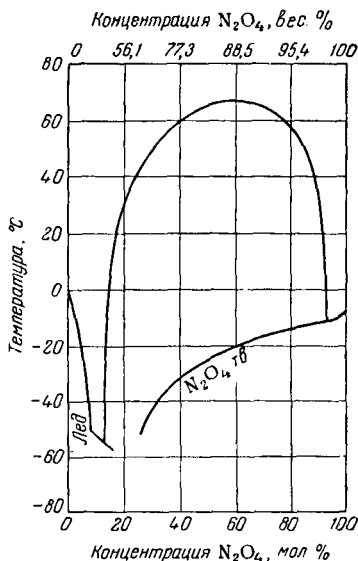
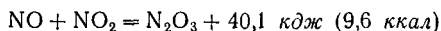


Рис. III-10. Диаграмма растворимости системы $\text{N}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{O}$.

5. ОБРАЗОВАНИЕ ТРЕХОКИСИ АЗОТА

В смеси, состоящей из окиси и двуокиси азота, наряду с четырёхокисью образуется и трехокись азота:



Образование трехокиси азота установлено на основании измерений давления газовой смеси, окиси и двуокиси азота. Равновесие реакции смещается вправо с понижением температуры и повышением давления.

Трехокись азота при $+3,5^\circ\text{C}$ конденсируется в жидкость голубого цвета, которая, однако, быстро разлагается. Устойчивое состояние трехокиси азота наблюдали при -27°C , при этом жидкость имела темно-синюю окраску.

Температура кристаллизации трехокиси азота -103°C .

Давление пара над жидкой трехокисью азота приведено ниже:

Температура, $^\circ\text{C}$	-70	-60	-50	-40	-30	-20	-10	0	+3,5
Давление, мм рт. ст.	171	176	182	200	227	264	310	455	760

Парциальное давление паров над жидкой трехокисью азота (в мм рт. ст.) при $0-25^\circ\text{C}$ можно рассчитать по уравнению:

$$\lg p_{\text{N}_2\text{O}_3} = 10,3 - \frac{2057,8}{T}$$

или в н/м^2

$$\lg p_{\text{N}_2\text{O}_3} = 12,424 - \frac{2057,8}{T}$$

Пары, находящиеся в равновесии с жидкой смесью эквимолекулярных количеств двуокиси и окиси азота состоят исключительно из NO, что является следствием малой растворимости ее в трехокиси азота.

Трехокись азота ограниченно смешивается с водой. Диаграмма растворимости системы $\text{N}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ приведена на рис. III-11. На рисунке видно, что при 0°C два жидких слоя содержат 42 и 97 вес. % N_2O_3 . Критическая температура растворения, равная 55°C , соответствует содержанию 65 вес. % N_2O_3 .

Четвертая точка, при которой одна газообразная и две жидкие фазы находятся в равновесии с чистым льдом, соответствует $-33,3^\circ\text{C}$ и содержанию N_2O_3 36 вес. %. Тройная точка, при которой трехокись азота находится в твердой фазе, находится ниже -103°C при содержании N_2O_3 более 98 вес. %.

Содержание трехокиси азота в эквимолекулярной смеси окиси и двуокиси азота в зависимости от температуры газа и давления приведено в табл. 28 (по данным С. Абея и И. Произля).

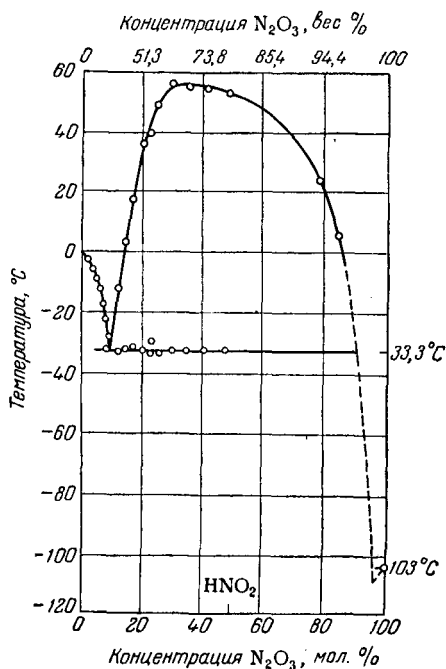


Рис. III-11. Диаграмма растворимости системы $\text{N}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$.

Таблица 28. Содержание N_2O_3 в эквимолекулярной смеси $\text{NO}+\text{NO}_2$ при различных давлениях и температуре газа

Давление газа, атм	Содержание N_2O_3 , вес. %				Давление газа, атм	Содержание N_2O_3 , вес. %			
	0°C	25°C	50°C	75°C		0°C	25°C	50°C	75°C
0,01	1,2	0,35	0,1	0,03	0,8	15,6	9,3	5,0	1,0
0,05	3,6	1,4	0,5	0,10	1,0	—	10,5	5,8	1,2
0,1	5,5	2,4	0,9	0,15	2	—	15,0	9,1	2,4
0,2	8,0	4,0	1,7	0,25	8	—	—	19,0	7,3
0,4	11,3	6,3	3,0	0,50	50	—	—	—	21,9

Содержание трехокси азота в равновесном состоянии с окисью и двуокисью азота, как видно из табл. 28, очень мало при низких давлениях.

Зависимость константы равновесия реакции образования N_2O_3

$$K = \frac{p_{NO} p_{NO_2}}{p_{N_2O_3}}$$

от концентрации окислов азота можно выразить следующими уравнениями (по данным Ф. Ферхока и Ф. Даниельса):

$$\text{при } 25^\circ \text{C} \quad K = 2,105 - 45,63 C_{N_2O_3}$$

$$\text{при } 35^\circ \text{C} \quad K = 3,573 - 78,11 C_{N_2O_3}$$

$$\text{при } 45^\circ \text{C} \quad K = 6,88 - 193,4 C_{N_2O_3}$$

Величина $C_{N_2O_3}$ соответствует концентрациям окислов азота NO , NO_2 , N_2O_3 , пересчитанным на трехокись азота и выраженным в *моль/л* газа. Исходя из парциального давления газов, концентрацию N_2O_3 можно определить по уравнению:

$$C_{N_2O_3} = 0,5 (p_{NO} + p_{NO_2} + 2p_{N_2O_4}) \frac{1}{RT}$$

где R — газовая постоянная [$0,0821 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{град})$];

T — температура газа, $^\circ K$.

Зависимость константы равновесия от концентрации газа представлена на рис. III-12.

По данным И. Битти и С. Белл, константа равновесия при низких давлениях NO_2 имеет следующие значения:

$t, ^\circ C$	5	15	25	35	45
$K_p, \text{ атм}$	0,595	1,082	1,916	3,097	5,193

С повышением давления NO_2 константа равновесия уменьшается.

Расчет равновесной концентрации трехокси азота значительно осложняется, так как наряду с образованием N_2O_3 из окиси и двуокиси происходит также образование N_2O_4 из двуокиси азота.

Ниже приведен расчет равновесной концентрации для эквимолекулярной смеси окиси и двуокиси азота. Расчет составлен на 1 *моль* нитрозных газов, содержащих 2а *мол. доли* окиси и двуокиси азота (*мольная доля* каждого газа равна *а*). Количество остального газа равно 1—2 *а мол. доли*.

Обозначим:

P — общее давление газа, *атм*;

α — степень полимеризации двуокиси азота, *доли единицы*;

β — степень превращения окиси азота в трехокись азота, *доли единицы*.

В соответствии со значениями констант равновесия степень превращения двуокиси азота в N_2O_4 при обычных условиях всегда больше степени превращения окиси азота в N_2O_3 ; следовательно, $\alpha > \beta$ (только в области высоких давлений $\beta > \alpha$).

Количества компонентов смеси в состоянии равновесия, согласно реакциям образования четырехоксида и трехоксида азота, будут следующие:

N_2O_4	$0,5a\alpha$
N_2O_3	$a\beta$
NO_2	$a - a\alpha - a\beta$
NO	$a - a\beta$
Остальной газ	$1 - 2a$
Всего	$1 - 0,5a\alpha - a\beta$

Парциальные давления компонентов реакции в состоянии равновесия составят:

$$p_{N_2O_4} = \frac{0,5a\alpha P}{1 - 0,5a\alpha - a\beta} \quad p_{N_2O_3} = \frac{a\beta P}{1 - 0,5a\alpha - a\beta}$$

$$p_{NO_2} = \frac{(a - a\alpha - a\beta) P}{1 - 0,5a\alpha - a\beta} \quad p_{NO} = \frac{(a - a\beta) P}{1 - 0,5a\alpha - a\beta}$$

Уравнения равновесия, выраженные через общее давление в зависимости от начальной концентрации газа, примут следующий вид:

$$K = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{a(1 - \alpha - \beta)^2 P}{(1 - 0,5a\alpha - a\beta) 0,5\alpha} \quad (\text{III, 20})$$

$$K = \frac{p_{NO} p_{NO_2}}{p_{N_2O_3}} = \frac{a(1 - \beta)(1 - \alpha - \beta) P}{(1 - 0,5a\alpha - a\beta) \beta} \quad (\text{III, 21})$$

Если при расчете степени полимеризации пренебречь образованием трехоксида азота, т. е. если $\beta = 0$, то уравнение (III, 20) упрощается:

$$K = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{a(1 - \alpha)^2 P}{(1 - 0,5a\alpha) 0,5\alpha} \quad (\text{III, 22})$$

В некоторых случаях при расчете степени образования трехоксида азота можно пренебречь присутствием четырехоксида азота, т. е. принять $\alpha = 0$.

Тогда уравнение (III, 21) будет иметь следующий вид:

$$K = \frac{p_{NO} p_{NO_2}}{p_{N_2O_3}} = \frac{a(1 - \beta)^2 P}{(1 - a\beta) \beta} \quad (\text{III, 23})$$

В общем виде для определения α и β следует совместно решать уравнения (III, 20) и (III, 21).

Приведем пример расчета для газа, содержащего 50% NO и 50% NO₂ при $P = 1$ атм и $t = 25^\circ\text{C}$. Тогда $2a = 1$ и $a = 0,5$.

Константа равновесия реакции полимеризации двуоксида азота K_1 , вычисленная по уравнению (III, 18), равна 0,145, а константа

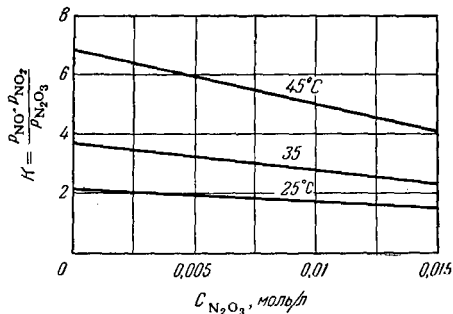


Рис. III-12. Зависимость константы равновесия реакции образования трехоксида азота от температуры и концентрации N_2O_3 .

равновесия реакции образования трехокси азота K_2 , вычисленная по данным табл. 28, равна 1,4.

Решаем совместно уравнения (III, 20) и (III, 21):

$$0,145 = \frac{0,5 (1 - \alpha - \beta)^2}{(1 - 0,5 \cdot 0,5\alpha - 0,5\beta) 0,5\alpha}$$

$$1,4 = \frac{0,5 (1 - \beta) (1 - \alpha - \beta)}{(1 - 0,5 \cdot 0,5\alpha - 0,5\beta) 0,5\beta}$$

Получим значения $\alpha = 0,62$ и $\beta = 0,11$.

В состоянии равновесия объем газа сократится:

$$1 - 0,5 \cdot 0,5 \cdot 0,62 - 0,5 \cdot 0,11 = 0,79$$

Парциальные давления компонентов реакции (в атм):

$$p_{N_2O_4} = \frac{0,5 \cdot 0,5 \cdot 0,62}{0,79} = 0,1961$$

$$p_{N_2O_3} = \frac{0,5 \cdot 0,11}{0,79} = 0,0697$$

$$p_{NO_2} = \frac{0,5 - 0,5 \cdot 0,62 - 0,5 \cdot 0,11}{0,79} = 0,171$$

$$p_{NO} = \frac{0,5 - 0,5 \cdot 0,11}{0,79} = 0,5632$$

Равновесный состав газа: 19,61% N_2O_4 , 6,97% N_2O_3 , 17,10% NO_2 , 56,32% NO .

Пользуясь уравнениями Ф. Ферхока и Ф. Даниельса, найдем константы равновесия:

$$C_{N_2O_4} = \frac{0,5a}{RT} = \frac{0,5 \cdot 0,5}{0,0821 (273 + 25)} = 0,0102$$

$$K_1 = 0,1426 - 0,7588 \cdot 0,0102 = 0,1349$$

$$C_{N_2O_3} = \frac{0,5 \cdot 2a}{RT} = \frac{0,5 \cdot 1}{0,0821 (273 + 25)} = 0,0204$$

$$K_2 = 2,105 - 45,63 \cdot 0,0204 = 1,174$$

Подставляя эти значения в уравнения (III, 20) и (III, 21), найдем $\alpha = 0,62$ и $\beta = 0,12$.

Если определять α и β приближенно по уравнениям (III, 22) и (III, 23) для частного случая, получим:

$$0,145 = \frac{0,5 (1 - \alpha)^2}{(1 - 0,5 \cdot 0,5\alpha) 0,5\alpha} \quad \text{и} \quad 1,4 = \frac{0,5 (1 - \beta)^2}{(1 - 0,5\beta) \beta}$$

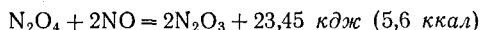
$$\alpha = 71 \quad \text{и} \quad \beta = 0,21$$

Чтобы при таком составе газа все компоненты превратились на 98% в трехокись азота, необходимы высокие давления. Следовательно

$$K_2 = \frac{a (1 - \beta)^2 P}{(1 - \alpha\beta) \beta} = \frac{0,5 (1 - 0,98)^2 P}{(1 - 0,5 \cdot 0,98) 0,98} = 1,174$$

Отсюда P приближенно равно 3000 атм.

При поглощении щелочью окислов азота, содержащих NO и NO₂ в эквивалентном соотношении, образуется преимущественно азотистокислая соль, несмотря на присутствие в газе четырехокси азота. Это указывает на то, что при поглощении окислов азота щелочью должна протекать реакция:



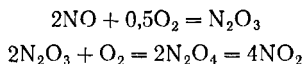
Таким образом, по мере накопления окиси азота наряду с образованием двуокиси и четырехокси азота увеличивается содержание трехокси азота. Максимальное количество ее образуется при окислении NO на 50%. При дальнейшем окислении содержание трехокси азота снова уменьшается, а при полном окислении окиси азота приближается к нулю. В результате длительного окисления при низких температурах все окислы азота можно превратить в четырехокись азота.

Скорость достижения равновесной концентрации трехокси азота в смеси газов, состоящей из NO и NO₂, очень велика. При поглощении трехокси азота щелочами или серной кислотой из слабо окисленных нитрозных газов N₂O₃ образуется из окиси и двуокиси азота настолько быстро, что многие допускают возможность поглощения NO и NO₂ наравне с трехокисью азота.

Скорость реакции взаимодействия окиси и двуокиси азота

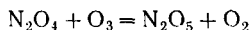
$$\frac{dp_{\text{N}_2\text{O}_3}}{d\tau} = kp_{\text{NO}}p_{\text{NO}_2}$$

достаточно велика. Имеются указания, что равновесие реакции образования трехокси азота устанавливается за 0,1 сек. Это обстоятельство привело в свое время к неправильному заключению об образовании из окиси азота в первую очередь не двуокиси, а трехокси азота по схеме:



6. ПЯТИОКИСЬ АЗОТА

При окислении окиси азота кислородом в обычных условиях пятиокись азота не образуется. Поэтому в процессе получения разбавленной азотной кислоты на существующих установках N₂O₅ никакой роли не играет. Пятиокись азота образуется только при окислении газообразных или жидких окислов азота озоном по реакции:



Озон легко окисляет N₂O₄, при этом вначале получается 99,9%-ная N₂O₅ с т. пл. 30° С, а при дальнейшем окислении — 99,9%-ная N₂O₆ с т. пл. 51° С. По Г. И. Арнольдову, N₂O₅ и N₂O₆ в жидком состоянии не существуют и при плавлении возгоняются и разлагаются. При окислении N₂O₄ перекисью водорода образуется

надазотная кислота HNO_4 — жидкость с характерным острым запахом, напоминающим запах хлора.

Физические свойства пятиоксида азота:

Температура, °C		
кипения	47	
плавления	30	
Плотность кристаллической N_2O_5 , кг/м ³	1630	
Теплота	кдж/моль	ккал/моль
образования N_2O_5 из простых веществ	—5,04	—1,2
плавления	—319	—76,5
испарения при 0° C	—494	—118
растворения в воде	70,4	16,8

При обычной температуре пятиокись азота образует бесцветные игольчатые кристаллы.

Оксид азота легко восстанавливает пятиокись азота до четырехоксида или двуоксида азота по реакции:

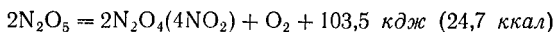


Распад пятиоксида азота при повышенных температурах происходит по уравнению первого порядка.

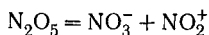
Константы скорости распада, определенные для времени в мин и начального давления в интервале 32,6—696 мм рт. ст., имеют следующие значения:

Температура, °C	25	35	45	55	65
k	0,00203	0,00808	0,0299	0,090	0,292

Разложение происходит с образованием четырехоксида азота по суммарному уравнению:

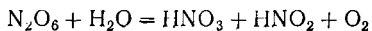


Некоторые исследователи утверждают, что N_2O_5 , растворенная в HNO_3 , диссоциирует на нитрат-ион и ион нитрония:



При взаимодействии с водой пятиокись азота легко образует азотную кислоту высокой концентрации, поэтому получение концентрированной азотной кислоты из N_2O_5 имеет практический интерес. Непосредственное получение N_2O_5 из четырехоксида азота и кислорода возможно при давлении выше 2000 ат.

Перекись азота N_2O_6 образуется при взаимодействии N_2O_5 с жидким озоном. Это неустойчивое вещество белого цвета медленно реагирует с водой по реакции:



Ниже приведены термодинамические данные (в кДж/моль) для окислов азота при 1 атм и 25° С:

	C_p^0	S^0	ΔH^0	ΔF^0
NO_3	46,92	252,43	70,88	114,42
N_2O_3	65,74	309,13	83,64	140,05
N_2O_4	77,24	304,16	106,22	98,95
N_2O_5	84,56	355,47	139,68	117,85

ЛИТЕРАТУРА

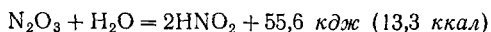
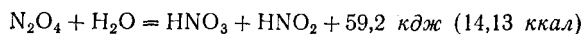
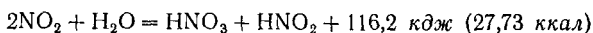
- Bodenstein M., Образование и разложение окислов азота, Z. phys. Chem., 100, 63 (1922).
- Каргин С. И., Зависимость наибольшей скорости окисления окиси азота и наименьшего реакционного объема от концентрации окиси азота и кислорода, Хим. пром., № 5, 20 (1944).
- Каргин С. И., Иванов А. Ф., Использование кислорода в производстве слабой азотной кислоты, Хим. пром., № 4, 8 (1944).
- Abel E., Proisl J., О равновесии между двуокисью и трехокисью азота, Z. Elektrochem., 35, 712 (1929).
- Verhock F., Daniels F., Константы диссоциации четырехокиси и трехокиси азота, J. Am. Chem. Soc., 53, 1250 (1931).
- Пронин П. И., Сжигание двуокиси азота под давлением, Химстрой, № 7, 395 (1935).
- Эпштейн Д. А., Чиркова Л. А., Система $\text{NO}-\text{NO}_2$, Журн. прикл. хим., 12, № 1, 14 (1939).
- Боресков Г. К., Шогам И. С., Кинетика окисления окиси азота на активированном угле, Журн. физ. хим., 8, № 2, 306 (1936).
- Курин Н. П., Блох И. О., Каталитическое окисление окиси азота, Журн. прикл. хим., 11, № 4, 734 (1938).
- Lynn S., Mason D. M., Sorcigan W., Ионизация NO_2 в азотной кислоте, J. Phys. Chem., 59, № 3, 238 (1955).
- Кириллов И. П., Караваев М. М., Исследование каталитического синтеза азотной кислоты в газовой фазе, Изв. вузов, Химия и хим. технол., 2, вып. 4, 553 (1959).
- Заболоцкий Т. В., Неприложимость кинетического уравнения Боденштейна к реакции окисления окиси азота в динамических условиях, Журн. общ. хим., № 8, 1394 (1950).
- Шехтер Г., Усп. хим., 35, № 10, 1722 (1966).
- Темкин М., Пыжев В., Гетерогенное окисление NO при температуре жидкого воздуха, Acta physicochemica URSS, 2, 473 (1935).

ПЕРЕРАБОТКА ОКИСЛОВ АЗОТА В РАЗБАВЛЕННУЮ АЗОТНУЮ КИСЛОТУ

1. РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ ПОГЛОЩЕНИИ ОКИСЛОВ АЗОТА ВОДОЙ

Окись азота, полученную контактным окислением аммиака, перерабатывают в разбавленную азотную кислоту посредством окисления ее до высших окислов азота при пониженной температуре и поглощения этих окислов из газовой фазы водой или водными растворами азотной кислоты. При охлаждении образовавшиеся высшие окислы реагируют с конденсирующейся реакционной водой. В зависимости от установки нитрозные газы подаются в абсорбционные колонны или башни прямо либо с помощью вентилятора или компрессора, если процесс ведется под давлением.

В газовой фазе в зависимости от условий охлаждения и окисления могут присутствовать окислы азота различной степени окисления*. Все они, за исключением окиси азота, взаимодействуют с водой:

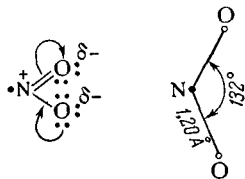


Двуокись и четырехокись азота образуют эквимолекулярные количества азотной и азотистой кислот. Практически безразлично, реагирует ли с водой двуокись или четырехокись азота, так как скорость их взаимных превращений очень велика, а количества образующихся азотистой и азотной кислот одинаково.

Необходимо отметить, что коэффициент диффузии четырехоксида азота в 1,41 раза меньше, чем двуоксида азота, но количество поглощенного газа в первом случае в 2 раза больше. Следовательно поглощение четырехоксида азота в $2 : 1,41 = 1,42$ раза эффективнее поглощения двуоксида азота.

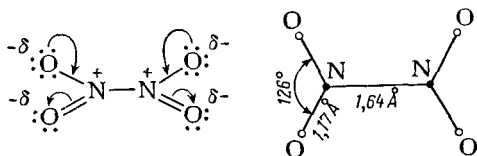
* В технологических расчетах обычно принимают, что в газовой фазе со-
держится и N_2O_4 и NO_2 . Это условие практически вполне допустимо, так как
при заданной температуре соотношение между количеством NO_2 и N_2O_4 будет
определенным.

Молекула двуокиси азота, вероятно, имеет следующее строение:



Каждая молекула NO_2 имеет один неспаренный электрон (при атоме азота), вследствие чего она находится в возбужденном активном состоянии. С этим, по-видимому, связана красно-бурая окраска двуокиси азота.

Молекула четырехокиси азота имеет симметричное строение:

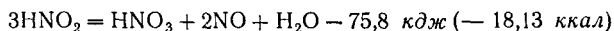


Связь N—N непрочна, для разрыва одной молекулы N_2O_4 на две молекулы NO_2 требуется всего 13,6 ккал, но все же молекула четырехокиси азота более устойчива и поэтому менее активна, чем молекула двуокиси азота.

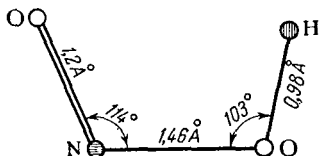
Некоторые авторы, в том числе В. Фатели, считают, что четырехокись азота в соответствии со структурой нитропроизводного органических соединений R—NO_2 имеет строение $\text{O}_2\text{N—NO}_2$, а в соответствии со структурой нитритных соединений R—ONO может иметь структуру $\text{O}_2\text{N—ONO}$. Стабильной формой является первая. Аналогично наряду с молекулами трехокиси азота строения ON—NO_2 допускается и структура ON—ONO .

Таким образом, процесс поглощения окислов азота водой связан с растворением в ней двуокиси, четырехокиси и трехокиси азота и с образованием азотной и азотистой кислот. В газовой фазе вследствие взаимодействия паров воды с окислами азота также получают азотная и азотистая кислота, но в незначительном количестве.

Азотистая кислота, образовавшаяся при поглощении окислов азота, является малоустойчивым соединением и распадается на окись азота и азотную кислоту:



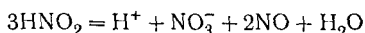
Строение азотистой кислоты приведено ниже:



Молекула HNO_2 имеет *цис*- и *транс*-формы. По исследованиям А. В. Сапожникова, азотистая кислота устойчива только в очень разбавленных растворах и при температуре ниже нуля.

Количество азотистой кислоты, образующейся в производственных условиях, очень мало.

Если принять, что реакция протекает по уравнению



то константа ее равновесия определяется из следующего соотношения:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_3^-]f^2p_{\text{NO}}^2}{[\text{HNO}_2]^3} = \frac{[\text{HNO}_3]^2f^2p_{\text{NO}}^2}{[\text{HNO}_2]^3}$$

где f — коэффициент активности азотной кислоты;

p_{NO} — парциальное давление окиси азота, *атм*;

$[\text{HNO}_2]$ — концентрация азотистой кислоты в жидкости, *моль/л*;

$[\text{HNO}_3]$ — концентрация азотной кислоты в жидкости, *моль/л*.

Константы равновесия реакции разложения HNO_2 , полученные Г. Боде путем измерения давления окиси азота над жидкой фазой и определения содержания азотной и азотистой кислот в жидкой фазе, приведены в табл. 29.

Таблица 29. Константы равновесия реакции разложения HNO_2

Температура, °C	p_{NO} , атм	$[\text{HNO}_2]$	$[\text{HNO}_3]$	f	K	K среднее
25	0,43	0,136	0,955	0,71	31,8	29,4
	0,344	0,123	0,959	0,71	29,2	
	0,561	0,1035	0,465	0,74	28,8	
	0,671	0,0556	0,231	0,78	28,1	
	0,759	0,0397	0,112	0,825	28,8	
35	0,552	0,0835	0,472	0,74	52,0	51,0
	0,328	0,0604	0,480	0,74	51,6	
	0,645	0,0614	0,230	0,78	50,5	
	0,328	0,0394	0,237	0,78	49,1	
45	0,647	0,0308	0,233	0,775	86,2	80,0
	0,296	0,0310	0,240	0,775	82,8	
	0,736	0,0375	0,113	0,825	77,5	
	0,346	0,0235	0,117	0,825	74,1	

Условно принимается, что концентрация воды постоянна, а азотистая кислота не диссоциирована.

По расчету в 5%-ной азотной кислоте (0,825 *моль/л*) при 25° С и парциальном давлении окиси азота 0,01 *атм* равновесная концентрация азотистой кислоты составит:

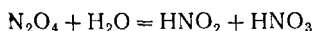
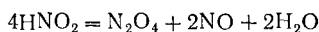
$$[\text{HNO}_2] = \sqrt[3]{\frac{0,825^2 \cdot 0,72^2 \cdot 0,01^2}{29,4}} = 0,0107 \text{ моль/л}$$

или 0,049% HNO_2 , т. е. около 1% по отношению к азотной кислоте.

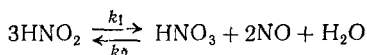
Повышение парциального давления окиси азота способствует увеличению содержания азотистой кислоты и замедляет реакцию ее разложения. Скорость диссоциации азотистой кислоты очень велика и, по данным Е. Абеля, определяется уравнением:

$$-\frac{d[\text{HNO}_2]}{d\tau} = k_1 \frac{[\text{HNO}_2]^4}{p_{\text{NO}}^2} - k_2 [\text{HNO}_2] [\text{H}^+] [\text{NO}_3^-]$$

Механизм процесса можно представить в виде следующих уравнений:



Суммарный процесс:



При исключении обратной реакции скорость распада азотистой кислоты пропорциональна четвертой степени количества недиссоциированной азотистой кислоты и обратно пропорциональна квадрату парциального давления окиси азота:

$$-\frac{d[\text{HNO}_2]}{d\tau} = k_1 \frac{[\text{HNO}_2]^4}{p_{\text{NO}}^2} \quad \frac{dx}{d\tau} = k_1 \frac{(a-x)^4}{p_{\text{NO}}^2} \quad (\text{IV}, 1)$$

или в интегральной форме:

$$\tau = \frac{p_{\text{NO}}^2}{3k_1} \left[\frac{1}{(a-x)^3} - \frac{1}{a^3} \right] \quad (\text{IV}, 2)$$

где τ — время, мин;

p_{NO} — парциальное давление окиси азота в газе, атм;

a — начальная концентрация азотистой кислоты, моль/л;

x — изменение концентрации азотистой кислоты, соответствующее времени τ .

Количество выделившейся окиси азота соответствует $2/3$ разложившейся азотистой кислоты.

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры определяется уравнением (рис. IV-1):

$$\lg k_1 = -\frac{6250}{T} + 22,65 + 0,078j \quad (\text{IV}, 3)$$

где j — ионная концентрация азотистой кислоты, изменявшаяся в опытах от 0,6 до 4.

Если определять время распада азотистой кислоты, исходя из данных на рис. IV-1 и приведенного метода расчета, то при содержании в растворе 0,5 моль/л азотной кислоты и 0,5 моль/л азотистой кислоты (55 г/л) и 1% окиси азота в газовой фазе при 25°C

разложение азотистой кислоты на 95% произойдет через 2,7 сек

$$\lg k_1 = -\frac{6250}{298} + 22,65$$

$$k_1 = 47,8$$

(допуская при малой концентрации кислоты $j = 0$)

$$\tau = \frac{0,01^2}{3 \cdot 47,8} \left[\frac{1}{(0,5 - 0,5 \cdot 0,95)^3} - \frac{1}{0,5^3} \right] = 0,045 \text{ мин (2,7 сек)}$$

Повышение температуры приводит к быстрому увеличению скорости распада азотистой кислоты, особенно при температуре выше 40°С. В нашем случае, когда для лучшего поглощения окислов

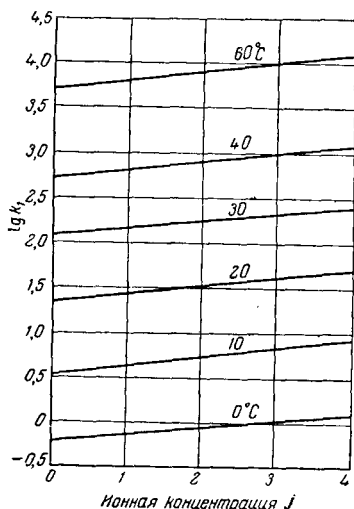


Рис. IV-1. Зависимость константы скорости разложения k_1 азотистой кислоты от температуры и ионной концентрации азотистой кислоты j .

азота необходимо стремиться к низким температурам, главную роль в ускорении распада азотистой кислоты играют интенсивное перемешивание и разбрызгивание кислоты в башнях, ускоряющее выделение окиси азота из жидкой фазы и окисление ее до двуокиси азота*.

Получение разбавленной азотной кислоты связано с протеканием следующих процессов:

1) диффузия окислов азота из газовой фазы в жидкую;

2) взаимодействие окислов азота с водой и образование азотной и азотистой кислот;

3) разложение азотистой кислоты и возвращение образующейся при этом окиси азота в газовую фазу.

Медленным процессом, определяющим скорость поглощения окислов азота, является диффузия их в жидкую фазу. Этот процесс затрудняется образованием кислотного тумана при взаимодействии паров воды и дву-

окиси азота в газовой фазе. Вследствие образования тумана кислоты создается дополнительное сопротивление при поглощении окислов азота.

Ряд советских исследователей показал, что выделяющаяся при разложении азотистой кислоты окись азота окисляется в жидкой фазе растворенным в кислоте кислородом. При интенсивном перемешивании нитрозного газа с растворами азотной кислоты на

* Как будет сказано ниже, азотистая кислота и растворенная окись азота способны окисляться в жидкой фазе растворенным кислородом.

границе фаз может протекать процесс прямого окисления окиси азота.

При разложении азотистой кислоты всегда образуется раствор, пересыщенный окисью азота. Растворимость в воде окиси азота и кислорода при 30° С и 1 атм составляет соответственно 5,17—3,59 мг на 100 г воды. Находящиеся в растворе окись азота и кислород способны взаимодействовать с образованием двуокиси азота, азотной и азотистой кислот.

При регенерации и выделении окиси азота из раствора ее концентрация на границе раздела фаз повышается, что создает благоприятные условия для ускорения гетерогенного окисления окиси азота. Этот процесс впервые был описан в работах С. Н. Ганза.

По данным М. Е. Позина, Б. Е. Копылева, Л. Я. Терещенко и Г. В. Бельченко скорость окисления окиси азота в жидкой фазе при барботажном режиме возрастает в 2 раза с повышением концентрации азотной кислоты от 0 до 30%, примерно в 6 раз с увеличением концентрации окислов азота от 2 до 8% и примерно в 2 раза с увеличением скорости газового потока от 0,5 до 2 м/сек.

Влияние линейной скорости газа в аппарате на степень и скорость окисления NO приведено по данным упомянутых выше авторов на рис. IV-2.

Увеличение линейной скорости газа приводит к повышению скорости окисления окиси азота и в то же время к уменьшению степени ее окисления. Максимальная скорость окисления окиси азота в жидкой фазе соответствует температуре 30—40° С. Однако степень окисления NO в жидкой фазе при этой температуре во много раз меньше, чем в газовой.

Нами совместно с А. В. Шалкой и А. Н. Цейтлиным были поставлены опыты по изучению скорости образования азотной кислоты в растворе при взаимодействии двух водных растворов, один из которых насыщен окисью азота, а другой кислородом.

Скорость окисления окиси азота кислородом в растворе определяется уравнением второго порядка:

$$-\frac{dC_{\text{NO}}}{d\tau} = k_{\text{CNO}} \cdot C_{\text{O}_2}$$

В интегральной форме это уравнение имеет вид:

$$\tau = \frac{1}{k(a-b)} \ln \frac{(1-a)b}{b-a\alpha}$$

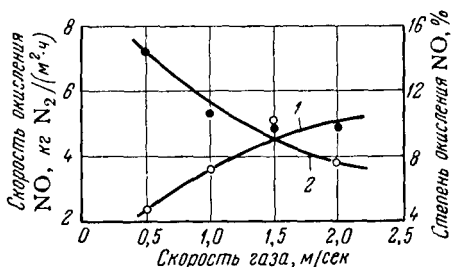


Рис. IV-2. Влияние линейной скорости газа в аппарате на степень и скорость окисления окиси азота в жидкой фазе при концентрации азотной кислоты 20%, температуре 30° С, парциальном давлении окислов азота 0,05 ат:

1 — скорость окисления; 2 — степень окисления.

где τ — время окисления, сек;

k — константа скорости, л/(моль·сек);

a — начальная концентрация растворенной окиси азота, моль/л;

b — начальная концентрация растворенного кислорода, моль/л;

α — степень окисления окиси азота, доли единицы.

Зависимость константы скорости реакции от температуры в интервале 10—50° С для кислот различной концентрации описывается следующими уравнениями:

$$\text{для } 0-50\% \text{-ной } \text{HNO}_3 \quad \ln k = 11,248 + 1,246e^{-\frac{3,1}{C_{\text{HNO}_3}}} - \frac{3800}{T}$$

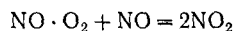
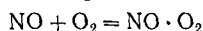
$$\text{для } 50-98\% \text{-ной } \text{HNO}_3 \quad \ln k = 12,7e^{-\frac{0,6139}{100-C_{\text{HNO}_3}}} - \frac{3800}{T}$$

(см. также рис. IV-3).

В отличие от скорости окисления окиси азота в газовой фазе скорость окисления в жидкой фазе возрастает с увеличением тем-

пературы. С повышением концентрации HNO_3 в растворе от 0 до 50% скорость окисления увеличивается, а затем уменьшается.

Определяющей стадией скорости образования NO_2



является первая.

Расчеты показывают, что в абсорбционной колонне под давлением 3,5 ат степень окисления NO в жидкой фазе достигает 12—15% в нижней части колонны и 2,5—3% в ее верхней части.

На основании исследований Ф. Чемберса, Т. Шервуда, М. С. Петерса и др., можно сделать следующий вывод: скорость абсорбции окислов азота определяется суммой скоростей абсорбции NO_2 жидкой фазой и парами воды в газовой фазе:

$$L_{\text{общ}} = L_{\text{ж}} + L_{\text{г}}$$

М. С. Петерс и Дж. Холмэн изучали степень поглощения окислов азота водой, 20%-ным раствором NaOH и 24%-ным раствором NaCl . Они установили, что при повышении температуры отсутствует прямая пропорциональность между степенью извлечения NO_2 и парциальным давлением или фугитивностью водяного пара. Присутствие же окиси азота в газовой смеси при поглощении NO_2

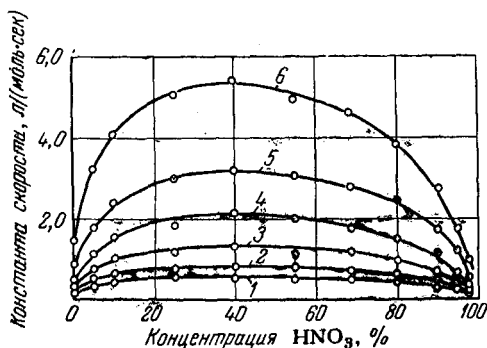
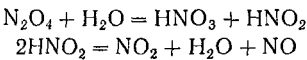


Рис. IV-3. Зависимость константы скорости реакции окисления окиси азота кислородом в водном растворе от температуры (насыщенные растворы получены при 20—25 атм):

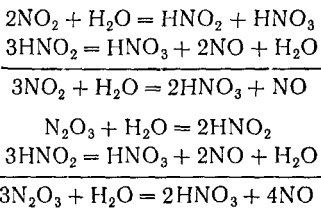
1 — при 20° С; 2 — при 30° С; 3 — при 40° С; 4 — при 50° С; 5 — при 60° С; 6 — при 70° С.

раствором едкого натра указывает на возможность прямого протекания реакции получения HNO_3 в газовой фазе:



Таким образом, эти авторы предполагают, что образование HNO_3 протекает как в жидкой, так и в газовой фазах и преимущественно на границе двух фаз. Скорость абсорбции пропорциональна концентрации газообразной четырехокси азота.

При обычных и пониженных температурах общая скорость реакции образования азотной кислоты определяется скоростью этой реакции в жидкой фазе. Суммарные реакции образования азотной кислоты выражаются следующими уравнениями:

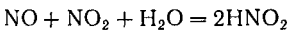


Таким образом, циклов, теоретически необходимых для поглощения двуокси азота и окисления окиси азота при превращении их в кислоту на 98%, будет четыре:

$$2/3 + 2/3 (1/3) + 2/3 (1/3)^2 + 2/3 (1/3)^3 = 0,985 \text{ (98.5\%)}$$

При поглощении трехокси азота на образование азотной кислоты расходуется $1/3$ поглощенной трехокси азота, и для той же степени общего поглощения окислов азота потребуется десять циклов.

По данным Г. А. Скворцова, равновесная концентрация азотистой кислоты по реакции

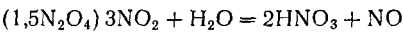


составляет:

Температура, °K	298	325	350	400	500	700
Содержание HNO_2 , %	16,03	10,79	6,85	3,0	0,92	0,24

По данным А. В. Баранова, Н. М. Жаворонкова и Ю. М. Мартынова, при малой степени окисления газа (менее 50%) окислы азота поглощаются растворами азотной кислоты в виде $\text{NO} + \text{NO}_2$. При большей степени окисления газа поглощение окислов азота происходит в виде NO_2 .

Пренебрегая малым количеством трехокси азота в газе, все расчеты обычно проводят по уравнению:

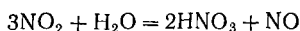


Двуокись азота находится в равновесии с четырехокисью, поэтому в дальнейшем принято, что NO_2 означает смесь NO_2 и N_2O_4 в количестве, определяемом уравнением равновесия.

При образовании азотной кислоты по этому уравнению должно окислиться в 1,5 раза больше окиси азота, чем ее вводят в цикл:

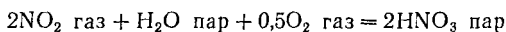
$$1 + 1/3 + (1/3)^2 + (1/3)^3 + (1/3)^4 + (1/3)^5 \dots = 1,5 \text{ моля}$$

По Е. Джонсу реакция образования азотной кислоты в газовой фазе



протекает очень медленно: для достижения равновесия при 70° С необходимо более 2 месяцев.

По данным Д. Катала, образование HNO_3 в газовой фазе протекает значительно быстрее по реакции



Константа равновесия этой реакции, найденная Е. Джонсом

$$k_c = \frac{C_{\text{HNO}_3}^2}{C_{\text{NO}_2}^2 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{O}_2}^{0,5}} \quad k_p = \frac{k_c}{(RT)^{3/2}}$$

имеет следующие значения:

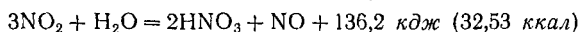
Температура, °С	70	90	120
$\ln k_p$	4,6	2,7	0,2

Равновесие реакции по данным исследования достигается за 15 дней. Скорость реакции очень мала.

В результате исследования реакции образования HNO_3 в газовой фазе, проведенного И. П. Кирилловым и М. М. Караваемым, был найден катализатор (Al_2O_3), значительно ускоряющий реакцию. При конденсации газовой фазы получают 80%-ную азотную кислоту, количество которой составляет всего лишь несколько процентов от общего количества взаимодействующих окислов азота.

2. РАВНОВЕСИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДВУОКИСИ АЗОТА С ВОДОЙ

Основная реакция, определяющая предельную концентрацию получаемой азотной кислоты, выражается уравнением:



Равновесие этой реакции изучалось многими исследователями. Если рассматривать константу равновесия

$$K = \frac{p_{\text{NO}} p_{\text{HNO}_3}^2}{p_{\text{NO}_2}^3 p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

как произведение двух частных констант

$$K = K_1 K_2$$

тогда

$$K_1 = \frac{p_{\text{NO}}}{p_{\text{NO}_2}^3} \quad \text{и} \quad K_2 = \frac{p_{\text{HNO}_3}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Если константа равновесия K зависит, как обычно, только от температуры, то частные константы равновесия K_1 и K_2 зависят от содержания кислоты в растворе. Величина K_2 была определена по давлению паров над азотной кислотой, константа K_1 — по парциальному давлению окиси и двуокиси азота над раствором азотной кислоты определенной концентрации.

Значения найденных констант равновесия по данным С. Берка и Е. Фрида приведены в табл. 30.

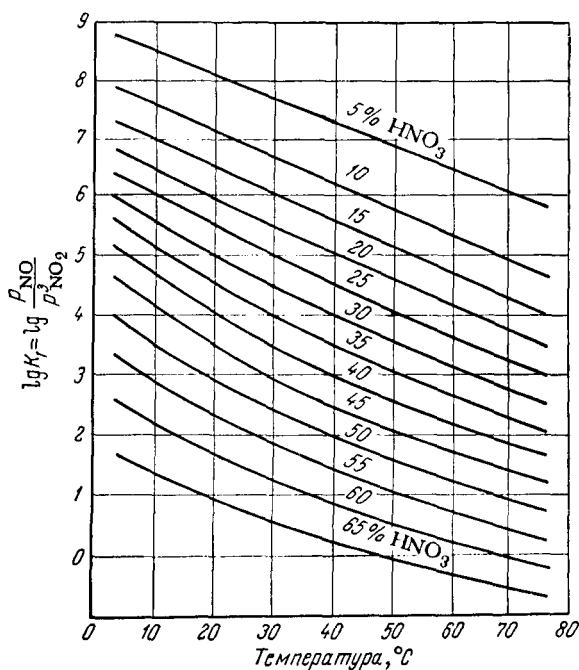


Рис. IV-4. Зависимость частной константы равновесия от температуры и концентрации кислоты.

Практические расчеты равновесия реакции удобнее производить частному уравнению:

$$K_1 = \frac{p_{\text{NO}}}{p_{\text{NO}_2}^3}$$

Значения K_1 для азотной кислоты различной концентрации приведены на рис. IV-4.

В табл. 31 представлены данные о превращении NO_2 в азотную кислоту, вычисленные через константу K_1 . Степень превращения двуокиси азота в азотную кислоту y равна $2/3$ степени поглощения O_2 , согласно реакции

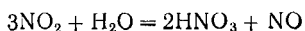


Таблица 30. Константы равновесия реакции взаимодействия NO_2 с водой в присутствии HNO_3

Концентрация 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	+4,2	+3,1	-7,77	-6,75	-5,66	-2,40	-2,55	-2,40
33,8	+4,36	+3,18	+2,19	-6,75	-5,65	-4,66	-2,39	-2,47	-2,39
40,2	+3,7	+2,58	+1,63	-5,91	-4,86	-3,97	-2,21	-2,28	-2,21
45,1	+3,2	+2,1	+1,18	-5,52	-4,44	-3,5	-2,30	-2,34	-2,30
49,4	+2,75	+1,67	+0,77	-5,12	-3,93	-3,10	-2,37	-2,26	-2,37
69,9	-0,13	-0,69	-1,12	-2,12	-1,69	-1,27	—	—	—
Среднее . . .							-2,34	-2,38	-2,34

Из приведенных данных следует, что поглощение двуокиси азота водными растворами азотной кислоты происходит полнее

Таблица 31. Степень превращения двуокиси азота в азотную кислоту (y) при атмосферном давлении и различном содержании NO_2 в газе

Концентрация HNO_3 , %	Температура, °C	$\lg K_1$	Содержание NO_2 в газе, %							
			0,1	0,6	1	2	4	6	10	20
			Степень превращения, %							
5	10	8,45	59,8	64,5	65,1	65,7	66,1	66,2	66,3	66,3
	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	66,3
	75	5,93	32,6	53,0	56,8	60,2	62,7	63,6	64,6	65,6
20	10	6,50	40,0	57,0	59,2	62,3	63,8	64,5	66,1	66,3
	25	5,75	26,3	51,3	55,0	59,4	62,1	63,1	64,2	65,6
	50	4,64	6,3	34,5	42,1	51,4	56,2	58,6	61,0	63,3
	75	3,55	0,71	13,1	21,7	35,0	44,4	49,0	54,0	58,3
30	10	5,62	24,4	48,4	53,3	57,6	60,8	62,1	63,5	64,5
	25	4,75	7,6	43,0	51,6	56,4	58,5	58,8	60,9	62,3
	50	3,55	0,7	13,1	21,2	34,6	44,2	48,8	53,6	58,3
	75	2,55	—	2,8	5,8	14,0	25,6	32,8	41,2	49,3
40	10	4,68	6,1	32,4	39,5	47,6	53,4	56,1	58,7	61,3
	25	3,73	1,0	16,3	23,0	35,4	43,5	48,0	52,6	57,3
	50	2,60	0,1	2,6	5,6	15,6	26,0	32,0	40,4	40,4
	75	1,65	—	0,3	0,8	3,4	9,0	11,4	23,4	36,3
50	10	3,55	0,6	9,7	14,3	26,0	35,0	39,4	44,2	50,3
	25	2,66	—	2,8	5,0	9,6	20,8	26,6	34,3	42,3
	50	1,60	—	0,3	0,7	2,6	7,0	11,6	19,6	31,3
	75	0,71	—	—	—	0,4	1,5	3,0	6,7	15,3
60	10	2,20	—	0,6	1,1	2,8	5,5	7,8	10,4	15,3
	25	1,42	—	—	0,2	1,0	2,6	4,1	6,8	12,3
	50	0,55	—	—	—	0,3	0,9	1,6	3,6	8,3
	75	-0,25	—	—	—	—	—	0,3	0,8	1,3

пониженных температурах. Чем ниже концентрация кислоты, тем больше степень превращения двуокиси азота в азотную кислоту. При концентрации азотной кислоты выше 65% поглощение двуокиси азота почти прекращается. Незначительное количество окиси азота, находящейся в газовой фазе, уже задерживает поглощение двуокиси азота. Этим и объясняется, почему в заводских условиях путем поглощения окислов азота при атмосферном давлении трудно получить азотную кислоту концентрацией более 50% HNO_3 , а при работе под давлением 8 ат — кислоту, содержащую более 60% HNO_3 .

Дальнейшими исследованиями установлено, что K_1 и K_2 имеют большие значения, чем приведенные в табл. 30 и 31. Наиболее точные значения констант равновесия найдены Ф. Чемберсом и Т. Шервудом (табл. 32), а также Е. В. Перовым и Н. С. Торочешниковым, которые определили частные константы равновесия K_1 при температурах от +15 до -20°C (табл. 33).

Таблица 32. Значения констант равновесия K_1 и K
(по данным Ф. Чемберса и Т. Шервуда)

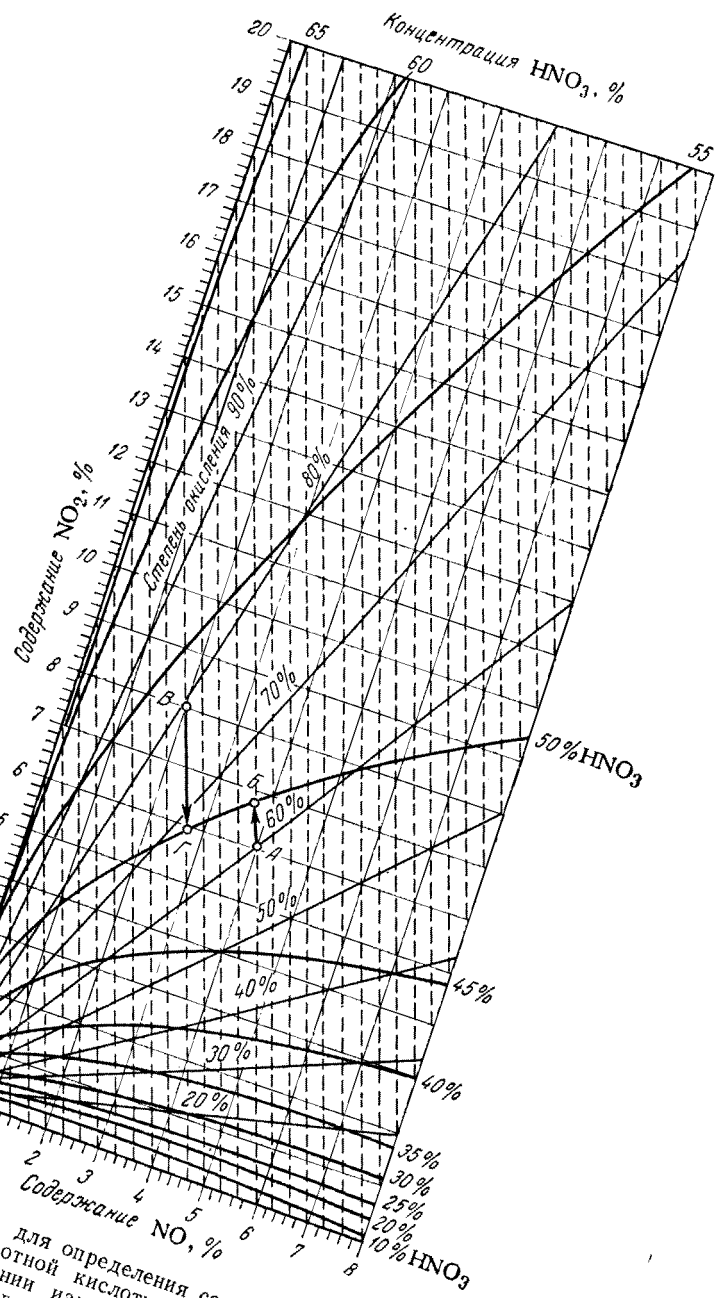
Температура, $^\circ\text{C}$	Концентрация HNO_3 , %	$\lg K_1$	K	Температура, $^\circ\text{C}$	Концентрация HNO_3 , %	$\lg K_1$	K
15	54,5	2,85	0,019	25	48,4	3,12	0,016
20	54,5	2,65	0,018	25	58,8	1,97	0,017
25	37,1	4,44	0,017	30	54,6	2,06	0,011
25	40,7	4,00	0,017	35	54,8	1,86	0,010

Таблица 33. Значения констант равновесия K_1
(по данным Е. В. Перова и Н. С. Торочешникова)

Концентрация HNO_3 , %	$\lg K_1$				
	при 15°C	при 10°C	при 0°C	при -10°C	при -20°C
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	4,65	5,301	5,603
50,1	3,258	3,499	4,10	4,751	5,013
55,0	2,650	2,708	3,459	4,159	4,351
59,5	2,152	2,35	2,903	3,707	3,750

А. В. Тихонов изучал частные константы K_1 в более широком интервале концентраций кислоты. По его данным, для кислоты, содержащей менее 68% HNO_3 , значения констант равновесия определяются уравнением

$$\lg K_1 = 21,98 - 0,1047 [\% \text{HNO}_3] - 0,0464T$$



Для кислоты, содержащей более 68% HNO_3 , частная константа равновесия K_1 не зависит от концентрации кислоты и определяется уравнением

$$\lg K_1 = -0,0414T + 13,38 \quad (\text{IV}, 4)$$

Это объясняется тем, что равновесные концентрации окиси азота над концентрированной кислотой малы и общее давление определяется почти исключительно давлением двуокиси азота.

Д. А. Чернобаев, исходя из исследований Ф. Чемберса и Т. Шервуда, выразил зависимость константы равновесия K_1 от концентрации азотной кислоты в виде уравнений:

$$\begin{aligned} \text{при } 15^\circ \text{C} \quad \lg K_1 &= 8,921 - 0,1114C_{\text{HNO}_3} \\ \text{при } 25^\circ \text{C} \quad \lg K_1 &= 8,561 - 0,1114C_{\text{HNO}_3} \\ \text{при } 30^\circ \text{C} \quad \lg K_1 &= 8,1137 - 0,1114C_{\text{HNO}_3} \\ \text{при } 35^\circ \text{C} \quad \lg K_1 &= 7,957 - 0,1114C_{\text{HNO}_3} \end{aligned}$$

где C_{HNO_3} — концентрация HNO_3 , вес. %.

Л. Я. Терещенко, В. П. Панов и М. Е. Позин изучали равновесие реакции между окислами азота и растворами азотной кислоты при следующих условиях: широком диапазоне изменений парциального давления окислов азота от 0,04 до 0,98 атм, степени окисления окислов азота 6—95%, концентрации HNO_3 от 5 до 80% и температуре от 20 до 70° С. Найденная ими зависимость $\lg K_1$ от температуры (в °К) и концентрации азотной кислоты в пределах от 0 до 62% описывается уравнением:

$$\lg K_1 = 2,188 \cdot 10^7 T^{-2,58} - 4,571 \cdot 10^2 T^{-1,424} C_{\text{HNO}_3}$$

При выводе уравнения константу полимеризации NO_2 авторы вычисляли по уравнению Боденштейна (III, 18).

На рис. IV-5 приведена номограмма для определения содержания окиси и двуокиси азота над раствором HNO_3 разной концентрации при 25° С. Номограмма построена по данным, помещенным в табл. 31.

Например, нитрозный газ, содержащий 10% NO и окисленный на 80% (8% NO_2 и 2% NO , точка В на номограмме), поглощается 50%-ной азотной кислотой. По достижении равновесия (точка Г) газ будет содержать 5,85% NO_2 и 2,7% NO , что по номограмме соответствует окислению окиси азота на 68%.

Превращение окислов азота в азотную кислоту составит:

$$\frac{10 - 5,85 - 2,7}{10} \cdot 100 = 14,5\%$$

Если применяется слабо окисленный нитрозный газ, например соответствующий точке А, то после установления равновесия газа с 50%-ной кислотой (точка Б) степень окисления окиси азота повысится с 60 до 65% вследствие разложения части азотной кислоты.

На рис. IV-6 приведена равновесная степень поглощения NO_2 растворами азотной кислоты. Анализ этой диаграммы позволяет уяснить трудность получения азотной кислоты концентрацией выше 60–65% HNO_3 при использовании нитрозных газов с низким парциальным давлением окислов азота.

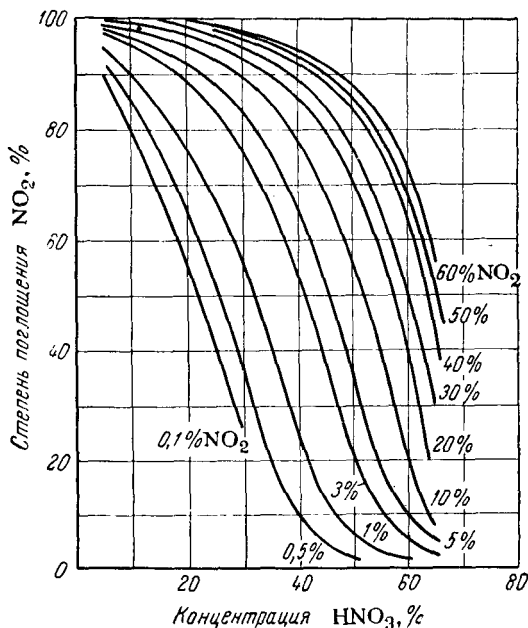
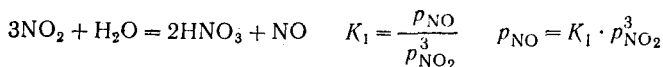
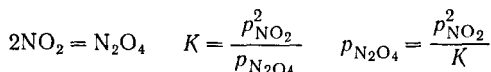


Рис. IV-6. Зависимость степени поглощения двуоксида азота от концентрации азотной кислоты в условиях равновесия при 35°C и общем давлении газа 1 атм.

Ниже приведен метод вычисления равновесного состава окислов азота над азотной кислотой, основанный на следующих реакциях:



и



Введем обозначения a , b , c для парциальных давлений начального газа и найдем парциальные давления конечных газов (в атм):

	До погло- щения	После поглощения
NO	a	$K_1 x^3$
NO_2	b	x
N_2O_4	c	x^2/K

Согласно реакции поглощения, количество образующейся окиси азота в 3 раза меньше количества поглощенной двуокиси азота.

Рассматривая молекулу четырехокиси азота как 2NO_2 , получим:

$$3(K_1x^3 - a) = (b + 2c) - \left(x + \frac{2x^2}{K}\right)$$

$$3K_1x^3 + \frac{2x^2}{K} + x = 3a + b + 2c \quad (\text{IV}, 5)$$

Когда степень поглощения окислов азота составит (в %):

$$z = \frac{(b + 2c) - \left(x + \frac{2x^2}{K}\right)}{b + 2c} \cdot 100$$

Степень превращения в азотную кислоту (в %):

$$y = \frac{2}{3} z$$

В качестве примера определим степень поглощения окислов азота 50%-ной азотной кислотой при 25°C и атмосферном давлении. В газе содержится 2% NO , 4,7% NO_2 , 1,6% N_2O_4 , или

$$a = 0,02 \text{ ат} \quad b = 0,047 \text{ ат} \quad c = 0,016 \text{ ат}$$

Пользуясь константами, приведенными в табл. 31, необходимо произвести расчет K согласно тому уравнению, по которому производилось вычисление K_1 , а именно:

$$\lg K = \lg \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = -\frac{2866}{T} + \lg T + 6,251$$

При 25°C величина $K = 0,128$, $K_1 = 456$. Тогда

$$3 \cdot 456x^3 + \frac{2x^2}{0,128} + x = 3 \cdot 0,02 + 0,047 + 2 \cdot 0,016$$

Из этого уравнения находим парциальное давление двуокиси азота в момент равновесия:

$$x = 0,0385 \text{ ат}$$

Далее находим парциальное давление окислов азота (NO и N_2O_4) в момент равновесия:

$$p_{\text{NO}} = K_1x^3 = 456 \cdot 0,0385^3 = 0,026 \text{ ат}$$

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{x^2}{K} = \frac{0,0385^2}{0,128} = 0,0116 \text{ ат}$$

Степень поглощения $\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4$:

$$z = \frac{(0,047 + 2 \cdot 0,016) - (0,0385 + 2 \cdot 0,0116)}{0,047 + 2 \cdot 0,016} \cdot 100 = 22\%$$

Таблица 34. Константы равновесия некоторых реакций
(по И. П. Кириллову и О. В. Самсонову)

Температура, °K	$K_{p,1} = \frac{p_4^4 \text{HNO}_3}{p_4^2 \text{NO}_2 p_3^2 \text{H}_2\text{O} p \text{O}_2}$	$K_{p,2} = \frac{p_4^4 \text{HNO}_3}{p_2 \text{N}_2\text{O}_4 p_3^2 \text{H}_2\text{O} p \text{O}_2}$	$K_{p,3} = \frac{p_2^2 \text{NO}_2 p_3^2 \text{HNO}_3}{p_2 \text{NO}_2 p_3^2 \text{H}_2\text{O}}$	$K_{p,4} = \frac{p_2^2 \text{HNO}_3}{p_2 \text{NO}_2 p_3^2 \text{H}_2\text{O} p \text{O}_2}$	$K_{p,5} = \frac{p_2^2 \text{HNO}_2}{p_2 \text{N}_2\text{O}_3 p_3^2 \text{H}_2\text{O}}$	$K_{p,6} = \frac{p_2 \text{HNO}_3 p_3^2 \text{HNO}_2}{p_2 \text{NO}_2 p_3^2 \text{H}_2\text{O}}$	$K_{p,7} = \frac{p_4^4 \text{HNO}_3}{p_4^2 \text{NO}_2 p_3^2 \text{H}_2\text{O} p \text{O}_2}$	$K_{p,8} = \frac{p_3^2 \text{HNO}_3}{p_3^2 \text{H}_2\text{O} p \text{O}_2} = \frac{p_3^2 \text{HNO}_3}{p_3^2 \text{H}_2\text{O} p \text{O}_2}$
298	$3,45 \cdot 10^7$	—	$4,48 \cdot 10^{-3}$	$7,83 \cdot 10^9$	1,27	$4,83 \cdot 10^{-2}$	$3,81 \cdot 10^{31}$	5,95
300	$2,17 \cdot 10^7$	$6,606 \cdot 10^5$	$4,13 \cdot 10^{-3}$	$5,23 \cdot 10^9$	1,42	$4,49 \cdot 10^{-2}$	$3,53 \cdot 10^{31}$	5,38
325	$9,73 \cdot 10^4$	$5,324 \cdot 10^4$	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$4,63 \cdot 10^7$	1,49	$1,79 \cdot 10^{-2}$	$7,34 \cdot 10^{25}$	1,63
350	$3,80 \cdot 10^2$	$7,19 \cdot 10^3$	$5,20 \cdot 10^{-4}$	$8,20 \cdot 10^5$	1,54	$5,26 \cdot 10^{-3}$	$8,27 \cdot 10^{20}$	$5,63 \cdot 10^{-1}$
375	4,61	$9,96 \cdot 10^2$	$2,17 \cdot 10^{-4}$	$2,13 \cdot 10^4$	1,57	$2,17 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{16}$	$2,12 \cdot 10^{-1}$
400	$1,01 \cdot 10^{-1}$	$1,93 \cdot 10^2$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$9,95 \cdot 10^2$	1,52	$1,29 \cdot 10^{-3}$	$9,44 \cdot 10^{12}$	$9,88 \cdot 10^{-2}$
425	$4,01 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^1$	$5,87 \cdot 10^{-5}$	$6,85 \cdot 10^1$	1,56	$5,53 \cdot 10^{-3}$	$5,42 \cdot 10^9$	$4,88 \cdot 10^{-2}$
450	$2,26 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^1$	$3,54 \cdot 10^{-5}$	6,48	1,58	$3,28 \cdot 10^{-4}$	$7,71 \cdot 10^6$	$2,63 \cdot 10^{-2}$
475	$1,70 \cdot 10^{-5}$	1,89	$2,14 \cdot 10^{-5}$	$7,96 \cdot 10^{-1}$	1,68	—	$2,35 \cdot 10^4$	$1,59 \cdot 10^{-2}$
500	$1,27 \cdot 10^{-6}$	1,79	$1,39 \cdot 10^{-5}$	$1,18 \cdot 10^{-1}$	1,71	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^2$	$1,02 \cdot 10^{-2}$
525	$1,25 \cdot 10^{-7}$	—	—	$2,28 \cdot 10^{-2}$	1,78	—	—	$6,53 \cdot 10^{-3}$
550	$1,69 \cdot 10^{-8}$	$1,91 \cdot 10^{-1}$	$7,87 \cdot 10^{-6}$	$4,77 \cdot 10^{-3}$	1,81	$8,12 \cdot 10^{-5}$	$1,79 \cdot 10^{-2}$	$4,31 \cdot 10^{-3}$
575	$2,81 \cdot 10^{-9}$	—	—	$1,42 \cdot 10^{-3}$	1,85	—	—	$2,94 \cdot 10^{-3}$
600	$5,62 \cdot 10^{-10}$	$1,34 \cdot 10^{-1}$	$5,02 \cdot 10^{-8}$	$4,13 \cdot 10^{-4}$	1,91	$3,80 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$2,17 \cdot 10^{-3}$

Степень превращения двуокиси азота в кислоту:

$$y = \frac{2 \cdot 22}{3} = 14,6\%$$

На практике степень превращения окислов азота в азотную кислоту иногда рассчитывают по разности парциальных давлений всех окислов азота в начальном и конечном газе, например:

$$P_{\text{нач}} = a + b + 2c = 0,02 + 0,047 + 0,032 = 0,099 \text{ ат}$$

$$P_{\text{кон}} = K_1 x^3 + \frac{2x^2}{K} + x = 456 \cdot 0,0385^3 + \frac{2 \cdot 0,0385^3}{0,128} + 0,0385$$

$$P_{\text{кон}} = 0,0877 \text{ ат}$$

Доля всех окислов азота, превращенных в азотную кислоту, от начального их количества составит:

$$\frac{P_{\text{нач}} - P_{\text{кон}}}{P_{\text{нач}}} = \frac{0,099 - 0,0877}{0,099} = 0,114$$

или 14,6% количества двуокиси азота.

Количество поглощенных нитрозных газов пропорционально уменьшению парциального давления окислов азота. Уменьшение парциального давления окислов азота вследствие превращения их в азотную кислоту можно определить по уравнению:

$$R = C (P_{\text{нач}} - P_{\text{кон}})$$

При установившемся равновесии коэффициент $C = 1$. Если равновесие не достигается, коэффициент C будет характеризовать степень его достижения или в случае поглощения нитрозных газов в абсорбционных колоннах тарельчатого типа коэффициент полезного действия тарелок. Тогда количество окислов азота, превращенных в азотную кислоту, составит:

$$f = \frac{R}{P_{\text{нач}}} Q$$

где Q — общее количество окислов азота, содержащихся в газе.

В соответствии с реакцией на получение азотной кислоты расходуется количество двуокиси азота, равное $1,5f$, регенерируется количество окиси азота, равное $0,5f$, расходуется воды на реакцию тоже $0,5f$. В табл. 34 приведены константы равновесия возможных реакций образования азотной и азотистой кислот.

3. СКОРОСТЬ ПОГЛОЩЕНИЯ ОКИСЛОВ АЗОТА И ОБРАЗОВАНИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Скорость установления равновесия между окислами азота и азотной кислотой довольно велика, и при взаимодействии окислов азота низкой концентрации с кислотой в обычных условиях эта скорость во много раз больше скорости образования NO_2 равновесной

концентрации из окиси азота. По некоторым данным, равновесие между двуокисью азота и кислотой устанавливается за 1,2 сек. По другим данным, установление равновесия длилось 4 ч, но степень поглощения двуокиси азота была почти такая же, как по первым данным, что позволяет иногда рассчитывать производительности поглотительных башен по времени, необходимому для окисления окиси азота, и по степени поглощения образовавшейся двуокиси азота согласно уравнению равновесия. Подобный расчет дает возможность определить свободный объем поглотительных башен, но для определения поверхности насадки он непригоден. Такой метод является приближенным, хотя при определенных соотношениях между поверхностью насадки и свободным объемом он дает лишь незначительное расхождение между практическими и расчетными

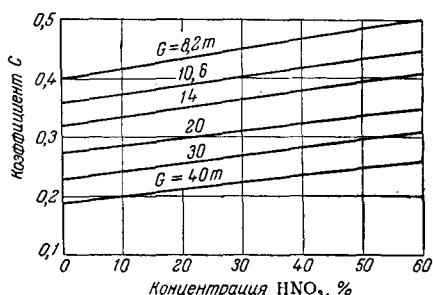


Рис. IV-7. Значение коэффициентов C для расчета абсорбционных колонн с барботажными колпачками, работающих при 7 ат и 30° С (G — суточная производительность колонн, т моногидрата).

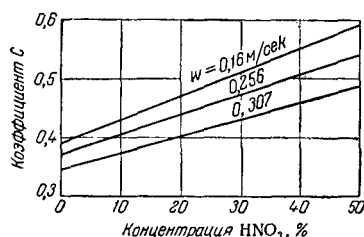


Рис. IV-8. Значения коэффициентов C для расчета абсорбционных колонн с ситчатыми тарелками, работающих при 3,5 ат и 35—37° С.

данными. Поправочный коэффициент C для насадочных абсорберов, работающих при атмосферном давлении, составляет 0,9—0,92.

Для расчета барботажных поглотительных колонн этот метод дает результаты, хорошо согласующиеся с практическими. Точность результатов повышается при введении коэффициента, характеризующего степень достижения равновесия между газами и кислотой. Коэффициент определяется практически. Так, для стандартной колонны диаметром 1,7 м с 26 тарелками и 36 барботажными колпачками, рассчитанной на поглощение окислов азота под давлением 7 ат, введен поправочный коэффициент C , который при нагрузке 10,6 т HNO_3 в сутки равен 0,45 для 57%-ной кислоты и 0,39 для 16%-ной кислоты.

На рис. IV-7 приведены значения практических поправочных коэффициентов при 30° С. На рис. IV-2 даны (по исследованиям В. И. Конвисара) поправочные коэффициенты C для расчета абсорбционных колонн с ситчатыми тарелками, работающих под давлением 3,5 ат (диаметр отверстий в тарелках 2 мм, шаг 8 мм).

Скорость газа w , указанная на кривых, относится к общему сечению колонны, температура процесса колебалась в пределах 35—37°С. Однако практика показала, что эти коэффициенты необходимо уменьшить на 10%.

Как установлено авторами совместно с Е. И. Кордышем и В. И. Конвисаром, коэффициент C , характеризующий степень достижения равновесия (кинетический фактор) или к. п. д. ситчатых тарелок при абсорбции окислов азота в абсорбционных колоннах, зависит от ряда факторов.

Уравнение, выведенное авторами для расчета к. п. д. ситчатых тарелок в абсорбционных колоннах, имеет следующий вид:

$$C = a + kC_{\text{HNO}_3} + 0,0041P^{1,85} + 0,067h - 0,002t - 0,43w \quad (\text{IV}, 6)$$

где a — постоянная (для тарелок с диаметром отверстий 2 мм и шагом 8 мм при концентрации окислов азота в исходном газе 8—9% равна 0,3);

C_{HNO_3} — концентрация азотной кислоты, вес. %;

P — давление газа, ат;

h — расстояние между тарелками, м;

t — температура кислоты, °С;

w — скорость газа, м/сек;

k — коэффициент, зависящий от давления и скорости газа, определяют по уравнению:

$$k = 0,0071 + 2 \cdot 10^{-4}P - 0,015w$$

Это уравнение выведено на основе экспериментальных данных, полученных для следующих условий: концентрация кислоты 0—55%; давление 1—6 ат; расстояние между тарелками 0,2—1,0 м; температура 20—35°С; скорость газа 0,2—0,6 м/сек; диаметр отверстий на тарелках 1—5 мм и свободное их сечение от 3 до 15%.

Значения коэффициентов a в обобщенном уравнении (IV, 6) приведены на рис. IV-9.

В интервале размеров отверстий от 1 до 5 мм коэффициент a может быть вычислен по уравнению:

$$\lg a = -0,35 - 0,01S - 0,357 \lg d$$

Ниже приведены коэффициенты ситчатых тарелок a при различных диаметрах отверстий d и разной площади сечения отверстий S :

S, %	Диаметр отверстий, мм			
	1	2	3	5
3	0,426	0,341	0,286	0,251
5	0,396	0,311	0,266	0,231
8	—	0,291	0,246	0,211
10	—	0,276	0,231	0,196

Возрастание скорости абсорбции окислов азота на ситчатых тарелках с уменьшением свободного сечения отверстий обусловлено

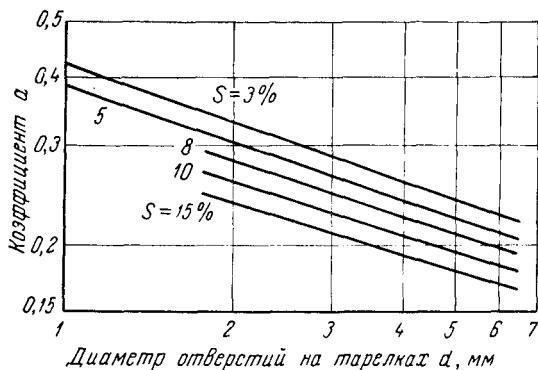


Рис. IV-9. Зависимость коэффициентов α от диаметра отверстий на тарелках d и доли площади (S) сечения этих отверстий от общей площади тарелки.

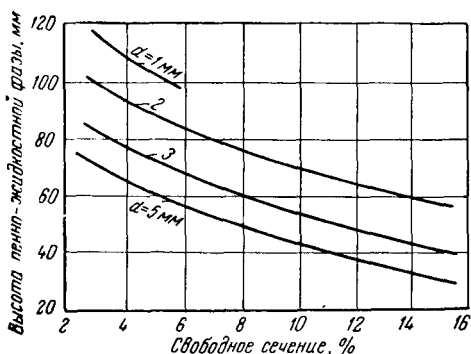


Рис. IV-10. Зависимость высоты пены от свободного сечения S и диаметра отверстий d (скорость газа 0,2 м/сек, давление 5 атм и концентрация кислоты 26 %).

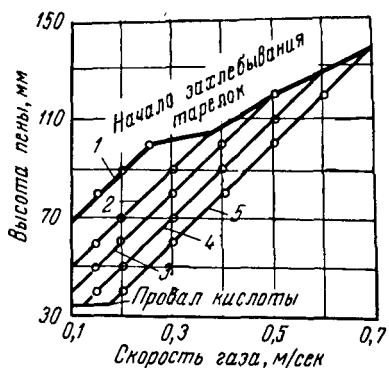


Рис. IV-11. Зависимость высоты пены, пределов захлебывания и провала жидкости на тарелках абсорбционной колонны с диаметром отверстий 2 мм от скорости газа при различной площади свободного сечения отверстий тарелок (давление 5 ат, температура 35° С, концентрация кислоты 25–27 %, высота перелива 35 мм):

1 — $S=3,180\%$; 2 — $S=5,150\%$; 3 — $S=8,270\%$; 4 — $S=10\%$; 5 — $S=150\%$.

увеличением высоты пенной фазы на тарелках (рис. IV-10 и рис. IV-11).

При указанных выше условиях (5 ат, 35° С, 26%-ная HNO_3) высота пенной фазы H (в мм) в зависимости от диаметра d (в мм)

и свободного сечения S (в %) отверстий может быть определена по эмпирическому уравнению:

$$H = 1883 \frac{(d + 1,412)(w + 0,068)}{d(S + 8,38)}$$

Одновременно с возрастанием скорости абсорбции окислов азота, уменьшением размера и свободного сечения отверстий увеличивается и гидравлическое сопротивление тарелок. Изменение гидравлического сопротивления ситчатых тарелок ΔP (в мм вод. ст.)

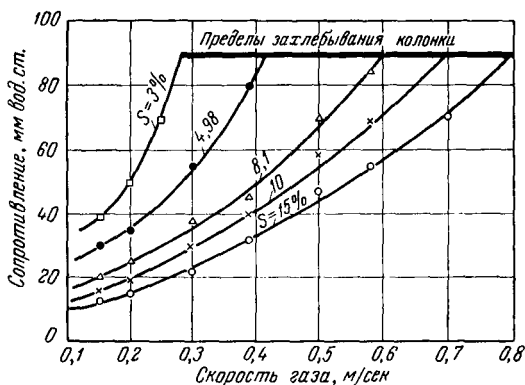


Рис. IV-12. Зависимость гидравлического сопротивления ситчатых тарелок от скорости газа и свободного сечения отверстий S (в %) при диаметре отверстий 2 мм, концентрации кислоты 26%, давлении 5 ат и температуре 35°С.

при наличии слоя пены при давлении 5 ат, температуре 35°С и 26%-ной азотной кислоте приведено на рис. IV-12. Оно может быть рассчитано по эмпирическому уравнению:

$$\Delta P = 4978 \frac{w + 0,127}{(d + 1,075)(S + 5,185)}$$

Расчеты показывают, что наиболее эффективными тарелками являются ситчатые тарелки с диаметром отверстий 1—2 мм (в среднем 1,5 мм) и свободным их сечением в пределах 3—5%. С повышением давления оптимальный размер отверстий уменьшается до 1 мм.

Пользуясь уравнением (IV, 6), можно проанализировать влияние основных факторов процесса абсорбции на повышение коэффициента полезного действия абсорбционных колонн, применяемых для поглощения окислов азота. На основании полученных данных определяют соотношение между продолжительностью процесса окисления окиси азота и продолжительностью поглощения образовавшихся окислов азота. Для колонн с ситчатыми тарелками, имеющими указанные выше характеристики, оптимальное расстояние между тарелками находят по данным рис. IV-13 или по

эмпирическому уравнению, выведенному нами совместно с Е. И. Кордышем:

$$h_n = \frac{1,3}{P_n} \left(1 + \frac{2A_n^{0,22}}{(100 - A_n)^{0,78}} \right) \quad (IV, 7)$$

где h_n — свободное расстояние между тарелками (за вычетом высоты слоя жидкости на тарелке), м;

P_n — давление, ат;

A_n — общая степень абсорбции, достигаемая на данной (n -ной) тарелке, %.

Как видно из уравнения (IV, 7) и рис. IV-13, с уменьшением давления и понижением концентрации нитрозных газов в процессе

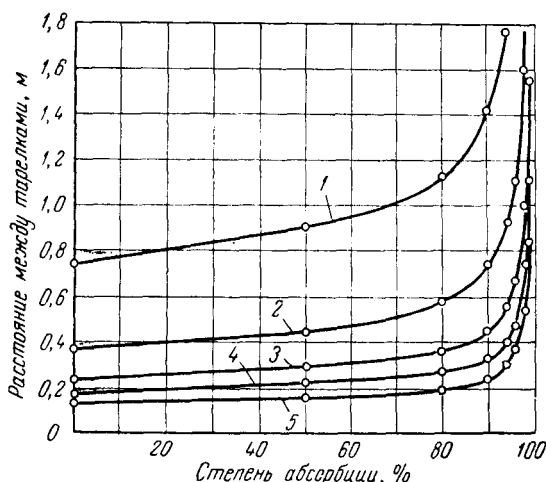


Рис. IV-13. Оптимальное расстояние между ситчатыми тарелками в абсорбционной колонне при поглощении окислов азота в зависимости от желаемой степени абсорбции на тарелке:

1 — при 1,7 ат; 2 — при 3,4 ат; 3 — при 5,2 ат; 4 — при 7,4 ат; 5 — при 10 ат.

абсорбции расстояние между тарелками должно увеличиваться тем больше, чем выше заданная степень абсорбции окислов азота. При соблюдении этого условия общий объем и вес абсорбционной колонны будут наименьшими. По конструктивным соображениям абсолютное расстояние между тарелками можно менять, но это изменение целесообразно производить в соответствии с изложенным выше принципом.

Во французском патенте 1255373 (1961 г.) предложено расстояние между первыми по ходу газа тарелками (в м) абсорбционной колонны рассчитывать по формуле:

$$h = \frac{2V}{SN(N-1)}$$

где V — общий свободный абсорбционный объем колонны, $м^3$;
 S — площадь поперечного сечения колонны, $м^2$;
 N — число тарелок.

Расстояние между последующими тарелками должно составлять $2h, 3h$ и т. д.

Ф. Чемберс и Т. Шервуд считают, что в процессе поглощения окислов азота растворами азотной кислоты регулирующим фактором является скорость диффузии двуокиси азота через пленку кислотного тумана, образующуюся на границе раздела газовой и жидкой фаз. Количество двуокиси азота, поглощенной раствором азотной кислоты [в $моль/(см^2 \cdot сек)$], определяется уравнением:

$$Q_{NO_2} = \frac{P}{RTp_b x} (2D_{N_2O_4} p_{N_2O_4} + D_{NO_2} p_{NO_2})$$

где P , $p_{N_2O_4}$, p_{NO_2} , p_b — общее давление газа, парциальные давления N_2O_4 , NO_2 , инертных газов, ат;

R — универсальная газовая постоянная, $см^3 \cdot атм / (моль \times \text{град})$;

T — температура, $^{\circ}K$;

x — эффективная толщина пленки, $см$;

$D_{N_2O_4}$, D_{NO_2} — коэффициенты диффузии N_2O_4 и NO_2 , $см^2/сек$.

По данным К. Денбайя и А. Прайнса, скорость процесса абсорбции определяется кинетикой поглощения N_2O_4 .

Количество поглощенной NO_2 [в $моль/(см^2 \cdot сек)$] можно определить также по уравнению, выведенному П. Кодлом и К. Денбайем:

$$Q_{NO_2} = bC_{N_2O_4} = bKC_{NO_2}^2$$

где K — константа равновесия, равная отношению $C_{N_2O_4} : C_{NO_2}^2$;

b — коэффициент, составляющий 2—8 $см/сек$ при $25^{\circ}C$ и 10—15 $см/сек$ при $45^{\circ}C$ и числе Рейнольдса в пределах 1200—3000 для газа и 100—600 для жидкости.

Согласно данным М. Петерса, скорость поглощения окислов азота водой, как чисто химический процесс, определяется следующим уравнением:

$$-\frac{dC_{N_2O_4}}{d\tau} = k_1 C_{N_2O_4} C_{H_2O} - k_2 C_{HNO_2} C_{HNO_3}$$

где k_1 и k_2 — константы скорости прямой и обратной реакций.

С учетом протекания реакции разложения азотистой кислоты и равновесия между $2NO_2$ и N_2O_4 М. Петерс вывел уравнение, представленное ниже в интегральном виде:

$$\frac{1}{V p_f} = \left(\frac{1}{V p_0} - 2 \sqrt{K_p} \ln \frac{p_0}{p_1} \right) + \beta \tau$$

где p_f и p_0 — парциальное давление N_2O_4 в конечном и исходном газе, ат;

K_p — константа равновесия, равная $p_{N_2O_4}/p_{NO_2}^2$, ат⁻¹;

β — коэффициент, зависящий от температуры (при поглощении окислов азота водой $\beta=1$);

τ — время абсорбции, сек.

Н. М. Жаворонков и Ю. М. Мартынов установили наличие двух переходных областей процесса абсорбции. В первой области при малом содержании NO_2 в газе (до 0,3%) скорость абсорбции пропорциональна концентрации NO_2 и не зависит от линейной скорости газа. Во второй области при более высоком содержании NO_2 в газе скорость абсорбции зависит от линейной скорости газа. Переход процесса абсорбции из одной области в другую происходит при концентрации NO_2 , названной указанными авторами концентрацией динамического равновесия.

Скорость абсорбции двуокиси азота определяется следующими уравнениями:

$$G = K_1 C_{cp} \quad (\text{в первой области})$$

$$G = K_2 (C_{cp} - C) \quad (\text{во второй области})$$

где G — скорость абсорбции NO_2 , кмоль/(м²·сек);

K_1 и K_2 — коэффициенты абсорбции NO_2 , кмоль/(м²·сек);

C_{cp} — средняя концентрация NO_2 в газовой фазе, %;

C — концентрация динамического равновесия NO_2 , %.

Зависимость концентрации динамического равновесия от концентрации азотной кислоты может быть описана уравнением

$$C = 25 \cdot 10^{-3} C_{HNO_3} - 0,8$$

где C_{HNO_3} — концентрация HNO_3 , вес. %.

Зависимость коэффициента абсорбции от концентрации азотной кислоты (в пределах 20—66%) можно выразить эмпирическим уравнением:

$$K_2 \cdot 10^7 = 0,295 (C'_{HNO_3} - C_{HNO_3})$$

где C'_{HNO_3} — концентрация азеотропной смеси азотной кислоты и воды (68,4 вес. % HNO_3).

При 20° С и линейной скорости газа 1 м/сек абсолютные значения $K_2 \cdot 10^7$ равны:

Концентрация HNO_3 , %	66	40	30	20
$K_2 \cdot 10^7$	0	7	10	13

В приведенном методе расчета процесс окисления окиси азота рассчитывается как гомогенный, протекающий в газовой фазе между тарелками. В применяемых коэффициентах α и C (см. уравнение IV, 6) учтены параметры всех процессов, связанных с образованием азотной кислоты как в газовой, так и жидкой фазах.

В промышленных условиях скорость абсорбции двуокиси азота определяется скоростью ее диффузии.

По данным В. И. Атрощенко и И. И. Литвиненко, скорость растворения двуокиси азота в водных растворах азотной кислоты определяется уравнением

$$-\frac{dp_{\text{NO}_2}}{d\tau} = k p_{\text{NO}_2}$$

При поглощении двуокиси азота на поверхности, смоченной раствором азотной кислоты, время растворения NO_2 (в сек) можно выразить уравнением:

$$\tau = \frac{\rho}{k} \ln \frac{p_n}{p_k}$$

где ρ — гидравлический радиус трубки или колец насадки, см;
 k — константа скорости растворения NO_2 , зависящая от температуры, концентрации азотной кислоты и других факторов, см/сек;
 p_n и p_k — парциальные давления NO_2 на входе и выходе, ат.

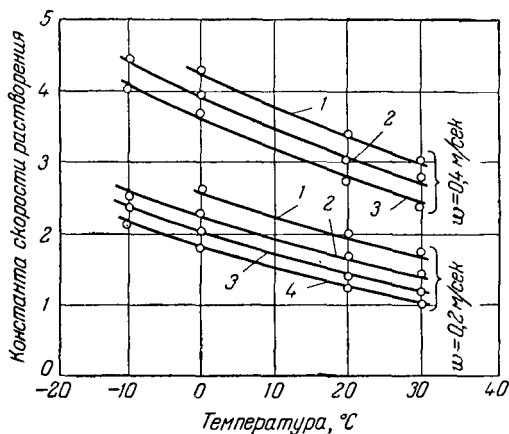


Рис. IV-14. Зависимость константы скорости растворения NO_2 от температуры, концентрации кислоты и линейной скорости газа W :

1 — в воде; 2 — в 20%-ной HNO_3 ; 3 — в 40%-ной HNO_3 ; 4 — в 50%-ной HNO_3 .

Область применения данного уравнения ограничивается равновесной степенью превращения NO_2 в соответствии с равенством

$$K = \frac{p_{\text{NO}}}{p_{\text{NO}_3}^3}$$

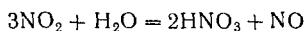
На рис. IV-14 приведены константы скорости растворения NO_2 в растворах азотной кислоты различной концентрации при скорости газа 0,2 и 0,4 м/сек.

В пределах линейной скорости газа $w = 0,2 - 0,4$ м/сек, концентрации кислоты $C_{\text{HNO}_3} = 0 - 60\%$ HNO_3 , температуры t от -10 до

+40° С зависимость k_p от этих факторов можно определить по эмпирическому уравнению:

$$k_p = \frac{5,2w}{0,84 + w} [0,253 - (80C_{\text{HNO}_3} + C_{\text{HNO}_3}^2 + 280t + t^2) 0,875 \cdot 10^{-5}]$$

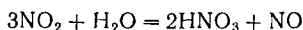
Константу скорости поглощения NO_2 с образованием азотной кислоты по реакции



можно определить по уравнению:

$$k_n = \frac{2,14w}{0,289 + w} [0,19 - 10^{-5} (52,5C_{\text{HNO}_3} + 2,12C_{\text{HNO}_3}^2 + 230t + t^2)]$$

При обычной температуре абсорбции окислов азота разбавленной азотной кислотой (30—40° С) скорость разложения азотистой кислоты не контролирует скорость образования азотной кислоты. Количество выделяющейся окиси азота соответствует $1/3$ поглощаемой двуокиси азота по реакции:



При понижении температуры абсорбции окислов азота до —10° С количество выделившейся окиси азота составляет всего $1/5$ часть растворенной окиси азота. Часть двуокиси азота не успевает прореагировать с водой и накапливается в виде растворенного газа.

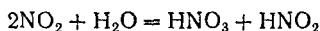
В этом случае процесс определяется скоростью химических реакций:



В результате многочисленных исследований механизм образования разбавленной азотной кислоты из окислов азота можно представить следующим образом.

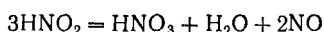
В газовой фазе двуокись и четырехокись азота постоянно находятся в состоянии химического равновесия и их перенос на поверхность соприкасающихся фаз совершается в соответствии с законом молекулярной диффузии газов. В пограничном слое газ — жидкость происходит переход NO_2 в жидкую фазу. Скоростью этого процесса при обычных условиях абсорбции и определяется скорость перехода NO_2 в раствор.

Затем после растворения NO_2 происходит химическая реакция

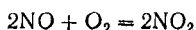


которая при сравнении с процессом диффузии протекает относительно быстро.

Далее в жидкой фазе происходит сравнительно медленное разложение азотистой кислоты:



Образующаяся окись азота частично окисляется в растворе кислородом, но большая часть NO взаимодействует с кислородом уже в газовой фазе по гомогенной реакции:



Последняя стадия является самой медленной и контролирует весь процесс образования азотной кислоты.

Одновременно с абсорбцией окислов азота и протеканием химических реакций в растворе в газовой фазе частично происходят те же реакции, что и в жидкой, приводящие к образованию азотной кислоты.

В соответствии с приведенным механизмом образование азотной кислоты из окислов азота, содержащих большое количество NO, определяется диффузионным сопротивлением газов. При снижении концентрации окиси азота основная величина диффузионного сопротивления приходится на жидкую фазу.

На поверхности соприкосновения газовой и жидкой фаз скорость абсорбции ограничивается установлением равновесия. Путем интенсивного перемешивания обеих фаз можно сдвинуть равновесие между ними и снизить диффузионное сопротивление в обеих фазах. Одним из таких методов является установление барботажного режима абсорбции окислов азота, главным образом в абсорбционной колонне с ситчатыми тарелками.

В результате применения ситчатых тарелок вспененный слой жидкости удерживается на тарелке без значительного протекания через отверстия и уноса потоков пара и жидкости с газами.

По данным М. Е. Позина, такой режим ограничивается числом Рейнольдса, нижний предел которого 80 000—100 000, а верхний 260 000—280 000.

При поглощении окислов азота при атмосферном давлении решающим фактором остается время окисления окиси азота. Это позволило Д. А. Чернобаеву для приближенных расчетов определять время поглощения по времени, необходимому для окисления окиси азота. С учетом того, что при поглощении двуокиси азота выделяется $1/3$ окиси азота, общее количество окиси азота при многократном окислении, наблюдаемом в поглотительных башнях, будет в 1,5 раза больше, чем при однократном окислении (см. расчет на стр. 124).

Поэтому время, необходимое для многократного окисления окиси азота, можно рассчитать по уравнению (III. 8), подставляя вместо $\gamma = b/a$ соответственно $\gamma = b/1,5a$. Например, время, необходимое при 30° С для многократного окисления на 95% газа, содержащего 9,8% NO и 9,4% O₂, определяется следующим образом:

$$2a = 0,093 \quad b = 0,094 \quad \gamma = \frac{b}{1,5a} = \frac{0,094}{1,5 \cdot 0,049} = 1,278$$

$$k_p = 42,8 \text{ (по табл. 24, стр. 92)}$$

$$\tau = \frac{\alpha}{k_p a^2 (\gamma - 1) (1 - \alpha)} + \frac{2,3}{(\gamma - 1)^2} \lg \frac{\gamma (1 - \alpha)}{\gamma - \alpha}$$

$$\tau = \frac{0,95}{42,8 \cdot 0,049^2 (1,278 - 1) (1 - 0,95)} + \frac{2,3}{(1,278 - 1)^2} \lg \frac{1,278 (1 - 0,95)}{1,278 - 0,95}$$

$$\tau = 460 \text{ сек}$$

Для однократного окисления газа этого же состава в указанных условиях потребуется 176 сек, так как при однократном окислении

$$\gamma = \frac{b}{a} = \frac{0,094}{0,049} = 1,918$$

Недостатком этого метода расчета является то, что по нему предполагается полное поглощение двуокиси азота, происходящее параллельно с окислением окиси азота, и не учитывается влияние концентрации кислоты на скорость поглощения окислов азота.

Как следует из приведенных выше данных, скорость поглощения двуокиси азота 65—70 %-ной азотной кислотой близка к нулю.

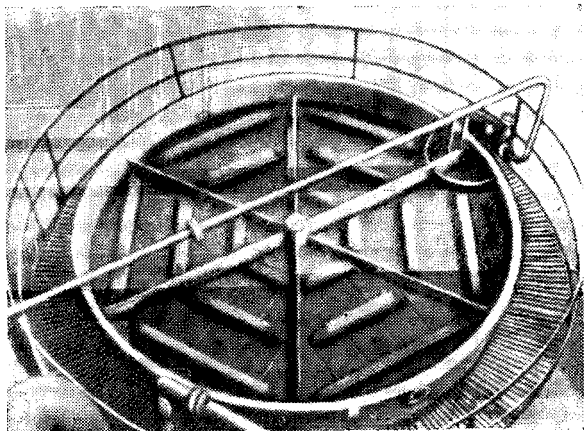


Рис. IV-15. Абсорбционная тарелка фирмы «Кюльман» (Жиро-абсорбер).

В пределах концентрации азотной кислоты от 0 до 70% поглощение окислов азота сопровождается растворением их в воде и образованием в конечном итоге азотной кислоты. Как показали исследования, повышение концентрации азотной кислоты от 70 до 100% снова приводит к быстрому увеличению скорости поглощения двуокиси азота. В этом случае поглощенные окислы азота образуют раствор двуокиси азота в азотной кислоте.

Большое влияние на скорость поглощения окислов азота растворами азотной кислоты оказывает предварительное окисление окиси азота. По данным Ж. Шассиньоля, для достижения 33% абсорбции окислов азота под давлением 4,5 ат достаточно 3 тарелки, если степень окисления окиси азота равна 100%, в то время как при 80%-ной степени окисления окиси азота для такой же степени абсорбции требуются 22 тарелки. Ж. Шассиньоль установил также оптимальное соотношение между степенью окисления окиси азота

и концентрацией азотной кислоты, при которых скорость суммарного процесса имеет максимальную величину.

Ж. Шассиньоль и Б. Жаррольт придают большое значение протеканию процесса вторичного окисления окиси азота в жидкой фазе. По данным этих авторов, окисление происходит в условиях, близких к равновесному состоянию между кислотой и соприкасающимся с ней газом.

При понижении температуры вследствие увеличения растворимости кислорода в кислоте, насыщенной окисью азота, скорость окисления значительно увеличивается. На этой основе фирма «Кюльман» (Франция) сконструировала окислительно-абсорбционную колонну (Жиро-абсорбер) с тарелками сложной конструкции (рис. IV-15).

Тарелки разделены расходящимися от центра перегородками на шесть равных секторов. Одна из перегородок пригнана к тарелке герметично. У остальных имеются верхние или нижние выемки. В силу этого движение жидкости на тарелке происходит по круговой траектории.

По данным фирмы «Кюльман», удельный объем колонны, приходящийся на 1 т азотной кислоты в сутки, при абсорбции окислов азота под давлением 3 ат составляет 3,2 м³. Этот объем мало чем отличается от объема абсорбционных колонн, снабженных ситчатыми тарелками более простой конструкции. Следовательно, преимущества при использовании тарелок сложной конструкции для получения 50—55%-ной кислоты сравнительно невелики.

Величина удельного абсорбционного объема, приходящегося на 1 т HNO₃ в сутки, позволяет судить о скорости процесса получения из окислов азота азотной кислоты.

Зависимость удельного абсорбционного объема (в м³/т HNO₃ в сутки), необходимого для переработки нитрозных газов, образующихся в результате окисления аммиака воздухом при обычных условиях с получением 48—55%-ной азотной кислоты, от степени абсорбции окислов азота и давления приведена на рис. IV-16.

По Е. И. Перлову, обобщившему заводские данные, зависимость удельного абсорбционного объема колонн приходящегося на 1 т моногидрата в сутки, включая кислоту, полученную в конденсаторе-холодильнике, от давления P (в ат) при 98%-ной степени

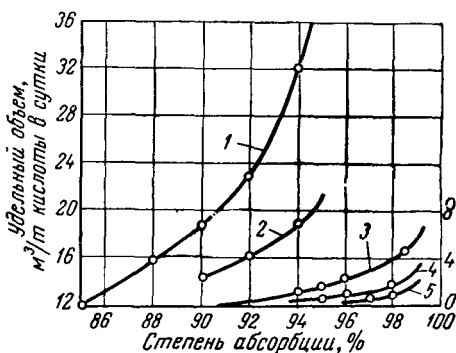


Рис. IV-16. Зависимость удельного абсорбционного объема от давления и степени абсорбции:

1 — давление 1 ат; 2 — то же, 1,7 ат; 3 — то же, 3,5 ат; 4 — то же, 5 ат; 5 — то же, 8 ат.

абсорбции окислов азота выражается уравнением:

$$V = 26P^{-1,8}$$

Из анализа этого уравнения и кривых, изображенных на рис. IV-16, следует, что с повышением давления удельный абсорбционный объем сильно уменьшается. Несмотря на то что толщина стенок абсорбционной колонны увеличивается пропорционально давлению в первой степени, с повышением давления капитальные затраты все же значительно уменьшаются. Поэтому перспективным решением является проведение процесса абсорбции окислов азота при более высоких давлениях, порядка 15—20 ат.

Увеличение размеров абсорбционной колонны позволяет снизить удельные капитальные затраты и амортизационные отчисления. Поэтому повышение мощности агрегатов также приводит к снижению затрат на строительство азотнокислотных заводов.

В 1965 г. средняя мощность агрегатов производства азотной кислоты, вводимых в строй крупными иностранными фирмами, составляла 350 т/сутки моногидрата. В настоящее время эти фирмы строят агрегаты мощностью 700—900 т/сутки. Ведется проектирование систем с мощностью одного агрегата 1000—1500 т/сутки.

Естественно, что создание агрегатов большой мощности в сочетании с применением более высокого давления для абсорбции окислов азота позволит добиться более низкой себестоимости продукции.

Согласно исследованиям А. Н. Цейтлина и Ю. В. Лендера, удельный объем абсорбционной колонны ситчатого типа V (в м³/т кислоты, получаемой в сутки) для переработки концентрированных окислов азота (C_{NO_2} в %) при атмосферном давлении и степени абсорбции 98% можно определить по эмпирическому уравнению:

$$V = \frac{7000}{C_{NO_2}^2} - 0,0127C_{NO_2}$$

Г. А. Скворцов, И. П. Кириллов и М. М. Караваев изучали концентрацию кислоты, образующейся в холодильниках-конденсаторах трубчатого типа, в зависимости от различных факторов. В результате для расчета концентрации HNO_3 было предложено уравнение:

$$C_{HNO_3} = A + 0,026p_{NO_2+NO} - 12,31e^{-0,065\tau} - 0,0062t^{1,806}$$

где C_{HNO_3} — концентрация азотной кислоты в конденсате, %;

p_{NO_2+NO} — парциальное давление окислов азота в исходном газе мм рт. ст.;

τ — время пребывания газа в холодильнике, сек;

t — конечная температура охлаждения газа, °С.

Значения A в зависимости от отношения $(NO_2 + NO) : H_2O = n$ приведены ниже:

n	...	0,6	0,7	0,8	1	2
A	...	54,2	56,3	58,1	60,4	63,0

Исследования проводились при парциальных давлениях в пределах 100—7000 мм рт. ст., времени пребывания газа в холодильнике 2—100 сек, конечной температуре охлаждения 10—100° С и степени окисления окиси азота не ниже 60%. Погрешность в расчетах составляла около 5%.

По данным шведской фирмы «Джонсон Констракин К°», холодильнике-конденсаторе пластинчатой конструкции можно получить более слабый конденсат, чем в холодильнике трубчатого типа:

Давление газа, ат	4	5	6	7
Содержание HNO_3 в конденсате, %	11	14	17	23

В практических условиях нашли применение установки для получения азотной кислоты, в которых абсорбция окислов азота проводилась при давлении 1; 1,2; 1,7; 3,5; 4; 4,5; 5; 7 и 9 ат.

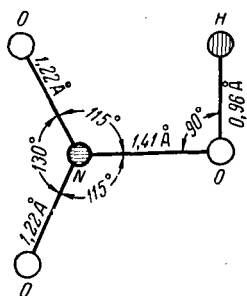
В Советском Союзе в 1966 г. около 23% азотной кислоты получали в системах при атмосферном давлении, 27% — под давлением и 50% в комбинированных системах. В перспективе системы, работающие под давлением, найдут наибольшее распространение.

На предприятиях европейских стран широко применяются комбинированные системы. В США азотную кислоту производят главным образом на установках под давлением.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Чистая безводная азотная кислота малоустойчива и разлагается при обычных температурах.

Молекула HNO_3 имеет следующее строение:



В газовой фазе молекула HNO_3 является плоской. Температура кристаллизации HNO_3 равна $-41,58^\circ \text{C}$. При этой температуре кристаллы имеют белоснежный вид. Элементарная ячейка кристаллической решетки азотной кислоты содержит 16 молекул HNO_3 . Плотность кристаллической HNO_3 1895 кг/м^3 .

В пределах от -30 до $+50^\circ\text{C}$ плотность азотной кислоты (г/см^3) можно определить по уравнению, предложенному Г. А. Антипенко и др.:

$$d = 1,5492 - 0,00183t$$

где t — температура, $^\circ\text{C}$.

Плотность жидкой HNO_3 увеличивается с повышением давления. При 20°C и давлении 1, 102 и 340 атм она составляет соответственно 1512,6; 1526,4 и 1547 кг/м^3 .

Температура кипения чистой азотной кислоты при атмосферном давлении составляет $82,6^\circ\text{C}$.

Мольную теплоемкость паров HNO_3 в пределах $230\text{—}300^\circ\text{C}$ можно определить по уравнению [в $\text{ккал}/(\text{моль} \cdot \text{град})$]

$$C_p \text{ пар} = 25,64 + 1,427 \cdot 10^{-2}T - 4,09 \cdot 10^{-5}T^2$$

а теплоемкость жидкой HNO_3 по уравнению

$$C_p \text{ жидк.} = 2,88 + 4,047 \cdot 10^{-2}T - 2,407 \cdot 10^{-5}T^2$$

Давление насыщенных паров чистой азотной кислоты при 0, 10, 20 и 30°C составляет соответственно 14,7; 27,1; 48,0 и 77,4 мм рт. ст.

Диаграмма кристаллизации двойной системы $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ (рис. IV-17) указывает на существование тригидрата $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

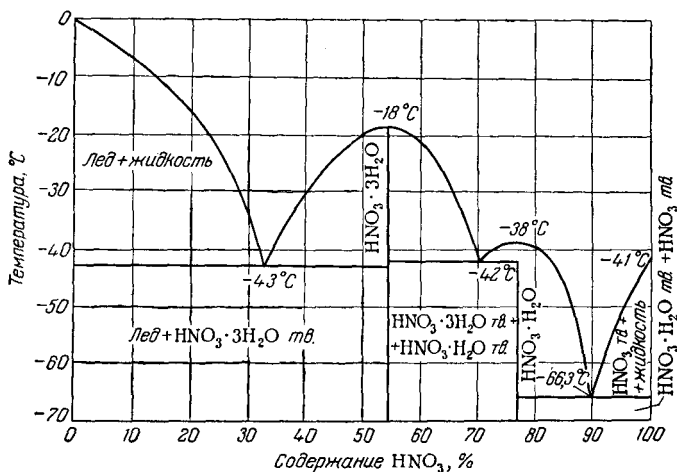


Рис. IV-17. Диаграмма кристаллизации системы $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$.

(53,8% HNO_3), имеющего температуру кристаллизации -18°C и гидрата $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (77,8% HNO_3), температура кристаллизации которого -38°C .

На кривой кристаллизации системы $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ имеются три эвтектические точки: при $-66,3^\circ\text{C}$ (89,95% HNO_3), при -42°C (70,5% HNO_3) и при -43°C (32,7% HNO_3).

Кривые постоянных точек замерзания системы $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O—N}_2\text{O}_4$ показаны на рис. IV-18.

Температура кипения водных растворов азотной кислоты (рис. IV-19) с повышением содержания HNO_3 растет, достигая максимума при 68,4% HNO_3 , затем снова понижается. Смесь, содержащая 68,4% HNO_3 , является азеотропной, пары смеси имеют такое же количество HNO_3 , что и жидкость.

Давление паров азотной кислоты и воды над водными растворами HNO_3 с увеличением ее концентрации понижается, достигая минимума при концентрации 68,4%, а затем снова повышается (рис. IV-20).

Соответственно меняется состав паровой фазы. При концентрации азотной кислоты в жидкой фазе менее 68,4% содержание воды в паровой фазе больше, чем в жидкой. При большей концентрации азотной кислоты в жидкой фазе содержание азотной кислоты в паровой фазе больше, чем в жидкой.

Парциальное давление паров HNO_3 и H_2O в зависимости от температуры и состава жидкой фазы дано на рис. IV-21. Общее давление паров двуокиси и четырехокиси азота над растворами системы $\text{HNO}_3\text{—N}_2\text{O}_4$ приведено по данным З. Н. Верховской на рис. IV-22.

Ниже приведены теплоты образования, испарения, плавления и разбавления азотной кислоты:

	кдж/моль	ккал/моль
Теплота образования		
из простых веществ		
($\text{N} + 3\text{O} + \text{H}$)	134,2	32,0
в жидкой фазе	173,0	41,35
в разбавленных растворах	206,3	49,32
Теплота		
плавления	10,45	2,5
испарения	39,4	9,426
разбавления	31,6	7,54

Теплоты разбавления азотной кислоты различной концентрации (от 0 до 100% HNO_3) приведены на рис. IV-23. Изменение теплоемкости водных растворов азотной кислоты в зависимости от концентрации HNO_3 показано на рис. IV-24.

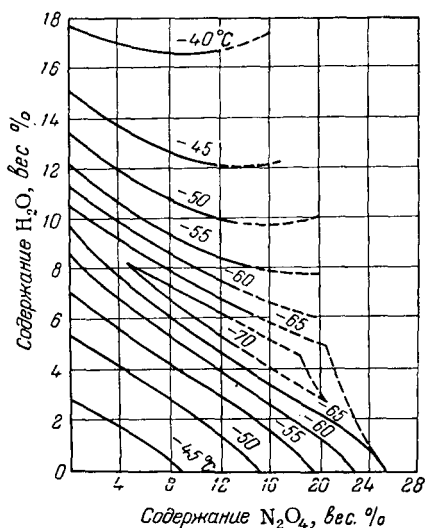


Рис. IV-18. Кривые постоянных точек замерзания системы $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O—N}_2\text{O}_4$ (по данным М. Мезона).

Максимальной электропроводностью обладают 30—42%-ные водные растворы HNO_3 . За пределами этих концентраций электропроводность растворов уменьшается (рис. IV-25).

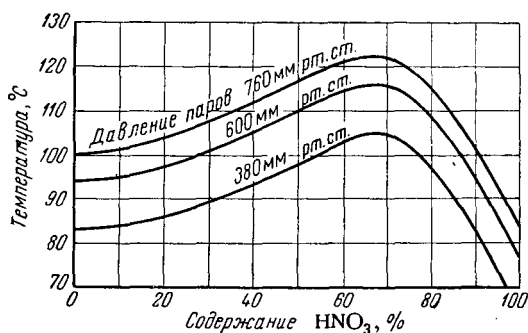


Рис. IV-19. Температура кипения водных растворов азотной кислоты.

Кривые вязкости растворов азотной кислоты представлены на рис. IV-26. Кривая зависимости вязкости от концентрации кислоты напоминает кривую температур кипения. Максимальная вязкость присуща 60—70%-ной кислоте.

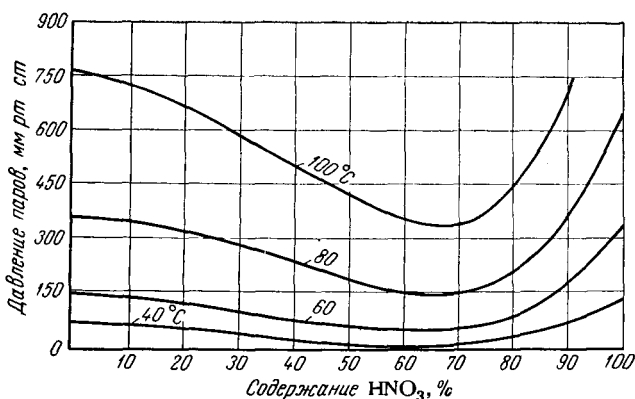


Рис. IV-20. Общее давление паров над водными растворами азотной кислоты.

Кривые теплопроводности и плотности растворов азотной кислоты приведены на рис. IV-27 и IV-28 (сплошными линиями на этих графиках показаны кривые, построенные по опытным данным, пунктирными линиями обозначены результаты экстраполяции).

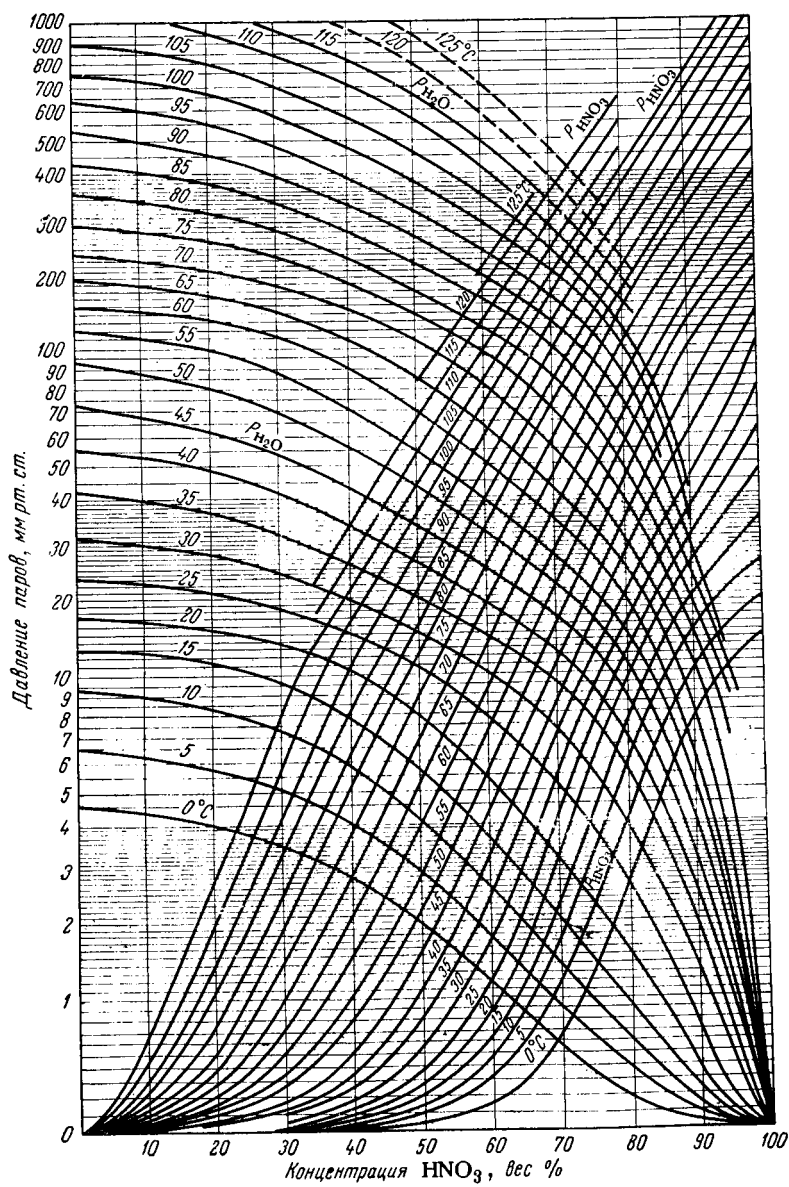


Рис. IV-21. Парциальное давление паров азотной кислоты и воды над растворами азотной кислоты при различных температурах.

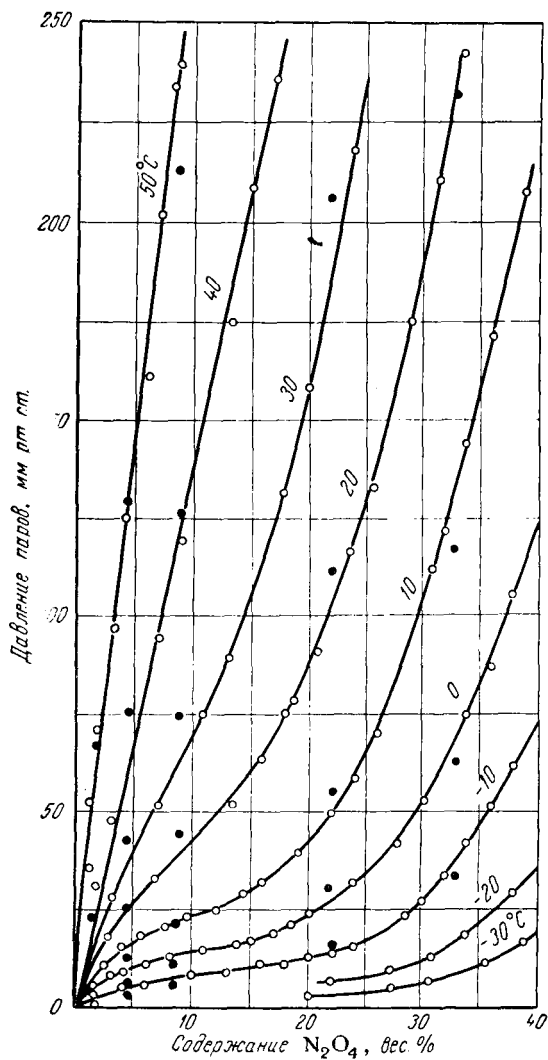


Рис. IV-22. Общее давление паров NO_2 и N_2O_4 над растворами в системе $N_2O_4-HNO_3$ при различной температуре.

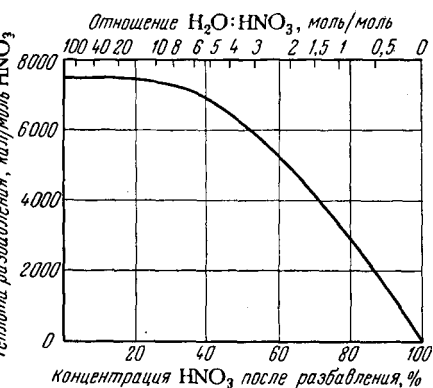


Рис. IV-23. Теплота разбавления азотной кислоты водой.

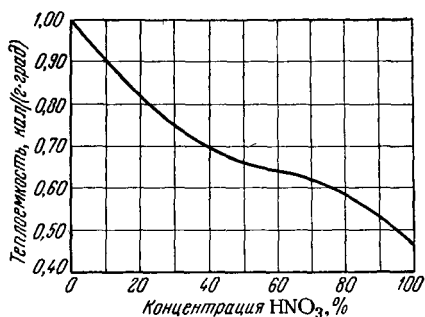


Рис. IV-24. Теплоемкость водных растворов азотной кислоты.

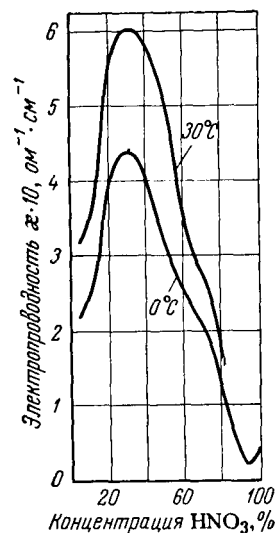


Рис. IV-25. Электропроводность водных растворов азотной кислоты (по данным О. П. Чану-квалдзе).

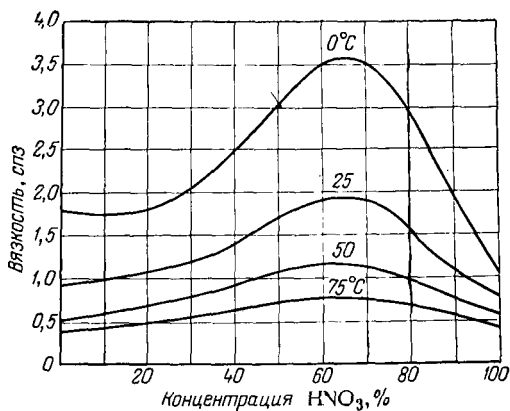


Рис. IV-26. Вязкость водных растворов азотной кислоты.

Приведенные на рис. IV-29 кривые теплоты растворения NO_2 и H_2O в азотной кислоте показывают, что устойчивость соединения $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ выше, чем $\text{HNO}_3 \cdot \text{NO}_2$.

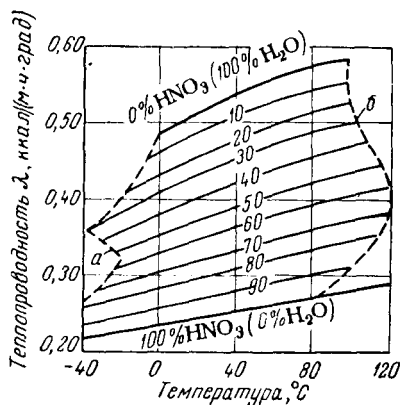


Рис. IV-27. Теплопроводность водных растворов азотной кислоты: а — кривая точек замерзания; б — кривая точек кипения.

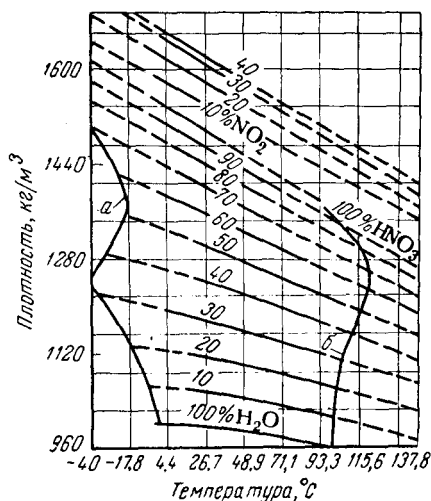


Рис. IV-28. Плотность водных растворов азотной кислоты: а — кривая точек замерзания; б — кривая точек кипения.

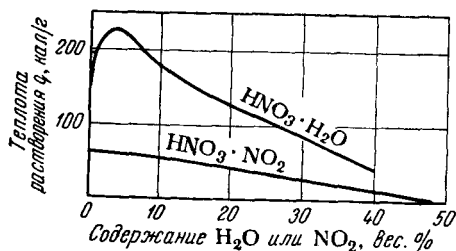


Рис. IV-29. Дифференциальная теплота растворения (q в кал/г NO_2 или H_2O) жидкой NO_2 в системе $\text{HNO}_3\text{—NO}_2$ и воды в системе $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$.

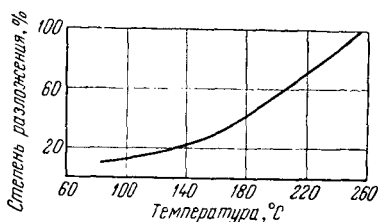
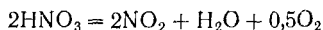
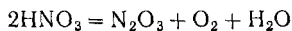


Рис. IV-30. Равновесная степень разложения азотной кислоты при различной температуре по реакции $2\text{HNO}_3 = \text{N}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Разложение азотной кислоты происходит с выделением воды, окислов азота и кислорода:

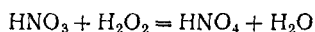


При нагревании чистая азотная кислота разлагается более интенсивно по реакции:



При температуре около 260° С она разлагается полностью (рис. IV-30). Азотную кислоту концентрацией выше 99,55% HNO₃ при 160° С невозможно получить путем простой дистилляции. Присутствие в азотной кислоте небольшого количества воды придает кислоте повышенную устойчивость.

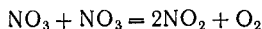
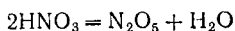
Кроме азотистой и азотной кислот существует надазотная кислота HNO₄, получаемая при обработке концентрированной азотной кислоты 100%-ной перекисью водорода при низкой температуре:



Надазотная кислота разлагается со взрывом.

О скорости разложения азотной кислоты можно судить по кривым, изображенным на рис. IV-31. С повышением температуры и концентрации HNO₃ скорость разложения азотной кислоты резко увеличивается.

По данным некоторых авторов механизм разложения HNO₃ в газовой фазе можно представить в следующем виде:



Как следует из приведенных реакций, NO₃ является промежуточным соединением.

Чистая азотная кислота может быть получена разложением нитратов серной кислотой, перегонкой концентрированной азотной кислоты и дробной кристаллизацией.

Для получения чистой азотной кислоты из нитратов применяют безводные чистые нитраты натрия или калия и 100%-ную серную кислоту. Реакцию ведут при 0° С и ниже без доступа воздуха в аппаратуре, защищенной от действия света.

Перегонка концентрированной кислоты проводится в вакууме, причем перегоняемая кислота сразу же охлаждается ниже точки замерзания. Кислота имеет вид белых кристаллов, плавящихся с образованием бесцветной жидкости, концентрация которой составляет 99,95—100%.

Получение чистой азотной кислоты способом многократной перегонки концентрированной азотной кислоты ведется при помощи 2—3 объемов 100%-ной серной кислоты. Перегонка ведется в вакууме в стеклянной аппаратуре при температуре 0° С и повторяется 2—3 раза. Концентрация кислоты достигает 100%.

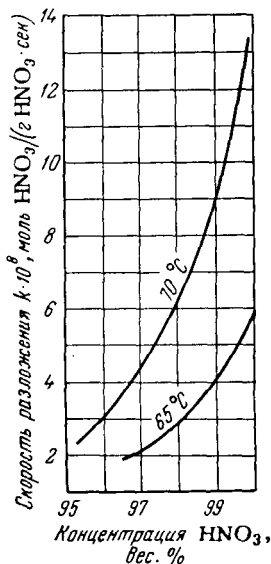


Рис. IV-31. Скорость разложения азотной кислоты.

Путем дробной кристаллизации 98,5%-ной HNO_3 получают 99,67—99,79%-ную азотную кислоту.

При хранении чистой азотной кислоты в закрытом сосуде через некоторое время в нем повышается давление, что является следствием частичного разложения кислоты. Вводя в кислоту некоторое количество воды и NO_2 , можно уменьшить степень разложения азотной кислоты и свести к минимуму выделение кислорода.

По Д. Мезону, дымящая азотная кислота наиболее устойчива при содержании $\text{NO}_2=12-14\%$ и содержании воды $\sim 2-3,5\%$.

При продувании через азотную кислоту воздуха, содержащего около 5% озона, кислота становится прозрачной и на протяжении многих месяцев не разлагается. Озонированная кислота сохраняет стойкость к термическому и фотохимическому разложению.

5. ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССА АБСОРБЦИИ ОКИСЛОВ АЗОТА ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Полученные в контактном отделении окислы азота обычно последовательно проходят скоростные холодильники и холодильники конденсаторы или холодильники барботажного типа. Здесь происходит охлаждение газа, частичное окисление окиси азота, конденсация паров воды, образовавшихся при окислении аммиака, и образование некоторого количества разбавленной азотной кислоты вследствие взаимодействия воды и окислов азота. Далее газы проходят промывную башню, где образуется разбавленная азотная кислота более высокой концентрации (40—45%) и производится отмывка газа от аммонийных солей. Затем нитрозные газы дожимаются турбогазовдувкой и поступают в абсорбционную систему, состоящую из 6—7 башен, где происходит поглощение окислов азота и образование азотной кислоты. Абсорбционные башни выполняются из листовой хромоникелевой стали диаметром 7—9 м и высоток 19—26 м.

Общий вид башенного отделения производства азотной кислоты приведен на рис. IV-32.

В абсорбционных башнях нитрозные газы движутся последовательно из одной башни в другую. При этом в свободном объеме башен происходит окисление окиси азота, а на поверхности насадки, орошаемой кислотой, одновременное взаимодействие окислов азота с водой и образование азотной кислоты. Вода, необходимая для получения кислоты, поступает в последнюю по ходу газа башню. Противоток газа и водного раствора кислоты является главным условием получения кислоты возможно более высокой концентрации. Кислота, полученная в последней по ходу газа башне, последовательно проходит башенную систему навстречу потоку газа. Движение газа и жидкости в отдельных башнях может быть как параллельным, так и противоточным.

Получение кислоты, содержащей более 50—60% HNO_3 , связано с резким снижением производительности абсорбционных башен

Даже при повышении содержания HNO_3 в готовой кислоте с 45 до 50% производительность системы уменьшается в 1,5 раза.

Дальнейшее повышение концентрации получаемой кислоты связано с еще более резким снижением производительности системы. Установлено, что с точки зрения экономичности оптимальным содержанием HNO_3 в кислоте для систем, работающих при атмосферном давлении, является 45—52%.

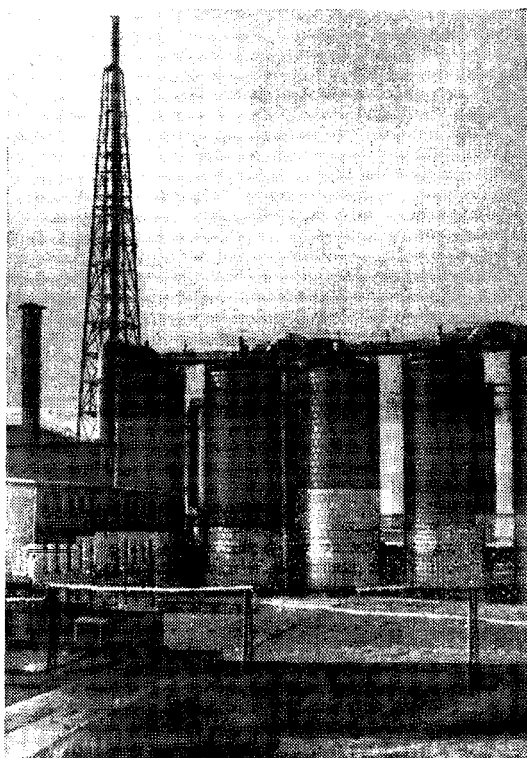


Рис. IV-32. Общий вид башенного отделения производства азотной кислоты.

Для уменьшения восстановительного действия окиси азота на азотную кислоту и повышения концентрации получаемой кислоты часто перед абсорбционной башней устанавливают окислительную башню. Изменение концентрации кислоты и окислов азота в отдельных башнях показано в табл. 35.

В первых по ходу газов башнях, где концентрация окислов азота высокая, реакция окисления NO кислородом воздуха не лимитирует скорость поглощения окислов, так как в газах преобладает

Таблица 35. Изменение концентрации кислоты и окислов азота в абсорбционных башнях

Номер башни по ходу газа	Концентрация кислоты, %	Производительность башни, % от общей	Начальная и конечная концентрации окислов азота в башне, %
1	52—48	20—28	9,5—7,0
2	46—42	26—35	7,0—4,0
3	36—33	16—20	4,0—2,5
4	26—24	10—16	2,5—1,2
5	16—12	6—8	1,2—0,8
6	8—6	2—3	0,8—0,5

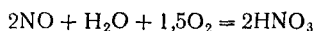
NO₂, а не NO. Таким образом, в последних башнях скорость процесса лимитируется окислением NO.

Рассмотрение равновесия и кинетики реакций приводит к заключению о необходимости осуществлять переработку нитрозных газов в азотную кислоту при пониженных температурах. Единственной реакцией, на которую понижение температуры влияет отрицательно, является эндотермическая реакция разложения азотистой кислоты. Однако эта реакция и при пониженных температурах не контролирует всего процесса получения азотной кислоты. Все остальные реакции, протекающие при переработке окиси азота в азотную кислоту, являются экзотермическими, и при понижении температуры равновесие и смещается в сторону, благоприятную для образования азотной кислоты.

Понижение температуры способствует также увеличению скорости реакций, в особенности реакции окисления окиси азота, скорость которой определяет общую продолжительность процесса получения азотной кислоты. Так, снижение температуры поглощения с 40 до 20° С позволяет повысить производительность системы в 1,5 раза, а понижение температуры с 40 до 0° С приводит к увеличению производительности в 2 раза. Понижение температуры процесса поглощения позволяет получать более концентрированную азотную кислоту.

Необходимость охлаждения зоны поглощения следует хотя бы из того, что температура нитрозного газа, содержащего 10% NO, только вследствие протекания реакции окисления NO в NO₂ может повыситься до 200° С.

Количество тепла, которое выделяется при образовании азотной кислоты



составляет 57 960 кал.

Если учесть тепло, отводимое от газа при охлаждении его в холодильнике-конденсаторе, и тепло, выделяющееся при конденсации

таров воды (450 000 ккал/т), то общее количество тепла, которое необходимо отнять от газа и кислоты, достигнет 1 000 000 ккал на т HNO_3 . При среднем повышении на 30°C температуры воды, охлаждающей холодильник-конденсатор, и на 10°C воды в холодильниках, охлаждающих кислоту, общий расход воды на 1 т HNO_3 составит:

$$\frac{450\,000}{30 \cdot 1000} + \frac{558\,000}{10 \cdot 1000} = 15 + 56 = 71 \text{ м}^3$$

Из общего количества тепла, выделяющегося в башнях, на долю первой башни приходится 35—60, на долю второй — 25—35 и на долю остальных башен 25—30%.

При поглощении окислов азота развитая поверхность, способствующая более тесному соприкосновению газа и жидкости, создается путем заполнения абсорбционных башен насадкой. Форма и размеры насадки в данном производстве имеют особенно большое значение, так как процесс образования азотной кислоты протекает здесь через ряд стадий, связанных с окислением окиси азота в газовой фазе и растворением в орошающей жидкости двуокиси азота.

Степень окисления NO в NO_2 зависит от величины свободного объема, а количество поглощаемых окислов азота — от поверхности соприкосновения газа с жидкостью, орошающей башню. Поэтому основное требование, предъявляемое к насадке, — создание максимального свободного объема при одновременно сильно развитой поверхности поглощения. Вместе с тем насадка не должна оказывать большого сопротивления движению газа и создавать боковой распор башни, но в то же время должна обеспечивать равномерное распределение жидкости и газа по сечению башни, обладать большой стойкостью к действию кислоты и газа и значительной механической прочностью, поскольку высота слоя насадки может достигать 25 м. Этим требованиям удовлетворяют керамические кольца. Характеристика применяемых колец приведена в табл. 36.

Таблица 36. Характеристика насадочных колец

Характер загрузки колец	Размер колец, мм	Свободный объем, %	Поверхность 1 м ³ колец, м ²	Число колец в 1 м ³ насадки	Масса 1 м ³ колец, кг
Правильными рядами	150 × 150 × 15	73,7	39,2	280	578
	120 × 120 × 10	77,7	47,8	530	491
	100 × 100 × 10	73,5	57,8	930	582
	50 × 50 × 5	71,7	113,0	7 000	—
Навалом	100 × 100 × 10	79,6	44,5	715	449
	50 × 50 × 5	77,8	91,0	5 630	490
	25 × 25 × 3	75,5	180,5	46 600	530

Обычно сначала загружают кольца большого размера, затем кольца среднего размера и, наконец, кольца малого размера

($25 \times 25 \times 3$ мм), которые укладывают слоем небольшой толщины для равномерного распределения жидкости по насадке. Башню заправляют насадкой на 85—80% ее объема.

Если исходить из соотношения скоростей окисления окиси азота и поглощения двуокиси азота, то в первых башнях, где скорость окисления NO велика, следовало бы создавать насадку с развитой поверхностью, а в последних башнях, где скорость окисления мала, устанавливать насадку с большим свободным объемом. Однако в практических условиях все башни абсорбционной системы заполняют одинаковой насадкой.

Для проведения чисто абсорбционного процесса на орошении башен следовало бы подавать такое количество кислоты, чтобы полностью смачивалась поверхность насадки, так как дальнейшее увеличение орошения малоэффективно. Однако в насадочных абсорбционных башнях количество орошающей кислоты должно определяться с учетом необходимости отвода всего выделяющегося в них тепла. Вследствие этого увеличение интенсивности орошения может дать большой эффект главным образом в первых по ходу газа башнях, где образуется наибольшее количество кислоты и выделяется основная доля тепла.

Интенсивность (плотность) орошения выражается количеством кубических метров жидкости, поступающей в течение 1 ч на 1 м² поперечного сечения насадки или башни. Рекомендуется в первой и во второй башнях доводить плотность орошения до $10 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, в остальных башнях до 5—7 $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. Даже при высокой плотности орошения температура кислоты, орошающей первую башню, повышается на 3—5°С.

На изменение реакционного объема при абсорбции большое влияние оказывают температурный режим, концентрация полученной кислоты, соотношение между концентрацией окислов азота и концентрацией азотной кислоты, циркулирующей в башнях, содержание кислорода в газах, характер насадки и плотность орошения.

Увеличение числа башен в системе дает возможность поддерживать наиболее благоприятное соотношение между концентрацией кислот, орошающих башни. На практике в систему включают не менее 6—7 поглотительных башен. При меньшем их числе удельный реакционный объем значительно возрастает.

Поскольку окисление окиси азота является одной из наиболее медленно протекающих реакций процесса, большое значение имеет концентрация окиси азота и кислорода в газе. Если в башни к нитрозным газам добавить воздух, с повышением концентрации кислорода скорость окисления окиси азота вначале повышается, но это в свою очередь приводит к разбавлению нитрозных газов. При большом количестве добавленного воздуха скорость реакции будет снижаться. Как показано выше, минимальный абсорбционный объем достигается при избытке кислорода в нитрозных газах в количестве 5,25% O_2 . Для поддержания такого избытка кислорода необ-

ходим ввод в каждую башню соответствующего количества воздуха. Чтобы не увеличивать расход энергии на продвижение газа через систему, в производственных условиях избыток кислорода снижают до 3—5%.

6. ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССА АБСОРБЦИИ ОКИСЛОВ АЗОТА ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ

Нитрозные газы, полученные контактным окислением аммиака под давлением, после отвода тепла реакции окисления NH_3 проходят в современных системах окислитель окиси азота и теплообменник окислителя, затем холодильник-конденсатор и абсорбционную колонну. Нитрозные газы, полученные контактным окислением аммиака при атмосферном давлении, после отвода тепла реакции и охлаждения поступают в турбокомпрессор. Далее их путь аналогичен нитрозным газам, полученным под давлением.

Даже небольшое повышение давления позволяет значительно ускорить процесс образования азотной кислоты и тем самым сократить удельный реакционный объем. Если в системе с гранитными поглотительными башнями поддерживают разрежение от 0 до 500 мм вод. ст. во избежание утечек газа через неплотности, то при установке металлических башен можно вести процесс под небольшим давлением. В этом случае вентиляторы устанавливают не после поглотительных башен, а перед ними. Изменение абсорбционного объема при кислотном поглощении окислов азота обычного состава на 92% характеризуется следующими данными (на 1 т HNO_3 в сутки):

Давление, ат	1	1,2	1,5	3,5
Требуемый объем, м ³	23	18	12	3

При проведении процесса под давлением 7 ат на прежних установках реакционный объем составлял 2,2 м³, в современных системах — всего 0,55 м³ на 1 т HNO_3 в сутки при поглощении окислов азота на 98%. Если весь процесс проводить под давлением (окисление аммиака и поглощение окислов азота), в холодильнике-конденсаторе поглощается до 40—50% окислов азота. Вследствие этого концентрация окислов азота, поступающих в поглотительную колонну, снижается до 5,5—6,5%.

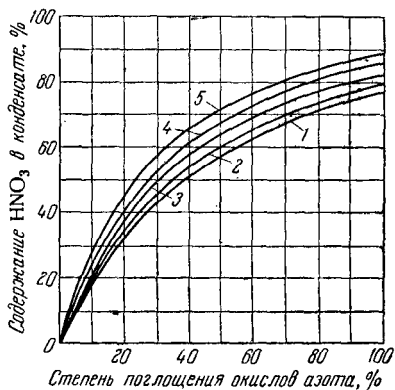


Рис. IV-33. Зависимость содержания азотной кислоты в конденсате от степени конденсации водяных паров и поглощения окислов азота:

1 — степень конденсации водяных паров 100%; 2 — то же, 90%; 3 — то же, 80%; 4 — то же, 70%; 5 — то же, 60%.

Изменение концентрации азотной кислоты в конденсате, образующемся при охлаждении нитрозных газов, полученных окислением аммиака воздухом, в зависимости от степени поглощения окислов азота представлено на рис. IV-33. Снижение концентрации

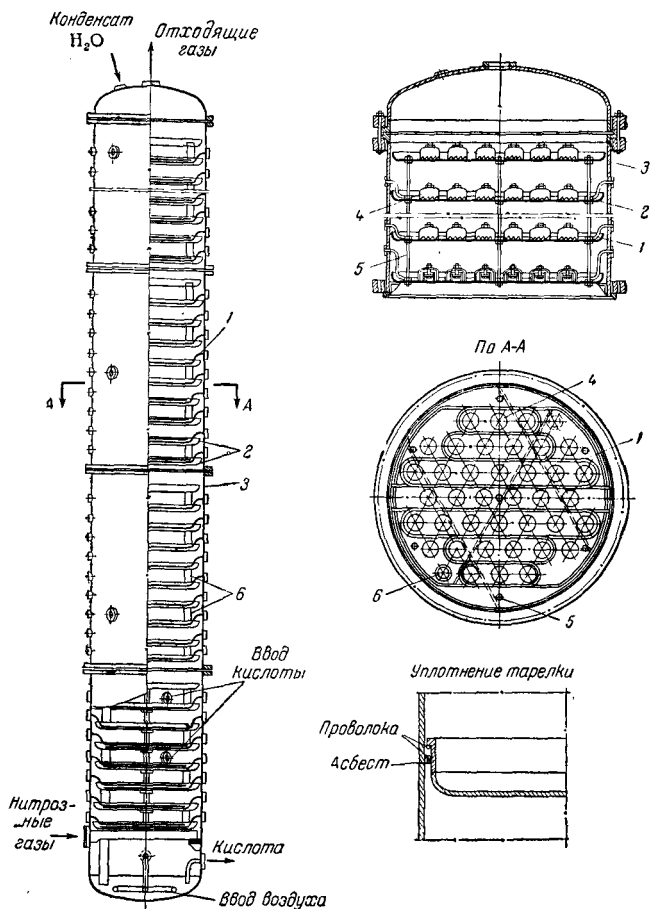


Рис. IV-34. Схема абсорбционной колонны с колпачковыми тарелками, работающей при 7—8 ат:

1 — охлаждающие змеевики; 2 — тарелки; 3 — корпус колонны; 4 — барботажные колпачки; 5 — распорные болты; 6 — переливные трубки.

окислов азота в нитрозных газах, поступающих в абсорбционную колонну, приводит к получению более разбавленной (слабой) азотной кислоты.

Температура начала конденсации паров воды из нитрозных газов в большой степени зависит от состава газа. Еще до начала конденсации паров воды в газовой фазе образуется азотная кислота,

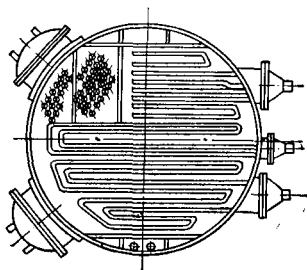
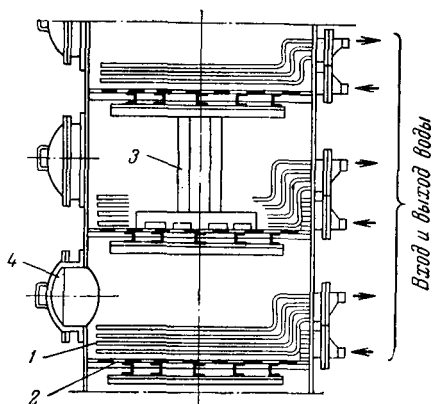
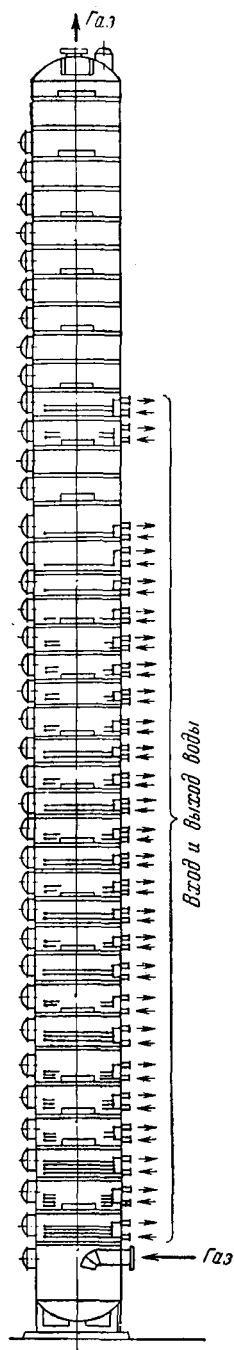


Рис. IV-35. Схема абсорбционной колонны с ситчатыми тарелками:

1 — охлаждающий змеевик; 2 — ситчатая тарелка; 3 — переливные патрубки; 4 — лаз.

количество которой зависит от степени окисленности газа. В связи с этим, по данным Катала, температура конденсации повышается примерно до 100°C .

В промышленности используются абсорбционные колонны колпачковыми тарелками, в настоящее время широкое применение

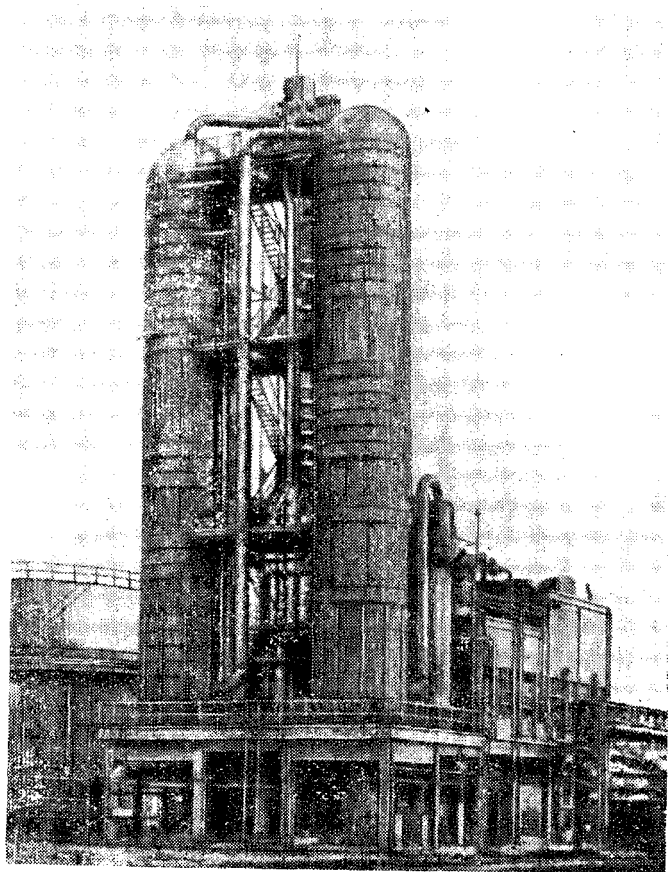


Рис. IV-36. Общий вид абсорбционных колонн для поглощения окислов азота (установка Кюльмана).

находят колонны с ситчатыми тарелками и переливными стаканами. Последние более эффективны и отличаются легкостью и простотой устройства.

Количество тарелок в абсорбционных колоннах, работающих под давлением, определяется заданной степенью поглощения окислов азота, концентрацией продукционной кислоты, температурой, составом нитрозных газов и другими условиями.

Обычно в агрегат входит одна абсорбционная колонна, однако есть установки с двумя последовательно расположенными абсорбционными колоннами. На рис. IV-34 приведена схема абсорбционной колонны с колпачковыми тарелками, работающей под давлением 7—8 ат; а на рис. IV-35 схема абсорбционной колонны с ситчатыми тарелками, работающей под давлением 3,5 ат. Общий вид абсорбционных колонн фирмы «Кюльман», используемых для поглощения окислов азота, показан на рис. IV-36.

Диаметр отечественных абсорбционных колонн с ситчатыми тарелками составляет 3—3,2 м, высота около 46 м. В колонне имеется 40 тарелок ситчатого типа с диаметром отверстий 2 мм и шагом 8 мм. При давлении 3,5 ат производительность колонны составляет 120 т/сутки, при давлении 7,3 ат — 360 т/сутки.

На рис. IV-37 показано изменение степени абсорбции окислов азота в поглотительной колонне в зависимости от числа ситчатых тарелок (данные В. И. Конвисара).

По данным Е. П. Сычевой, с увеличением высоты слоя жидкости на тарелках от 100 до 150 мм степень абсорбции возрастает примерно на 4%.

В результате охлаждения отходящего газа с 20 до 15°С степень абсорбции окислов азота повышается на 8%. Увеличение давления с 4,7 до 5,7 ат приводит к возрастанию степени абсорбции на 8%.

Использование обогащенного кислородом воздуха для получения азотной кислоты показало особенно высокую эффективность применения кислорода. При повышении содержания кислорода в газовой смеси на 6% концентрацию NH_3 можно увеличить на 2%, при одновременном возрастании концентрации кислоты на 4% производительность колонны увеличивается на 40%.

Существенным недостатком процесса получения азотной кислоты под давлением является большой расход электроэнергии. Если расход энергии в башенных системах составляет 70—100 кВт·ч на 1 т HNO_3 , то в системе, работающей под давлением 8 ат, общий расход энергии будет равен 500—550 кВт·ч без использования энергии выхлопных газов и 350—400 кВт·ч при

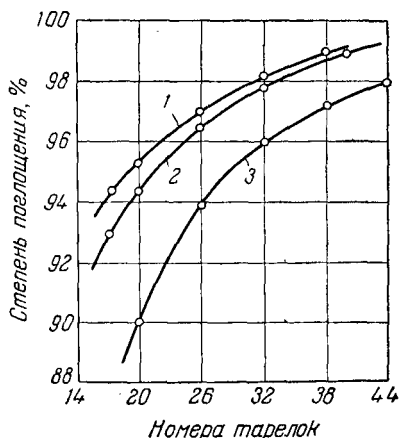


Рис. IV-37. Зависимость степени абсорбции окислов азота от числа ситчатых тарелок в колонне (температура 37°С, высота перелива 35 мм, концентрация кислоты 50%) при различных линейной скорости газа и давлении:

1 — при 0,478 м/сек и 5 ат; 2 — при 0,258 м/сек и 3,5 ат; 3 — при 0,413 м/сек и 3,5 ат.

использовании энергии выхлопных газов, подогретых до 120—150° С перед расширением в турбодетандере.

В настоящее время удельный расход энергии стремятся снизить либо путем подогрева отходящих газов с последующим использованием их в турбодетандере, либо за счет получения перегретого пара высокого давления с последующим использованием их в паровой турбине.

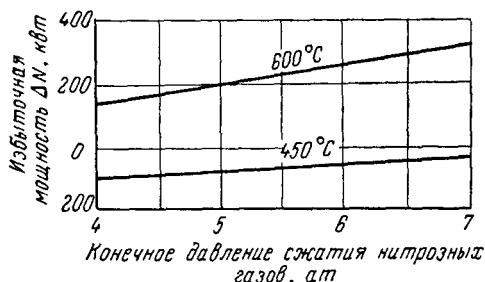


Рис. IV-38. Избыточная мощность на валу газовой турбины в зависимости от давления нитрозных газов в системе:

1 — при температуре газа на входе в газовую турбину 600° С; 2 — то же, при 450° С.

Как показано на рис. IV-38, расход электроэнергии можно свести к нулю, если температура подогрева выхлопных газов составит ~500—550° С и давление их в турбодетандере снизится от 4 ат и более до 1 ат.

Этот метод использования тепла реакции экономически более выгоден, чем получение пара более высоких параметров. В настоящее

время проектируются установки как с использованием тепла реакции окисления аммиака (см. рис. II-13), так и тепла сгорания природного газа при восстановлении окислов азота в выхлопных газах.

Таблица 37. Характеристика работы установок по производству азотной кислоты

Фирмы	Мощность агрегата, т HNO ₃ /сутки	Давление абсорбции, ат	Концентрация HNO ₃ , %	Общая степень использования азота, %	Расход на 1 т HNO ₃	
					воды, т	электроэнергии, кВт·ч
«Гранд-Паруас» (Франция)	140	6	До 70	95,7	360	10
«Кюльман» (Франция)	350	3,7—4,3	55—60	97,8	98	12
«Уде» (ФРГ)	670	4	55	95	133	35
	215	4	64	96,5	170	40
«Монтекатини» (Италия)	360	3,5—4,5	53—62	94,5	230	250—40 *
«Пешинэ» (Франция)	670	3,5	60	95	100	50
«Стамикарбон» (Голландия)	530	3—4,5	55	95	156	233
ГИАП (СССР)	120	3,5	50	95	170	260
	360	7,5	55	95,0	160	Расход газа 132 м ³

* 40 кВт·ч при паровой турбине.

В табл. 37 приведена характеристика работы некоторых промышленных установок производства азотной кислоты.

Для сравнительной оценки роли давления в производстве азотной кислоты приводятся данные английской фирмы Matthew Hall Engineering (табл. 38, 39).

Мощность одного агрегата составляет 100 т HNO_3 /сутки.

Таблица 38. Капиталовложения на один агрегат мощностью 100 т HNO_3 /сутки (в тыс. фунтов стерлингов)

Давление процесса, ат	Воздушный компрессор и газовая турбина	Паровая турбина	Контактные аппараты	Абсорбционные башни	Остальное оборудование	Общие капиталовложения
4	153	79	58	218	115	623
5	156	67	51	168	115	557
6	159	63	46	136	115	519
7	162	64	42	114	115	497
8	165	66	39	97	115	482
9,5	170	70	35	80	115	470

Таблица 39. Себестоимость 1 т азотной кислоты (в фунтах стерлингов) в зависимости от давления в системе * (мощность агрегата 100 т HNO_3 /сутки)

Статьи расхода	Давление, ат					
	4	5	6	7	8	9,5
Энергия	7,31	7,31	7,31	7,31	7,31	7,31
Аммиак + катализатор	0,99	0,87	0,87	0,79	0,86	1,16
Зарплата, ремонт и накладные расходы	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08
Амортизация (10%) .	1,83	1,64	1,53	1,46	1,42*	1,38
Всего . . .	11,21	10,90	10,73	10,64	10,67	10,93

* В материалах фирмы статья расходов по аммиаку и катализатору приведена, по-видимому, неправильно. Величина затрат находится в прямой зависимости от величины давления, а в приведенных фирмой данных эта закономерность отсутствует.

Из приведенных данных следует, что капитальные вложения в производстве азотной кислоты с повышением давления непрерывно снижаются. При увеличении мощности агрегата удельные капитальные затраты будут снижаться с повышением давления в еще большей степени. Экономический оптимум давления в процессе окисления аммиака лежит, вероятно, около 4—8 ат, в процессе абсорбции окислов азота значительно выше, примерно 8—15 ат, а в перспективе около 15—40 ат.

7. УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ПОВЫШЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Азотная кислота повышенной концентрации (65—70% HNO_3) применяется для производства аммиачной селитры безупрочным способом, при получении сложных минеральных удобрений и целого ряда нитросоединений.

По данным М. С. Витухновской, применение 60%-ной азотной кислоты вместо 45%-ной в производстве аммиачной селитры позволяет снизить расход пара с 0,511 т до 0 и повысить производительность аппаратуры на 128—160%. Производство азотной кислоты повышенной концентрации связано с дополнительными расходами, которые вполне себя оправдывают при последующем применении кислоты.

Получение азотной кислоты повышенной концентрации связано с применением концентрированных нитрозных газов, а также с проведением абсорбции окислов азота при повышенном давлении и пониженной температуре.

Зависимость концентрации продукционной кислоты в пределах 50—65% HNO_3 при давлении 6,5 ат от концентрации нитрозных газов, поступающих в абсорбционную башню, можно приближенно найти по уравнению:

$$C_{\text{HNO}_3}^2 = 6120 - \frac{19\,900}{C_{\text{NO}_2}}$$

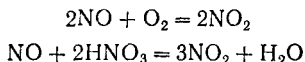
где C_{HNO_3} — концентрация продукционной кислоты, вес.%;

C_{NO_2} — концентрация окислов азота, поступающих в абсорбционную колонну, объемн. %.

В Советском Союзе разработано несколько способов получения азотной кислоты повышенной концентрации.

Схема абсорбционного узла системы получения азотной кислоты повышенной концентрации (65%), разработанная авторами совместно с В. И. Конвисаром, В. П. Сичковым, С. П. Сороко и др. приведена на рис. IV-39.

Если нитрозный газ, поступающий для производства азотной кислоты, хорошо окислен, продукционную кислоту получают в нижней части абсорбционной колонны. В случае плохо окисленного нитрозного газа в нижней части колонны происходит окисление окислов азота за счет кислорода и азотной кислоты:



Вследствие расхода азотной кислоты на окисление NO и конденсации паров воды из поступающих нитрозных газов концентрация HNO_3 под первой тарелкой колонны будет более низкой, чем на вышележащих. На верхних тарелках повышается концентрация HNO_3 , и кислота обогащается растворенными в ней окислами азота. На 4—6 тарелках достигается наиболее высокая концентрация кислоты, а затем она снова резко уменьшается.

Поэтому, если исходный газ хорошо окислен, продукционная азотная кислота отбирается из нижней части абсорбционной колонны; если же нитрозный газ окислен плохо, разбавленная (вследствие реакции восстановления) азотная кислота из нижней части

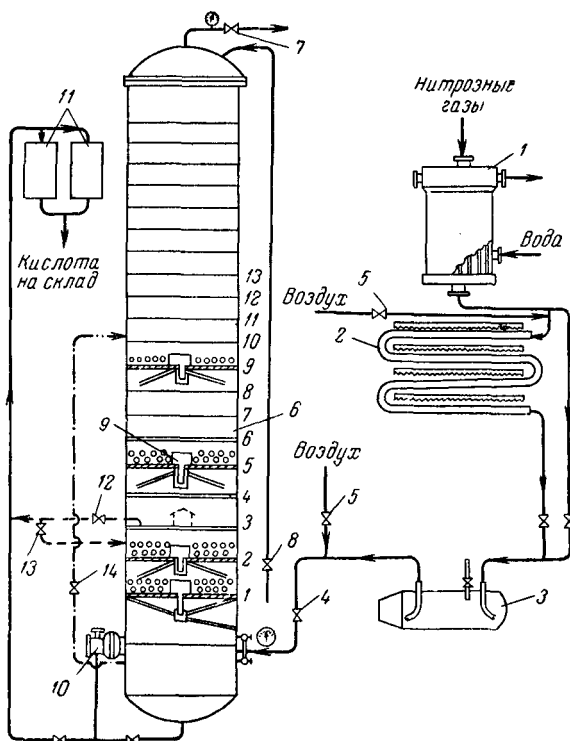


Рис. IV-39. Схема абсорбции окислов азота с получением азотной кислоты повышенной концентрации:

1 — скоростной холодильник; 2 — холодильник-конденсатор; 3 — сепаратор; 4 — регулировочный вентиль на линии нитрозного газа; 5 — вентиль добавочного воздуха; 6 — абсорбционная колонна; 7 — регулировочный вентиль на линии выхлопного газа; 8 — регулировочный вентиль подачи воды для орошения колонны; 9 — переливное устройство; 10 — регулятор уровня кислоты; 11 — мерники продукционной кислоты; 12 — вентиль выдачи кислоты; 13 — вентиль для перетока кислоты; 14 — вентиль выдачи циркулирующей кислоты (цифры, указанные справа от колонны, означают номера тарелок).

колонны подается на 8—9-ю тарелку, а продукционная кислота отбирается с 3—5-й тарелки. И в том и в другом случае средняя часть абсорбционной колонны охлаждается холодным рассолом.

Чтобы содержание окислов азота в отходящих газах было не более 0,05% (степень абсорбции окислов азота 99,5%), требуется 15—50 тарелок. Затрата холода составит 400 тыс. кдж на 1 т продукционной кислоты.

Способ производства азотной кислоты повышенной концентрации (68—80%), разработанный М. А. Минниовичем, Ж. М. Филиповой, А. П. Засориным и Ф. П. Ивановским с нашим участием, заключается в поглощении газообразных и жидких окислов азота в абсорбционной колонне, работающей при давлении 4—9 ат. Жидкие окислы азота, конденсирующиеся при охлаждении части нитрозного газа, поступающего в колонну, вводятся в абсорбционную колонну ниже зоны образования 50—63%-ной кислоты. «Обедненные» нитрозные газы и часть обычного газа поступают на 7-ю тарелку колонны. Верхняя часть абсорбционной колонны охлаждается рассолом до 2—5° С.

Большие возможности для производства азотной кислоты повышенной концентрации открываются при применении концентрированных окислов азота, полученных комбинированным способом производства серной и азотной кислоты, предложенным нами совместно с А. Н. Цейтлиным и А. Я. Крайней. Концентрированные окислы азота получают контактным окислением аммиака кислотородом в системе, предложенной нами совместно с М. А. Минниовичем и А. П. Засориным.

Г. А. Скворцов, И. П. Кириллов и М. М. Караваев рекомендуют для получения азотной кислоты повышенной концентрации поглощать окислы азота 65—70%-ной HNO_3 . При давлении 5 ат и температуре около 0° С азотная кислота такой концентрации способна поглощать нитрозные газы, окисленные всего лишь на 85—92% сама не подвергаясь разложению. Содержание NO_2 в 65—70%-ной азотной кислоте может достигать 7,5%. При указанных условиях для переработки окислов азота в кислоту достаточно колонны с 25 тарелками ситчатого типа.

Из практики известно, что в системе, работающей под давлением, для увеличения концентрации продукционной кислоты до 62,5% (вместо 58%) число тарелок в абсорбционной колонне требуется увеличить с 35 до 47.

Азотную кислоту повышенной концентрации целесообразно получать в комбинированных системах, так как парциальное давление окислов азота, поступающих в абсорбционную колонну после отделения конденсата, наиболее высокое, больше, чем в системах, работающих под давлением, на 15—25%. В этих условиях равновесие процесса абсорбции двуоксида азота смещается в сторону образования азотной кислоты повышенной концентрации.

Французская фирма «Кюльман» впервые начала получать 70% ную азотную кислоту. В системе, предложенной этой фирмой, окисление аммиака проводится воздухом при атмосферном давлении, а абсорбция под давлением 4,4 ат. Отличительная особенность системы заключается в применении двух абсорбционных колонн, работающих последовательно. Каждая колонна диаметром 5 м и высотой 30 м имеет 29 тарелок специальной конструкции. На тарелках располагаются змеевики, по которым проходит испаряющийся аммиак. Степень окисления окиси азота, поступающей в абсорб-

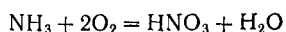
ционную колонну, очень высокая. Абсорбция окислов азота достигает 99%. По данным фирмы, в связи с переходом к производству 70%-ной HNO_3 вместо 50%-ной абсорбционный объем увеличился на 10—15%.

Исследования процесса окисления аммиака при высоком давлении показали, что при охлаждении газа после конвертора в холодильнике образуется конденсат высокой концентрации (табл. 40).

Таблица 40. Зависимость концентрации кислотного конденсата от условий процесса (средние величины)

Время пребывания газа в холодильнике, сек	Парциальное давление NO в начальном газе, ат	Температура конденсата, °C	Содержание HNO_3 в конденсате, %	Время пребывания газа в холодильнике, сек	Парциальное давление NO в начальном газе, ат	Температура конденсата, °C	Содержание HNO_3 в конденсате, %
5,8	0,728	20	60	4,3	1,53	23	63,2
7,9	0,755	20	61,7	1,7	1,59	44	60,9
3,5	0,773	28	59,0	12,4	3,39	25	70,3
1,17	0,790	58	56,2	7,2	3,66	32	68,2
6,5	1,40	23	64,5	3,85	4,15	29	66,0
2,8	1,43	42	61,8				

Концентрация конденсата при давлении 50 ат в течение времени, необходимого для снижения температуры газа до 30° C, достигает 70% HNO_3 . Теоретически возможная концентрация HNO_3 , согласно уравнению



составляет

$$\frac{63 \cdot 100}{63 + 18} = 77,8\%$$

ЛИТЕРАТУРА

- Сапожников А. В., О состоянии азотистой кислоты в водных растворах, Журн. русск. физ.-хим. общества, № 32, 748 (1900).
 Abel E. и др., Кинетика разложения азотистой кислоты, Z. phys. Chem., 132, 55 (1928); 134, 279 (1928); 136, 419 (1928); 148, 337 (1930).
 Burdick C., Freed E., Равновесие между окисью азота, двуокисью азота и водными растворами азотной кислоты, J. Am. Chem. Soc., № 43, 518 (1921).
 Chambers F., Sherwood T. K., Равновесие между окисью азота, двуокисью азота и водными растворами азотной кислоты, J. Am. Chem. Soc., 59, № 2, 316 (1937).
 Шабалин К. Н., Остроумов М. А., Восстановление азотной кислоты нитрозными газами, Сборник работ по химической технологии, Уральск. обл. изд., 1933.
 Эпштейн Д. А., Равновесие окиси азота — двуокиси азота — азотной кислоты, Журн. общ. хим., 9, 792 (1939).
 Антипенко Г. Л., Белецкая Е. С., Температурная зависимость вязкости азотной кислоты, Журн. прикл. хим., 32, № 8, 1723 (1959).
 Перов Е. В., Торочешников Н. С., Равновесие между окислами азота и азотной кислотой при низких температурах, Хим. пром., № 4, 4 (1945).
 Chambers F., Sherwood T. K., Кинетика абсорбции двуокиси азота водными растворами щелочей, Ind. Eng. Chem., 29, № 12, 1415 (1937).

- Перов Е. В., Об аналитическом расчете процесса абсорбции окислов азота под давлением, Хим. пром., № 2, 50 (1953).
- Остроумов М. А., К расчету абсорбции окислов азота водными растворами азотной кислоты, Журн. хим. пром., № 12, 16 (1940).
- Рамм В. М., Абсорбция газов, Изд. «Химия», 1966.
- Hoftizer P. J., Теоретические основы производства азотной кислоты, Chem. Weekbl., 52, № 2616, 71 (1956).
- Peters M. S., Holman J. L., Парофазные и жидкофазные реакции между двуокисью азота и водой, Ind. Eng. Chem., 47, № 12, 2536 (1955).
- Peters M. S., Ross C. P., Klein J. E., Регулирующий механизм поглощения окислов азота водой, A. I. Ch. E. Journal, 1, № 3, 105 (1955).
- Жаворонков Н. М., Мартынов Ю. М., Исследования кинетики процесса абсорбции окислов азота, Хим. пром., № 2, 58 (1959).
- Атрощенко В. И., Литвиненко И. И., Кинетика растворения окислов азота в водных растворах азотной кислоты, Изв. вузов, Химия и хим. технол., № 4, 71 (1958).
- Атрощенко В. И., Ястребенецкий А. Р., О конденсации водяных паров из нитрозных газов, Журн. прикл. хим., 26, № 3, 251 (1953).
- Атрощенко В. И., Конвисар В. И., Кордыш Е. И., Об эффективности абсорбции окислов азота в барботажных колоннах, Журн. прикл. хим., 33, № 2, 289 (1960).
- Denbigh K. G., Prince A. J., Кинетика абсорбции окислов азота растворами азотной кислоты, J. Chem. Soc., 790 (1947).
- Caudle P. G., Denbigh K. G., Кинетика абсорбции двуокиси азота водой и водными растворами щелочей, Trans. Farad. Soc., 49, № 1, 39 (1953).
- Constantin A., Расчет колонн для производства разбавленной азотной кислоты, Revista de chimie, 7, № 6, 327 (1956).
- Wayne L. G., Jost D. M., Кинетика реакции между NO , NO_2 и водой в газовой фазе, J. Chem. Phys., 19, № 1, 41 (1951).
- Ermance E. D., Расчеты и диаграммы для окислов азота, Chem. Eng., 66, № 4, 125 (1959).
- Dekker W. A. и др., Скорость абсорбции двуокиси азота водой, Chem. Eng. Sci., 11, № 1, 61 (1959).
- Атрощенко В. И., Сухаревский И. В., Кордыш Е. И., О вычислении равновесного состава окислов азота над азотной кислотой, Труды Харьковского политехнического института, 26, вып. 6, 1954, стр. 35.
- Ганз С. Н., К вопросу интенсификации процесса окисления окиси азота в условиях высокотурбулентного режима, Журн. прикл. хим., № 5, 689 (1957).
- Позич М. Е., Копылев Б. А., Терещенко Л. Я., Бельченко Г. З., Об окислении окиси азота при производстве азотной кислоты, Журн. прикл. хим., 35, № 11, 2353 (1962).
- Атрощенко В. И., Засорин А. П., Минниович М. А., О перспективах использования кислорода в производстве азотной кислоты, Хим. пром., № 10, 743 (1965).
- Атрощенко В. И., Ивахненко М. Т., Конвисар В. И., Исследование ситчатых тарелок для поглощения окислов азота, Хим. пром., № 9, 678 (1965).
- Кириллов И. П., Караваев М. М., Исследование каталитического синтеза азотной кислоты в газовой фазе, Изв. вузов, Химия и хим. технол., № 4, 553 (1959).
- Кириллов И. П., Самсонов О. А., Изв. вузов, Химия и хим. технол., № 2, 273 (1966).
- Атрощенко В. И., Конвисар В. И., Ивахненко М. Т., Поглощение окислов азота в колоннах ситчатого типа, Журн. прикл. хим., 38, № 12, 2678 (1965).
- Минниович М. А., Технический справочник по азотной кислоте, т. I, II, Изд. ГИАП, 1961, 1963.
- Атрощенко В. И., Ивахненко М. Т., Конвисар В. И., Обувалин М. И., О гидравлическом сопротивлении ситчатых тарелок абсорбцион-

- ных колонн для поглощения окислов азота, Изв. вузов, Химия и хим. технол., № 3, 488 (1966).
- Петров Ю. П., Кириллов И. П., Равновесие в реакциях окислов азота с водяным паром, Изв. вузов, Химия и хим. технол., 8, № 2 (1965).
- Tatt C., Harpe J. и др., Кинетика термического разложения жидкой азотной кислоты, J. Am. Chem. Soc., 78, № 12, 2670 (1956).
- Johnston H. S. и др., Кинетика термического распада паров азотной кислоты, J. Phys. Chem., 57, № 4, 390 (1953).
- Cigna R., Di Cave S. и др., Влияние нитратов щелочных и щелочноземельных металлов на паро-жидкостное равновесие системы $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$, Chimica e ind., 46, № 1, 36 (1964).
- Скворцов Г. А., Кириллов И. П., Караваев М. М., Поглощение окислов азота 65—70%-ной азотной кислотой, Изд. вузов, Химия и хим. технол., 9, № 1, 80 (1966).
- Nitrogen, № 31, 28 (1964).
- Терещенко Л. Я. и др., О равновесии между окислами азота и растворами азотной кислоты, Журн. прикл. химии, 41, вып. 3, 487 (1968).
- Nitrogen, № 57, 35 (1969).

МЕТОДЫ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОТХОДЯЩИХ НИТРОЗНЫХ ГАЗОВ

1. ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ УСТРАНЕНИЯ ВЫБРОСА ОКИСЛОВ АЗОТА В АТМОСФЕРУ

Загрязнение воздуха выбросами отходящих газов химических предприятий, в том числе и окислами азота, наносит большой вред близлежащим районам, растительному и животному миру. Из-за увеличения коррозии сокращается срок службы строений, машин, аппаратов и приборов. Загрязнение воздуха ухудшает качество товаров и продуктов, вызывает различные заболевания.

Ущерб, причиняемый загрязнением атмосферы, например, в США достигает 150 долл./год на душу населения. В нашей стране ведется интенсивная борьба за устранение выбросов вредных газов в атмосферу и слива отходов производства в водоемы и реки.

Предельно-допустимое среднесуточное содержание окислов азота в пересчете на N_2O_5 в атмосферном воздухе населенных мест не должно превышать $0,1 \text{ мг/м}^3$ при одновременном соблюдении требования о разовом максимальном содержании окислов азота не выше $0,3 \text{ мг/м}^3$.

В связи с этим проводятся обширные исследования, которые должны привести к обеспечению высоких санитарных требований к работе азотных предприятий страны.

Ведутся исследования по улавливанию окислов азота с целью их полезного использования или полного их разложения до элементарного азота перед выбросом в атмосферу.

Вопросы борьбы за уменьшение и полное прекращение выбросов окислов азота в атмосферу должны решаться применительно к условиям каждого завода. Ниже приведены основные направления этой борьбы:

1. Разработка технологического режима и определение оптимального удельного объема абсорбционных колонн, что позволило бы повысить степень использования окислов азота и резко сократить выбросы их в атмосферу. К этим мероприятиям относится проведение процесса абсорбции окислов азота при более высоком давлении и низких температурах и использование кислорода для получения концентрированных окислов азота.

2. Применение абсорбентов в виде растворов щелочей, аммиака, серной кислоты, карбоната аммония и др., обладающих способностью поглощать менее окисленный газ в виде N_2O_3 , или солей двухвалентного железа, способных поглощать газ в виде NO .

3. Применение адсорбентов: силикагеля, угля и др., обладающих способностью поглощать газ в виде NO и N_2O_3 .

4. Использование методов каталитического разложения окислов азота или каталитического их восстановления до азота и аммиака.

5. Установка для выброса окислов азота высоких труб, с помощью которых газы можно рассеивать в большом объеме атмосферы.

Каждый из этих способов связан с высокими экономическими затратами и большими трудностями. Например, для того чтобы в отходящих газах снизить содержание окислов азота с 0,25 до 0,05%, т. е. повысить степень кислотной абсорбции с 97,5 до 99,5% в системах, работающих под давлением 3,5—4 ат, требуется вдвое увеличить удельный объем абсорбционных колонн.

Установка каталитического восстановления окислов азота с помощью природного газа повышает себестоимость азотной кислоты примерно на 10—12%.

2. ЩЕЛОЧНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ОСТАТКОВ ОКИСЛОВ АЗОТА ПОСЛЕ КИСЛОТНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

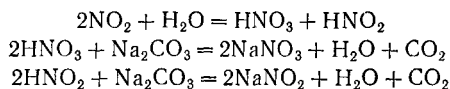
В башенном способе производства азотной кислоты, связанном с окислением аммиака и поглощением образующихся окислов азота при атмосферном давлении, требуются большие реакционные объемы абсорбционной системы.

В производственных условиях не стремятся к полной абсорбции окислов азота водой или растворами азотной кислоты. При увеличении степени поглощения окислов азота снижается расход сырья, но одновременно сильно возрастают амортизационные расходы. Оптимальная степень использования окислов азота в производстве азотной кислоты определяется минимальной себестоимостью продукции. Для систем, работающих при атмосферном давлении, степень абсорбции колеблется между 96—97%, а для систем, работающих при давлении 8 ат, — между 98—99%.

Для достижения возможно больших выходов окислов азота при повышенной производительности поглотительных установок в заводской практике используют различные методы улавливания остатков нитрозных газов, заменяя воду другими поглотителями. Практическое применение могут иметь только те вещества, которые способны поглощать менее окисленный газ (например, трехокись азота, для образования которой требуется значительно меньше времени, чем для образования четырехоксида азота) и могут абсорбировать окислы азота с большей скоростью, чем водные растворы азотной кислоты. Такими поглотителями оказались растворы щелочей и растворы серной кислоты. Особое значение имеют растворы щелочей, которые при поглощении окислов азота образуют необходимые для промышленности и сельского хозяйства азотистокислые и азотнокислые соли. Поэтому почти на всех мощных азотнокислотных установках, работающих по башенному

способу при атмосферном давлении, остаточные окислы азота, содержащиеся в нитрозных газах после поглощения их водой с образованием азотной кислоты на 90—92%, улавливаются щелочами. Практически щелочами дополнительно улавливается 6—7% окислов азота. Применение щелочного поглощения повышает степень общего использования окислов азота до 98—99% и способствует улучшению условий труда на азотнокислотных заводах. Улавливание остаточных окислов азота щелочами применяется во многих системах, работающих под давлением.

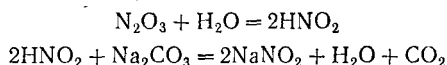
Реакции, протекающие при поглощении окислов азота растворами щелочей, можно представить следующими уравнениями (для абсорбции раствором углекислого натрия):



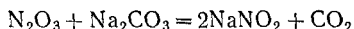
Суммарное уравнение:



Реакции поглощения трехокси азота



Суммарное уравнение:



Сравнение реакций, протекающих в кислой среде (см. стр. 123), с приведенными выше реакциями показывает, что при щелочном поглощении устраняются недостатки кислотного поглощения, связанного с выделением окиси азота, малая скорость окисления которой сильно затрудняет ее использование.

Коэффициенты абсорбции окислов азота раствором едкого натра, определенные авторами при различном соотношении между окисью и двуокисью азота в газе, приведены в табл. 41.

Давлением окислов азота над водными растворами щелочей можно пренебречь, поэтому расчет скорости поглощения окислов азота производится по уравнению:

$$\ln(1 - y) = -kq \frac{Q}{v} = -kq\tau$$

где k — коэффициент скорости абсорбции (количество окислов азота, поглощаемых в одну секунду 1 м² поверхности насадки, смоченной жидкостью);

q — поверхность 1 м³ насадки, м²;

Q — свободный объем башни в части, заполненной насадкой, м³;

v — объемная скорость проходящих газов, м³/сек;

y — степень абсорбции, доли единицы;

τ — продолжительность поглощения, сек.

Таблица 41. Степень абсорбции и коэффициенты k скорости абсорбции окислов азота 20%-ным раствором NaOH при различном отношении NO : NO₂ в газе и 25° С

(продолжительность поглощения 7 сек)

	Отношение NO : NO ₂							
	0 100	18,8 81,2	25 75	50 50	65 35	75 25	81,3 18,7	90 10
При 2% NO+NO ₂								
Общая степень абсорбции, %	44,7	52,8	54,0	61,6	61,2	51,0	40,0	21,0
Степень абсорбции с получением NaNO ₂ , %	23,1	34,0	58,0	60,7	59,3	50,0	39,5	20,5
$k \cdot 10^3$ общий	0,765	0,97	1,01	1,24	1,23	0,928	0,65	0,303
$k \cdot 10^3$ с получением NaNO ₂	0,359	0,538	0,623	1,21	1,16	0,897	0,65	0,299
При 1% NO+NO ₂								
Общая степень абсорбции, %	33,0	41,0	44,2	54,0	53,0	47,0	39,2	21,0
Степень абсорбции с получением NaNO ₂ , %	17,2	29,0	34,9	53,8	52,0	46,5	39,0	20,5
$k \cdot 10^3$ общий	0,517	0,682	0,757	1,01	0,97	0,823	0,644	0,303
$k \cdot 10^3$ с получением NaNO ₂	0,245	0,442	0,554	0,993	0,964	0,818	0,64	0,299

Во всех случаях коэффициенты скорости абсорбции эквимолекулярной смеси окиси и двуокиси азота (NO + NO₂) намного больше коэффициентов скорости абсорбции двуокиси азота такой же концентрации (считая на элементарный азот). С повышением содержания окислов азота различие между коэффициентами уменьшается.

Коэффициенты скорости абсорбции окислов азота также увеличиваются с понижением концентрации щелочи, вплоть до приближения к нейтральной реакции поглотительного раствора. В нейтральной и особенно в кислой среде скорость абсорбции снова уменьшается, причем в водной или азотнокислой среде двуокись азота поглощается быстрее трехокиси.

Следует отметить, что в заводских условиях получение щелочов повышенной концентрации и снижение в связи с этим расхода энергии на упаривание имеют важное значение. С этим обстоятельством необходимо считаться в большей мере, чем со снижением скорости абсорбции при получении щелочов высокой концентрации.

Скорость абсорбции окислов азота раствором углекислого натрия несколько меньше, чем раствором едкого натра, так как выделяющаяся из соды двуокись углерода замедляет поглощение

двуокиси и в особенности трехокси азота. Скорость абсорбции окислов азота растворами щелочей увеличивается с повышением давления газа.

В. Е. Горфункель и Я. И. Кильман определили коэффициенты k скорости абсорбции окислов азота известковым молоком, содержащим 6,3 г/л CaO, 135 г/л Ca(NO₂)₂, 132 г/л Ca(NO₃)₂, при раз-
ной линейной скорости газа w :

$w, \text{ м/сек}$	0,1625	0,2438	0,650
$k \cdot 10^3, \text{ м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	0,795	1,182	2,775

При линейной скорости газа 0,325 м/сек и времени пребывания в насадочной башне 11,1 сек зависимость степени абсорбции окислов азота известковым молоком, содержащим 6 г/л CaO, от накопления в циркулирующем растворе нитрита и нитрата кальция выражается следующим уравнением:

$$\alpha = 100 - 0,1042 C$$

где C — суммарное содержание нитрита и нитрата кальция в растворе, %.

Х. Пурцеладзе с сотрудниками разработал способ поглощения окислов азота из отходящих нитрозных газов при помощи гидро-
окиси марганца Mn(OH)₂. Было установлено, что образующийся при поглощении нитрит марганца способен разлагаться или окис-
ляться до нитрата марганца, что вполне возможно при проведении процесса в кислой среде. Данный способ отличается тем, что от-
работанный поглотитель регенерируют аммиаком, в результате получается 20—30%-ный раствор нитрата аммония.

Обширные исследования кинетики поглощения окислов азота растворами соды в барботажных аппаратах, работавших по пен-
ному режиму, проведены М. Е. Позиным, Б. А. Копыловым и Г. Б. Бельченко, которые установили, что в этих условиях погло-
щение окислов азота растворами соды происходит в несколько раз интенсивнее, чем в башнях с насадкой.

М. Л. Варламов и Я. И. Старосельский определили эффектив-
ность поглощения окислов азота низкой концентрации раствором соды в газлифтом аппарате. При абсорбции окислов азота, со-
держащих 0,22% NO и 0,90% NO₂, при 25°С и концентрации со-
ды в поглотительном растворе 50,5 г/л коэффициент абсорбции $k_{\text{общ}}$ изменялся от 6000 до 17 000 кг/(м³·ч·атм) при изменении
объемной скорости газа от 4,5 до 2,8 л/мин.

С практической точки зрения основной задачей является по-
глощение окислов азота низкой концентрации (от 0,3 до 1%). В
этом случае для дополнительного улавливания щелочами 5% окис-
лов азота при атмосферном давлении, т. е. чтобы довести степень
общего поглощения с 94 до 99%, требуется 14—22 м³ реакцион-
ного объема на 1 т аммиака, окисляемого в сутки. При увеличе-
нии доли щелочного поглощения за счет сокращения доли кислот-
ного поглощения возможна переработка окислов азота большей
концентрации, чем 1% (до 3%).

Расчеты показывают, что при плотности орошения раствором едкого натра, равной $5 \text{ м}^3/\text{ч}$ на 1 м^2 сечения башни, повышение температуры газа и жидкости при поглощении газа, содержащего $1\% \text{ NO}_2$, составит $8,4^\circ \text{C}$, а при содержании в газе $1\% \text{ NO} + \text{NO}_2$ температура повысится на $6,5^\circ \text{C}$. С повышением концентрации окислов азота температура циркулирующего раствора и газа соответственно повышается.

В установках, предназначенных для поглощения окислов азота растворами щелочей, в щелочных башнях одновременно протекают два процесса: окисление окиси азота и абсорбция полученных окислов азота растворами щелочей, происходящая в основном при соприкосновении газа с жидкостью *. Степень окисления NO в NO_2 пропорциональна свободному объему, занимаемому газовой фазой, а количество поглощенных окислов азота пропорционально поверхности соприкосновения нитрозных газов с жидкой фазой, поэтому основным требованием, предъявляемым к насадке, является создание максимального свободного объема в башне при наиболее развитой поверхности, образуемой насадкой.

При одновременном протекании реакции окисления NO и абсорбции окислов азота скорость реакции окисления уменьшается еще быстрее, так как одновременно с двуокисью азота, образовавшейся в процессе окисления, поглощается эквивалентное количество NO . Таким образом, концентрация NO в газе снижается, скорость окисления ее еще больше уменьшается, что в свою очередь замедляет поглощение окислов азота.

Скорость окисления NO при самостоятельном протекании реакции больше, чем при сопутствующем этому процессу поглощении полученных окислов азота растворами щелочей. Разница скоростей окисления тем больше, чем выше степень использования окислов азота. Так, при окислении окиси азота на 49% скорость самостоятельного процесса окисления NO в $25,5$ раза больше скорости этого процесса с одновременным поглощением полученных окислов азота:

$$\frac{1-\alpha}{1-2\alpha} = \frac{1-0,49}{1-2 \cdot 0,49} = 25,5$$

По технологическим соображениям выгоднее абсорбировать окислы азота в виде N_2O_3 , которая быстрее образуется и легче поглощается щелочью, а затем перерабатывать азотистокислые соли в азотнокислые. Это обстоятельство имеет наибольшее значение при переработке газов низкой концентрации.

На практике в щелоках образуется от 10 до 30% азотнокислых солей от общего их количества, что объясняется прежде всего взаимодействием окислов азота с парами воды, в результате которого образуется азотная кислота, поглощаемая раствором щелочи.

* В некоторых условиях (температура и давление) и при соответствующем конструктивном оформлении процесс окисления окиси азота может протекать и в жидкой фазе.

Частично это происходит вследствие того, что нитрозные газы уносятся в щелочные башни брызги и пары азотной кислоты, а также вследствие процесса инверсии азотистокислых солей в башнях.

Для раздельного проведения этих процессов перед щелочными поглотительными башнями устанавливают специальную окислительную башню. С учетом взаимодействия окислов азота и паров воды в щелочных башнях, приводящего к образованию HNO_3 и HNO_2 , степень окисления газа в окислительной башне должна превышать 60%. Избыток NO_2 должен соответствовать количеству NO , полученной при разложении HNO_2 в газовой фазе.

С целью увеличения производства нитрита натрия и общего повышения степени абсорбции окислов азота А. Я. Крайняя рекомендует ставить одну окислительную башню перед первой щелочной башней с тем, чтобы окисление NO проходило здесь на 35—40%. Вторую окислительную башню следует устанавливать перед второй щелочной башней с учетом того, что оставшаяся окись азота окисляется на 60%. В этом случае выход нитрита натрия будет значительно больше.

С. Н. Ганз предлагает слабо окисленный нитрозный газ обогащать перед щелочной абсорбцией чистой двуокисью азота (отношение $\text{NO}:\text{NO}_2 = 1:1$). Это должно привести к более полному поглощению окислов азота и уменьшению выброса отходящих нитрозных газов в атмосферу.

Как уже упоминалось, при одновременном протекании реакции окисления окиси азота и поглощении окислов азота необходимо в башнях щелочного поглощения применять такую насадку, которая при максимальной поверхности имеет максимальный свободный объем. Иное требование предъявляют к насадке при раздельном проведении процесса окисления окиси азота в окислительной башне и последующей абсорбции окислов азота в поглотительных башнях. В этом случае назначением щелочных башен является только поглощение окислов азота, и здесь необходимо применять насадочные кольца меньшего размера с большой удельной поверхностью ($50 \times 50 \times 5$ мм и $25 \times 25 \times 3$ мм).

Наиболее надежным способом увеличения скорости абсорбции является повышение скорости газа в башнях. При уменьшении времени пребывания газа в поглотительной башне с 28 до 7 сек, т. е. в 4 раза, степень поглощения уменьшается всего на 10—15%. Однако повышение скорости газа должно быть особенно эффективно при раздельном и последовательном проведении процессов окисления NO и абсорбции окислов азота. Увеличение линейной скорости газа, применение насадки с большой поверхностью и раздельное проведение реакции окисления NO и абсорбции окислов азота являются важными элементами интенсификации процесса щелочного улавливания окислов азота.

На некоторых заводах нитрозные газы после кислотного поглощения в колоннах под давлением 5 ат подвергаются щелочной абсорбции в двух последовательно соединенных насадочных баш-

нях с поверхностным орошением известковым молоком. При этом улавливается до 6% общего количества окислов азота, поступивших из контактного отделения на абсорбцию.

Следует, однако, указать, что щелочная абсорбция окислов азота имеет большое значение главным образом для установок, работающих при атмосферном давлении.

Как показали исследования Д. Я. Иткиной и М. А. Миниювича, скорость абсорбции окислов азота растворами щелочей в колонке с решетчатой тарелкой с шириной прореза 2 мм и свободным сечением, равным 11%, выше, чем в колонке с кольцевой насадкой. Коэффициент скорости абсорбции k для колонки с решетчатой тарелкой при концентрации окислов азота 0,81% составляет 1010, а для колонки с кольцевой насадкой (50 × 50 × 5 мм) 266 кг/(м³ · ч · ат).

Абсорбционные колонны с решетчатыми тарелками провального типа особенно эффективны при абсорбции окислов азота раствором гидрооксида кальция. Авторы рекомендуют тарелки с шириной щели 4 мм и свободным сечением 15%. В случае абсорбции окислов азота растворами кислоты применение решетчатых тарелок менее эффективно, чем ситчатых; последние позволяют изменять скорость газа в более широком интервале, чем решетчатые.

При современном технологическом процессе поглощения окислов азота растворами щелочей всегда получается смесь азотистокислой и азотнокислой солей (так называемые нитрит-нитратные щелока). В результате упаривания полученных щелоков образуется смесь, содержащая 10—30% азотнокислых и 90—70% азотистокислых солей. Путем фракционной кристаллизации из раствора солей можно выделить нитрит натрия.

Чаще всего полученные щелока и оставшиеся после выделения NaNO_2 соли подвергаются окислению азотной кислотой. Этот процесс называется инверсией. При этом протекают следующие реакции:

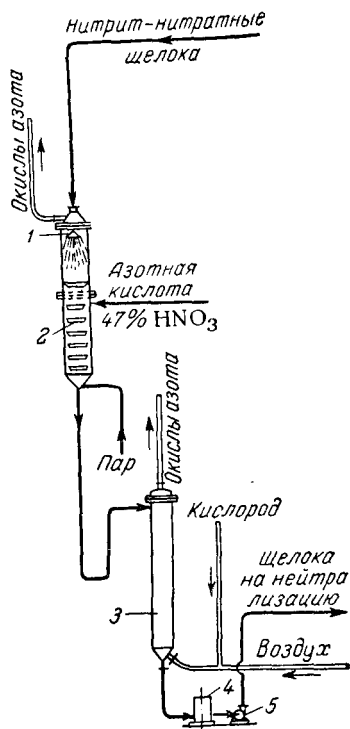
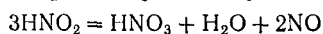
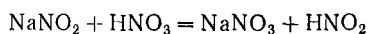
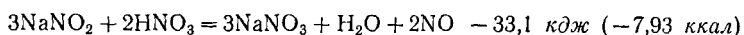


Рис. V-1. Схема установки непрерывной инверсии нитрит-нитратных щелоков;

1 — разбрызгивающее устройство; 2 — инверсионная колонна; 3 — отдувочная колонна; 4 — отделитель шлама; 5 — насос.

Суммарная реакция может быть выражена уравнением



И. Р. Кричевский и Л. М. Канторович показали, что скорость инверсии определяется скоростью разложения азотистой кислоты, образующейся в ходе реакции. При этом раствор сильно пересыщается выделяющейся окисью азота, пересыщение в 25—70 раз превышает общую растворимость NO в растворе в условиях равновесия. Скорость разложения азотистой кислоты сильно увеличивается с повышением температуры, а также с понижением парциального давления NO и при интенсивном пропускании газа через раствор.

При инверсии нитритных щелоков в области высоких температур скорость процесса контролируется, как показали авторы совместно с Е. Г. Седашевой, не скоростью разложения азотистой кислоты, а, по-видимому, скоростью десорбции образовавшейся окиси азота.

Для процесса инверсии щелоков нитрита натрия (350 г/л) 48%-ной азотной кислотой в инверторе насадочного типа при 100°С авторы определили, исходя из уравнения первого порядка, следующие константы скорости инверсии:

Избыток азотной кислоты, %	0	15	25	40
Константа скорости инверсии, сек ⁻¹	0,042	0,101	0,140	0,231

В качестве инвертора применяется колонна тарельчатого типа. Поступающие в нее нитрит-нитратные щелока и азотная кислота предварительно подогреваются, для поддержания температуры щелоков в пределах 80—105°С в инвертор вводится острый пар. Процесс ведут в избытке азотной кислоты (рис. V-1).

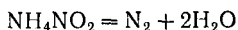
Выходящие из инверсионной колонны щелока содержат около 4—5% свободной азотной кислоты. В отдувочную колонну подается воздух или кислород. Газы, выходящие из инверсионной колонны, используются в производстве концентрированной азотной кислоты. Газы из отдувочной колонны направляются в систему кислой абсорбции. Избыток кислоты в инвертированных щелоках нейтрализуется содой.

Полученные после инверсии щелока обычно направляют на упаривание и кристаллизацию. Образующиеся кристаллы содержат до 99—99,5% азотнокислой соли.

Анализируя данные о скорости образования азотной кислоты, скорости абсорбции окислов азота растворами щелочей и инверсии растворов, содержащих азотистокислые соли, в зависимости от соотношения кислотного и щелочного поглощения окислов азота, можно прийти к выводу, что при комбинировании кислотного и щелочного поглощения окислов азота могут быть достигнуты (при определенном соотношении выработки азотной кислоты и ее солей) минимальное время протекания процесса и минимальный объем абсорбционных башен,

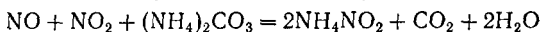
В настоящее время осуществлен способ, по которому непосредственно в щелочных башнях получают более концентрированные щелока, чем указано выше. По этому способу циркулирующие щелока донасыщают содой или, в случае абсорбции известковым молоком, известью. Это возможно потому, что растворимость нитрита и нитрата натрия в воде больше растворимости соды. Так, при 30°С растворимость NaNO_2 составляет 48%, растворимость NaNO_3 49%. Отсюда следует, что полученные после поглощения окислов азота щелока очень далеки от насыщения.

В литературе описаны многочисленные исследования по улавливанию окислов азота из отходящих нитрозных газов с помощью растворов аммиака. Однако образование аэрозолей солей аммония и распад нитрита аммония по реакции



приводили к большим потерям как аммиака, так и окислов азота.

Наиболее перспективно поглощение окислов азота растворами карбоната аммония с образованием нитрита аммония:



В целях ускорения процесса окисления окиси азота до отношения $\text{NO}:\text{NO}_2 = 1$ и уменьшения скорости разложения NH_4NO_2 процесс нужно проводить при 0—10°С. По данным Д. Я. Иткиной, М. А. Миниовича и др., скорость распада нитрита аммония при 0—10°С очень мала, поэтому раствор нитрита аммония можно хранить при таких температурах длительное время (например, с целью получения сульфата гидроксилamina).

Авторы совместно с Б. Н. Гушиным изучали скорость абсорбции окислов азота растворами карбоната аммония в колонке с орошаемой поверхностью при атмосферном давлении. Линейная скорость газа составляла 0,43 м/сек. Коэффициенты скорости абсорбции (в см/сек) были рассчитаны по уравнению:

$$k = \frac{\rho}{\tau} 2,3 \lg \frac{1}{1-\alpha}$$

где ρ — радиус свободного объема насадки, см;

τ — время абсорбции, сек;

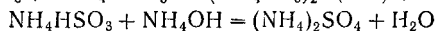
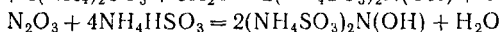
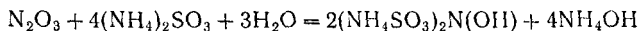
α — степень абсорбции, доли единицы.

Ниже приведены коэффициенты скорости абсорбции окислов азота растворами карбоната аммония (150 г/л) при различной температуре:

	30° С	20° С	10° С	2° С
Коэффициент скорости абсорбции N_2O_3 . .	0,126	0,154	0,183	0,195
Коэффициент скорости абсорбции $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{NO}_2$	0,146	0,182	0,215	0,232

По данным М. Л. Варламова и Г. А. Манакина, при поглощении окислов азота ($\text{NO} + \text{NO}_2$) слабым аммиачным раствором можно достигнуть 90% степени очистки отходящих газов и довести среднее содержание окиси азота в них до 0,03%.

Во французском патенте предложено применять для поглощения окислов азота водные растворы сульфита и бисульфита аммония:



В результате образуется аммонийная соль гидроксиламиносульфоновой кислоты. Реакции протекают с большой скоростью. Процесс необходимо проводить в избытке сульфита и бисульфита аммония. Очищенные газы содержат 0,05% окиси азота и 50 мг/м³ сернистого ангидрида (за счет частичного разложения абсорбента).

С. Н. Ганз, М. Е. Позин и др. рекомендуют поглощать окись азота раствором FeCl₂. В целях предотвращения окисления двухвалентного железа до трехвалентного очищаемые газы не должны содержать кислород. Выделяющаяся после регенерации раствора окись азота может быть использована для получения азотной кислоты высокой концентрации.

На некоторых заводах для очистки газов от окислов азота применяется концентрированная серная кислота.

3. ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ ОКИСЛОВ АЗОТА

В настоящее время широко изучается процесс очистки отходящих нитрозных газов от окислов азота методом адсорбции твердыми сорбентами. При последующей десорбции из сорбента выделяются концентрированные окислы азота.

Адсорбция окислов азота проводится при пониженных температурах, а десорбция их при повышенных, что обусловлено термодинамическими и кинетическими закономерностями процесса.

Е. А. Казакова исследовала процесс обогащения малоконцентрированных нитрозных газов в аппаратах с кипящим слоем сорбента. Применение движущего слоя сорбента дает возможность осуществлять непрерывный процесс на основе раздельного процесса адсорбции и десорбции.

Принципиальная схема обогащения отходящих нитрозных газов методом адсорбции и десорбции в кипящем слое сорбента, разработанная Е. А. Казаковой, приведена на рис. V-2.

Нитрозный газ охлаждается до 10°С и частично осушается. Дальнейшая осушка газа проводится в кипящем слое сорбента с последующей регенерацией его в другом аппарате. Затем окись азота подвергается каталитическому окислению до двуокиси азота, последняя адсорбируется кипящим слоем сорбента. Сорбент, насыщенный двуокисью азота, поступает на десорбцию окислов азота и после регенерации возвращается вновь на адсорбцию окислов азота.

Лучшим сорбентом в процессах осушки газа, адсорбции окислов азота и каталитического окисления окиси азота является сн-

ликагель, адсорбционная емкость которого равна 1,5 вес. % от массы адсорбента.

Продуктивная работа сорбента в кипящем слое ограничивается нижним пределом скорости газового потока (критическая скорость псевдооживления $w_{кр}$), при которой масса частиц переходит во взвешенное состояние, и верхним пределом скорости потока газа (пределная скорость w_n), при которой частицы сорбента уносятся потоком газа.

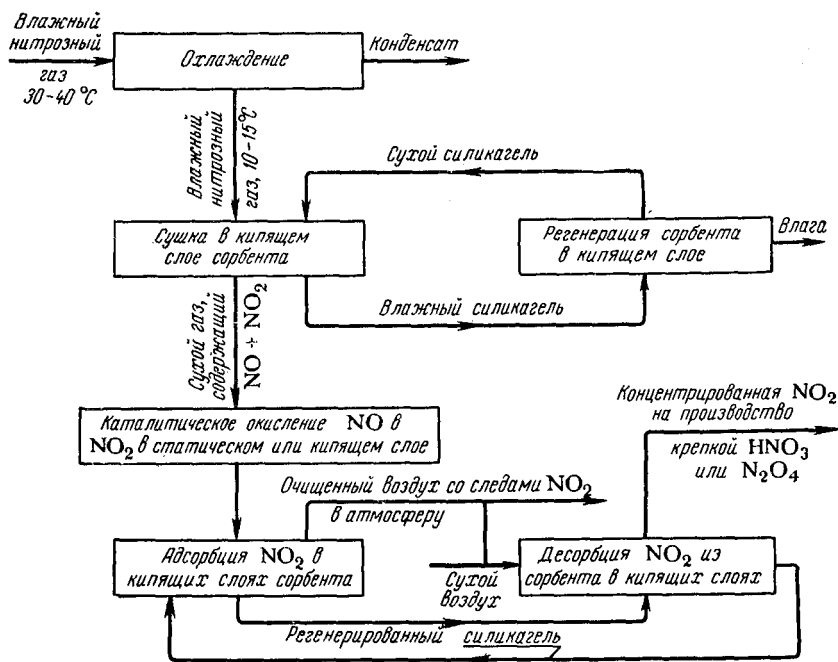


Рис. V-2. Принципиальная схема обогащения нитрозных газов методом адсорбции в кипящем слое сорбента.

Устойчивость взвешенного слоя определяется для мелких частиц (ламинарная область) соотношением $w_n/w_{кр} = 78-100$, а для крупных частиц (турбулентная область) соотношением $w_n/w_{кр} \approx 8,5$.

Для кипящего слоя рекомендуют применять частицы размером 0,2—0,05 мм, которые переходят во взвешенное состояние в устойчивой ламинарной области.

Влияние температуры адсорбции на количество a (в г) двуокиси азота, поглощенной силикагелем, приведено на рис. V-3.

При наличии влаги в нитрозном газе скорость адсорбции увеличивается. Это объясняется тем, что в порах сорбента одновременно с физической адсорбцией происходит взаимодействие поглощенной воды с двуокисью азота.

Уравнения кинетики адсорбции окислов азота силикагелем в кипящем слое при периодической работе сорбента можно записать в следующем виде:

$$\frac{da}{d\tau} = \frac{w_0 F}{g} dC = k(C_0 - C_1)$$

$$\frac{dC_1}{d\tau} = \frac{w_0 F}{gb} dC_1 = k'(C_0 - C_1)$$

или

$$k = \frac{w_0 F}{g} \quad k' = \frac{w_0 F}{gb} = \frac{k}{b}$$

где $da/d\tau$ — скорость адсорбции в слое сорбента, $\text{кг}/(\text{кг} \cdot \text{мин})$;

a — количество адсорбированных окислов азота, $\text{кг}/\text{кг}$;

w_0 — весовая скорость газа, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$;

F — сечение слоя сорбента, м^2 ;

g — количество адсорбента в слое, кг ;

C_0 и C_1 — содержание окислов азота в газах на входе в слой и на выходе из него, объемн. %;

b — адсорбционный коэффициент пропорциональности.

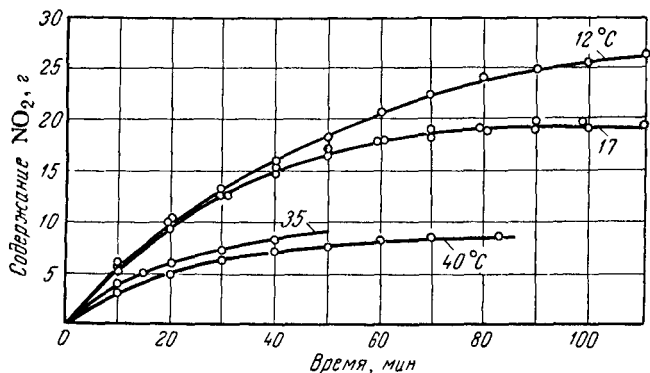


Рис. V-3. Зависимость адсорбции двуокиси азота a (в г) силикагелем от температуры и времени (количество силикагеля 500 г, высота слоя 9,7 см, скорость газа 0,12 м/сек, содержание NO_2 в газе 0,54 объемн. %).

Интегрируя второе уравнение кинетики адсорбции, получим:

$$\ln \frac{C_0}{C_0 - C_1} = k'\tau$$

Величина k' при 17°C составляет $1,5 \text{ мин}^{-1}$, а коэффициент $b = 5,7$.

Полная десорбция NO_2 из силикагеля достигается при 200°C путем продувки воздухом в течение 10—20 мин. Так как в случае продувки силикагеля воздухом $C_0 = 0$, кинетика десорбции двуокиси азота из силикагеля определяется уравнением:

$$\frac{da}{d\tau} = \frac{w_0 F}{g} C_1$$

де C_1 — содержание NO_2 в газе после слоя сорбента, объемн. %;
 ω_0 — весовая скорость газа, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$;
 F — сечение слоя, м^2 ;
 g — количество адсорбента в слое, кг ;
 $da/d\tau$ — скорость десорбции, $\text{кг}/(\text{кг} \cdot \text{мин})$.

Выражая значение a как функцию концентрации газа и адсорбционного коэффициента пропорциональности для линейной части изотермы адсорбции b , получим:

$$a = bC_1$$

тогда

$$\frac{da}{d\tau} = -a \frac{\omega_0 F}{gb} = -k'a$$

Знак минус указывает на процесс десорбции. После интегрирования последнего уравнения получим:

$$\lg a = -0,434k'\tau + \lg a_0$$

Значение $\lg k'$ составляет $\bar{2},713$, $\bar{2},236$, $\bar{1},568$ при соответствующих температурах 100, 150 и 200° С.

Скорость десорбции NO_2 из силикагеля характеризуется кривыми, приведенными на рис. V-4.

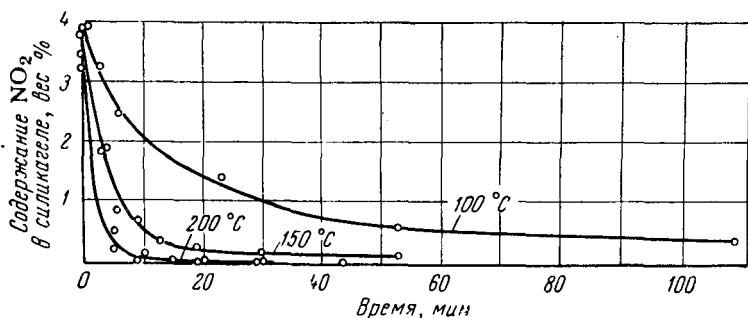


Рис. V-4. Зависимость десорбции двуокиси азота из силикагеля от температуры и времени (количество силикагеля 510 г, скорость газа 0,13 м/сек, содержание NO_2 в силикагеле 3,2—3,9 вес. %).

Приведенные выше уравнения отражают теоретический ход процесса (1), в практических условиях степень насыщения силикагеля двуокисью азота несколько меньше (2), что видно из рис. V-5.

М. Е. Позин, Б. А. Копылев, Г. В. Бельченко и П. Обруба изучали скорость адсорбции окислов азота торфом и установили, что торф лучше всего поглощает NO_2 , медленнее $\text{NO} + \text{NO}_2$ и почти не поглощает NO .

Степень улавливания окислов азота из газов, близких по составу к отходящим газам азотнокислотных заводов, при объемной

скорости $2255 \text{ м}^3/\text{ч}$ на 1 т торфа составляет 22% для окиси азота и 60% для двуокиси азота. При смачивании торфа аммиаком процесс адсорбции смеси ($\text{NO} + \text{NO}_2$) с содержанием азота в торфяной массе достигает 11% .

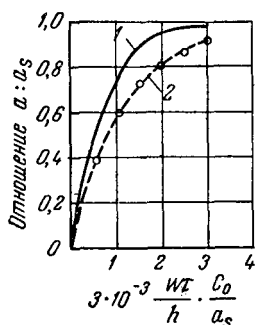


Рис. V-5. Поглощение NO_2 адсорбентом:

a — фактическое количество адсорбированной NO_2 (в $\text{г}/100 \text{ г}$ сорбента) к моменту времени τ ; a_s — количество адсорбированной NO_2 (в $\text{г}/100 \text{ г}$ сорбента) при условии достижения равновесия; w — линейная скорость газа на полное сечение аппарата, $\text{м}/\text{сек}$; τ — время от начала пропускания газа через массу сорбента, сек ; h — высота слоя силикагеля, м ; C_0 — концентрация NO_2 в газе на входе, $\text{объемн. \%}$.

ре. При повышении температуры от 50 до 150 и 250°C скорость адсорбции NO_2 таблетками CaO увеличивается от $0,5$ соответственно до $1,75$ и $2,95 \text{ моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. Энергия активации составляет $14,3 \text{ кДж}/\text{моль}$ ($3,4 \text{ ккал}/\text{моль}$).

Продуктом реакции при 250°C является нитрат кальция. С увеличением степени насыщения окиси кальция окислами азота скорость реакции замедляется. Оптимальный размер гранул адсорбента составляет $0,3\text{—}0,5 \text{ мм}$.

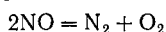
4. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКИСЛОВ АЗОТА

Содержание окислов азота в отходящих газах на установках, работающих под давлением, находится в пределах $0,1\text{—}0,3\%$, на установках, работающих при атмосферном давлении, в пределах $0,2\text{—}0,35\%$.

Даже при введении щелочной абсорбции, в десятки раз более эффективной, чем кислотная абсорбция, для достижения содержания окислов азота в отходящих газах $0,05\text{—}0,025\%$ удельный абсорбционный объем колонны в системе, работающей при 1 атм , должен быть около $40 \text{ м}^3/\text{т}$ HNO_3 . В связи с этим необходимо, пре

небрегая потерями связанного азота, исследовать способы разложения остатков окислов азота до элементарного азота.

Данные о разложении окиси азота приведены в главе I. Из них следует, что скорость термического разложения окиси азота



при низкой температуре очень мала и ускоряется в присутствии катализаторов. По данным Р. Сакейда и др., скорость гетерогенного разложения окиси азота на катализаторе, содержащем 0,1% платины и 3% никеля (в виде окиси) на окиси алюминия (носитель), подчиняется уравнению

$$-\frac{dp_{\text{NO}}}{d\tau} = A \frac{p_{\text{NO}}^2}{[1 + B \sqrt{p_{\text{O}_2}}]^2}$$

Значения A и B приведены ниже:

Температура, °C	B	A		
		при 1 атм	при 8 атм	при 15 атм
410	94	1,8	0,21	0,19
468	50	2,15	0,34	0,36
525	28	2,6	0,55	0,62

Из уравнения следует, что скорость гетерогенного разложения окиси азота тормозится продуктом реакции — кислородом, а именно атомарным кислородом ($\sqrt{p_{\text{O}_2}}$). Порядок реакции по отношению к окиси азота — второй.

Если обозначить

w — масса катализатора, г;

F — скорость подачи окиси азота, моль/ч;

r — скорость катализа, г/сек;

x — степень конверсии окиси азота, доли единицы,

можно получить уравнение:

$$\frac{w}{F} = \int_0^x \frac{dx}{r}$$

Подставляя в это уравнение значение $r = \frac{dp_{\text{NO}}}{d\tau}$ из предыдущего уравнения и интегрируя, получим:

$$\frac{w}{F} = \frac{1}{A} (p_{\text{NO}}^2)^2 \left[\frac{x}{1-x} + B \sqrt{2p_{\text{NO}}} \left(\frac{\sqrt{x}}{1-x} - \frac{1}{2} \ln \frac{1+\sqrt{x}}{1-\sqrt{x}} \right) + \frac{B^2 p_{\text{NO}}}{2} \left(\ln(1-x) + \frac{x}{1-x} \right) \right]$$

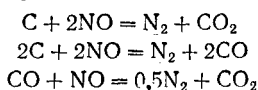
Расчеты показывают, что через 1 г катализатора при давлении 1 ат, температуре 410°С, начальном содержании окиси азота в

газе 0,4% и степени конверсии 0,1 (10%) можно пропустить около 2500 г/ч окиси азота.

Разложение окиси азота, по данным Т. М. Юрьевой, В. В. Поповского и Г. К. Борескова, сильно ускоряется под действием окислов металлов, приведенных ниже в порядке их убывающей активности: Co_3O_4 , CuO , NiO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 и ZnO .

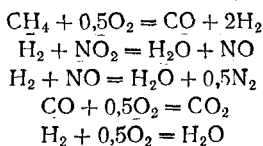
Скорость термического разложения окиси азота даже на катализаторе относительно мала, поэтому более широкое применение получил способ восстановления окиси азота водородом, окисью углерода или метаном. Хотя метод каталитической очистки отходящих нитрозных газов и связан с потерей значительного количества окислов азота, однако он обеспечивает почти полное их восстановление и устраняет выбросы вредных газов в атмосферу.

Н. П. Галкин, В. А. Шубин, А. Д. Сенатов и А. С. Крылов предложили способ очистки отходящих нитрозных газов путем восстановления окислов азота на раскаленном древесном угле или металлургическом коксе. Протекающие экзотермические реакции

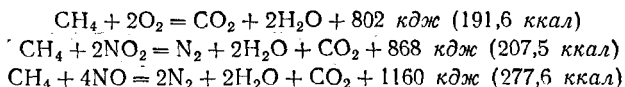


термодинамически полностью смещены вправо. Скорость протекания этих реакций высокая только при температуре около 1000°C . Способ связан с большим расходом топлива.

При каталитическом восстановлении окислов азота с помощью природного газа протекают следующие реакции:



или суммарно:



Взаимодействие NO_2 и NO с метаном проходит полностью в восстановительной среде. Избыток восстановительных газов обычно составляет 10—20% от теоретически необходимого.

Для восстановления окислов азота, содержащихся в отходящих газах азотнокислотных заводов, применяются главным образом катализаторы платиновой группы, нанесенные на глинозем методом осаждения, в виде шариков или таблеток. Срок службы таких катализаторов около одного года. Для начала процесса восстановления окислов азота нужно подогреть газы до $\sim 150^\circ\text{C}$ в случае водорода или до $\sim 400^\circ\text{C}$ в случае природного газа. Максимально допустимая температура слоя катализатора в этом процессе составляет 815°C , оптимальная температура восстановле-

ния 800—750° С. При увеличении содержания кислорода в перерабатываемом газе на 1% температура при сжигании метана повышается на 150—160° С, а при сжигании водорода на 130—140° С. Следовательно, допустимое содержание кислорода в отходящих газах при использовании водорода составит $\frac{815-150}{150} = 4,4\%$ и при использовании метана $\frac{815-400}{130} = 3,2\%$.

Объемная скорость газа составляет от 30 000 до 60 000 ч⁻¹. При использовании водорода для восстановления окислов азота их остаточное содержание снижается до 0,001%, а при использовании метана — до 0,01%. С повышением давления объемная скорость газа увеличивается. Работа при повышенном давлении более экономична, чем при атмосферном. Особенно эффективно сочетать процесс восстановления окислов азота в отходящих газах с использованием тепла в газовой турбине.

В качестве катализатора применяют палладий и платину, нанесенные на окись алюминия или на металлическую хромоникелевую ленту (80% Ni + 20% Cr). Количество наносимого палладия составляет 0,1—1%. Хромоникелевый, меднохромовый и медноникелевый катализаторы работают при 550—600° С, но дают худшие результаты.

Потери палладия составляют 0,05 г на 1 т кислоты. Стоимость кг палладиевого катализатора составляет 22 руб. Удельные капитальные затраты на каталитическую очистку составляют около 1 руб. на 1 т HNO₃ годовой мощности, себестоимость продукции увеличивается на 1 руб. 50 коп.

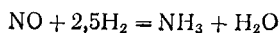
При восстановлении окислов азота применяется двухслойный катализатор: верхний по ходу газа — палладиевый, нижний — никелевый. Второй слой в 2—6 раз больше первого.

Принципиальная схема установки каталитической очистки отходящих нитрозных газов, выходящих из абсорбционной системы под давлением 5—7 ат, приведена на рис. V-6.

Отходящие газы после абсорбционной колонны 1 проходят по нагревателю 2, смешиваются с восстановительными газами и поступают в реактор 3. Затем они охлаждаются в котле-утилизаторе 4 до 500—600° С, их энергия используется в газовой турбине 7. Полученный в котле-утилизаторе 4 пар направляется в паровую турбину. Энергия, полученная в паровой и газовой турбинах, используется для сжатия воздуха, необходимого для контактного окисления аммиака.

Предложен способ очистки коксового газа от окислов азота, основанный на пропускании газа через слой активированного угля. Этот способ возможен только после полного удаления кислорода из отходящих газов.

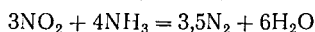
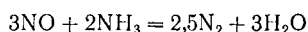
Вызывает интерес процесс восстановления окиси азота до аммиака:



Для проведения реакции необходимо, чтобы в отходящих газах полностью отсутствовал кислород. Поэтому рекомендуется вести процесс абсорбции окислов азота с полным использованием кислорода в нитрозных газах.

Имеются сообщения о возможности разложения окислов азота с помощью нитрата карбамида до образования азота и двуокиси углерода.

В США работает установка, основанная на процессе взаимодействия аммиака с окислами азота:



Количество добавляемого аммиака соответствует стехиометрически расчетному. Метод может быть применен для очистки от

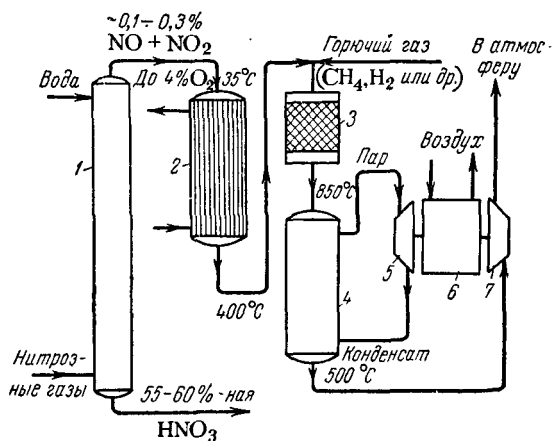


Рис. V-6. Схема установки каталитической очистки выхлопных нитрозных газов:

1 — абсорбционная колонна; 2 — подогреватель; 3 — реактор; 4 — котел-утилизатор; 5 — паровая турбина; 6 — воздушный компрессор; 7 — газовая турбина.

окислов азота газов, содержащих большое количество кислорода при следующих условиях: температура 200—250°C и объемная скорость 10 000—100 000 ч⁻¹ на алюмопалладиевом катализаторе

5. О ВЫБРОСЕ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ В ВЕРХНИЕ СЛОИ АТМОСФЕРЫ

Некоторые иностранные фирмы, в том числе фирма «Кюльман» для удовлетворения требований санитарной инспекции разбавляют отходящие газы десятикратным количеством воздуха и выбрасывают их в атмосферу. Установка эжекторов снижает содержание окислов азота, выбрасываемых в атмосферу. Хотя абсолютное количество выбрасываемых газов остается неизменным, они распре-

деляются в большом объеме и их концентрация в единице объема воздуха снижается. Кроме того, можно применять выхлопные трубы большой высоты. П. И. Андреев рекомендует при выборе высоты выхлопной трубы пользоваться следующим уравнением:

$$H^2 = \frac{AM_T}{C_0 v_0}$$

где H — эффективная высота трубы, равная $h + \Delta h$, м (где h — высота собственно трубы; Δh — возвышение струи газов над трубой);

A — числовой коэффициент, равен 94;

M_T — мощность источника, выделяющего вредные газы, г/сек;

C_0 — максимально допустимая концентрация вредных газов у поверхности земли, мг/м³;

v_0 — скорость ветра на высоте 10 м от поверхности земли, м/сек.

Величина Δh определяется по формуле:

$$\Delta h = \frac{1,9D\omega}{\varphi v_0}$$

где D — диаметр устья трубы, м;

ω — скорость газа на выходе из трубы, м/сек;

φ — коэффициент, учитывающий изменение скорости ветра v_0 в зависимости от высоты трубы, находится в пределах $0,8 \div 1,6$.

Обычно расчет проводят при помощи номограмм, составленных применительно к данным уравнениям.

Как следует из уравнения, высота трубы пропорциональна мощности цеха и обратно пропорциональна концентрации вредных газов в воздухе у поверхности земли и скорости ветра. Органы санитарного надзора на предприятиях Англии рекомендуют трубы следующей высоты в зависимости от мощности цеха:

Мощность, т HNO_3 /сутки	175	350	530	700	1050
Высота трубы, м	54	75	90	105	120

В связи с этим эжектирование нитрозных газов с помощью большого количества воздуха через выхлопные трубы большой высоты представляет определенный интерес.

Для улучшения технико-экономических показателей производства разбавленной азотной кислоты намечены следующие пути усовершенствования технологического процесса: создание мощных агрегатов, проведение процесса абсорбции окислов азота под давлением до 15—20 ат, обеспечение нулевого баланса энергии, снижение потерь катализатора — платины, получение более концентрированной азотной кислоты и увеличение ее выхода, а также разработка технологической схемы, в которой полностью исключается выброс вредных газов.

ЛИТЕРАТУРА

- Атрощенко В. И., Кинетика поглощения окислов азота растворами щелочи, Журн. прикл. хим., 12, № 2, 167 (1939).
- Животовский А. Г., О щелочном поглощении окислов азота, Химстрой, № 3, 158 (1935).
- Перельман С. С., Канторович Л. М., Щелочная абсорбция нитрозных газов, Журн. хим. пром., № 6, 3 (1940).
- Кричевский И. Р., Канторович Л. М., Инверсия нитритов в нитраты, Журн. хим. пром., № 2, 139 (1935).
- Гогин В. Ф., Миниович М. А., Переработка продуктов щелочного улавливания выхлопных окислов азота, Химстрой, № 9, 2470 (1933).
- Атрощенко В. И., Растворимость нитрита натрия и соды в воде и методы повышения производительности инверсионных установок, Журн. хим. пром., № 1, 26 (1938).
- Авилова М. К., Слащева В. М., Поглощение окислов азота из хвостовых нитрозных газов известковым молоком, Бюллетень по обмену опытом в азотной промышленности, вып. 3—4, Госхимиздат, 1967, стр. 20.
- Варламов М. Л., Старосельский Я. И., Абсорбция окислов азота содовыми растворами в газлифтном аппарате, Журн. прикл. хим., 32, № 8, 1716 (1959).
- Горфункель Е. И., Кильман Я. И., Получение растворов нитрит-нитрата кальция, Труды ГИАП, вып. 5, Госхимиздат, 1956, стр. 261.
- Кузьминых И. Н., Родионов А. И., Мищенко Ю. С., Абсорбция окислов азота в барботажной колонне, Изв. вузов, Химия и хим. технол., 2, вып. 2, 287.
- Позин М. Е., Копылев Б. А., Бельченко Г. Б., Терещенко Л. Я., Поглощение окислов азота содовыми растворами при пенном режиме, Изв. вузов, Химия и хим. технол., 11, № 5, 803 (1959).
- Атрощенко В. И., Седашева Е. Г., О скорости поглощения окислов азота растворами щелочи и азотной кислотой, Журн. прикл. хим., 25, № 11, 1143 (1952).
- Казакова Е. А. и др., Обогащение нитрозных газов методом адсорбции в кипящем слое сорбента, Труды ГИАП, Химия и технология азотных удобрений, вып. 11, Госхимиздат, 1960, стр. 246.
- Позин М. Е., Копылев Б. А. и др., О скорости адсорбции окислов азота торфом, Изв. вузов, Химия и хим. технол., 2, вып. 9, 276 (1966).
- Ганз С. Н., Нестеренко И. П., Вилесов Г. И., О поглощении окислов азота торфо-аммиачным сорбентом в адсорбере с кипящим слоем, Журн. прикл. хим., 38, № 9, 1930 (1965).
- Атрощенко В. И., Гончаренко Г. К., Седашева Е. Г., Кинетика поглощения двуокиси азота твердой окисью кальция, Хімічна промисловість, 1, № 2, 7 (1965).
- Горфункель В. Е., Казакова Е. А. и др., авт. свид. СССР 129193. 23/V 1959 г.; Бюлл. изобр., № 12 (1960).
- Казакова Е. А. и др., авт. свид. СССР 161701; Бюлл. изобр., № 8 (1964).
- Nitrogen, Высота выхлопных труб по английским санитарным нормам, 37, № 9 (1965).
- Казакова Е. А., Савостьянова Н. С., Обогащение нитрозных газов методом адсорбции в кипящем слое сорбента, Химия и технология азотных удобрений, Производство азотной кислоты, изд. ГИАП, вып. 16, 1965, стр. 14.
- Андреев П. И., Рассеяние в воздухе газов, выбрасываемых промышленными предприятиями, Госстройиздат, 1952.
- Казакова Е. А. и др., Установка для очистки выхлопных нитрозных газов псевдоожигенным силикагелем, циркулирующим в системе адсорбер—десорбер, Хим. пром., № 7, 37 (1968).
- Казакова Е. А. и др., Кинетика адсорбции $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ на мелкокристаллическом силикагеле в псевдоожигенном слое, Хим. пром., № 7 (1969).

- Казакова Е. А и др., Исследования массопередачи при адсорбции двуокиси азота псевдооживленным слоем силикагеля, Тепло- и массоперенос, изд. Института тепло- и массообмена АН БССР, т. 5, 1968, стр. 263.
- Атрощенко В. И., Цейтлин А. Н., Шапка А. В., Об окислении окиси азота кислородом в жидкой фазе, Журн. прикл. хим., 42, № 4, 934 (1969).
- Атрощенко В. И., Шапка А. В., Цейтлин А. Н., Окисление окиси азота кислородом в растворах азотной кислоты, Хим. пром., № 1, 37 (1969).
- Терещенко Л. Я., Панов В. П., Позин М. Е., О равновесии между окислами азота и раствором азотной кислоты, Журн. прикл. хим., 41, № 3, 469 (1968).

ПРОИЗВОДСТВО РАЗБАВЛЕННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Современные методы производства азотной кислоты концентрацией от 45 до 72% могут быть разделены на три основные группы: производство азотной кислоты при атмосферном давлении, при повышенном давлении и комбинированным методом (когда давление конверсии аммиака ниже, чем давление в абсорбционной системе).

1. СИСТЕМЫ, РАБОТАЮЩИЕ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

На рис. VI-1 показана современная технологическая схема производства разбавленной азотной кислоты при атмосферном давлении.

Первая стадия процесса заключается в приготовлении аммиачно-воздушной смеси. Если со склада поступает жидкий аммиак, его испаряют, используя для этой цели отбросное тепло или тепло солевых растворов, которые далее применяют в качестве хладагента. Образовавшийся газообразный аммиак собирают в газгольдере. Перед применением газ очищают фильтрованием на матерчатых фильтрах или промывкой жидким аммиаком от паров масла и механических примесей.

Воздух лучше всего забирать из мест, не загрязненных посторонними газами. Для очистки воздуха от кислых газов его обычно промывают в башне раствором щелочи или водой. Для удаления механических загрязнений воздух фильтруют через матерчатые фильтры.

Очищенные аммиак и воздух подаются в систему с помощью вентилятора 3, в улитке которого происходит смешение газов в заданной пропорции. Это позволяет исключить из системы добавочный аппарат — смеситель, а при установке общей вентиляционной станции (для всего цеха) получать аммиачно-воздушную смесь постоянного состава для всех контактных аппаратов системы. Благодаря этому в них удастся поддерживать одинаковый режим конверсии аммиака, упрощается контроль и автоматическое управление процессом.

Когда система работает с подогревом воздуха, последний нагревают теплыми нитрозными газами. В таком случае смешение

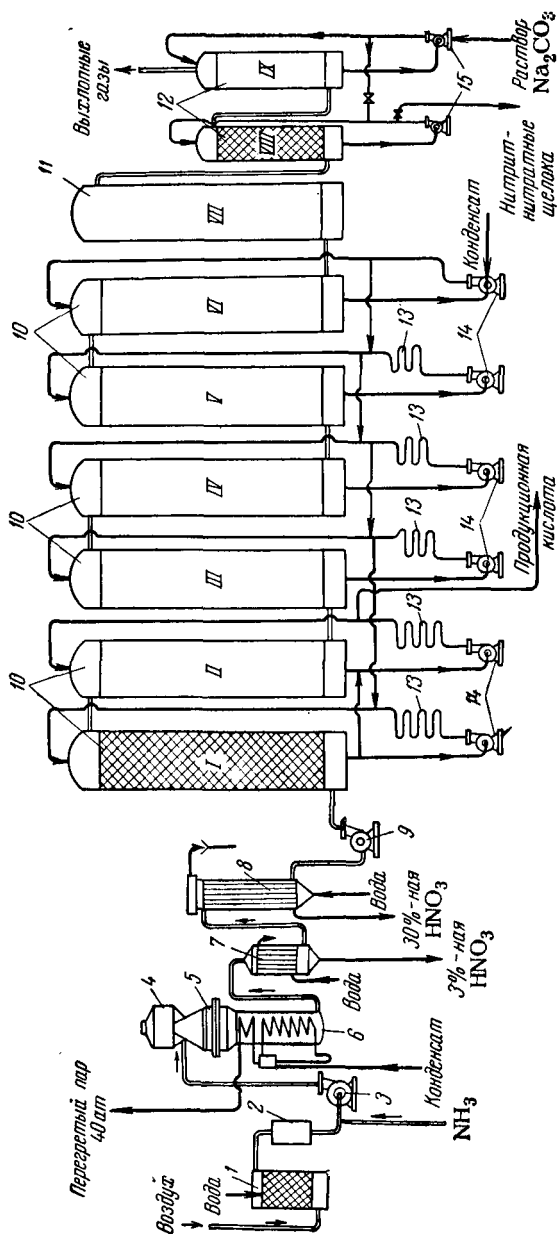


Рис. VI-1. Схема установки для получения разбавленной азотной кислоты при атмосферном давлении:

1 — водяной скруббер; 2 — суточный фильтр; 3 — аммиачно-воздушный вентилятор; 4 — картонный фильтр; 5 — контактный аппарат; 6 — паровой котел-утилизатор; 7 — скоростной холодильник; 8 — холодильник-конденсатор; 9 — вентилятор для нитрозных газов; 10 — абсорбционные башни (I-VI); 11 — окислительная башня (VII); 12 — башни для поглощения окислов азота щелочами (VIII, IX); 13 — холодильники кислоты; 14, 15 — насосы.

воздуха с аммиаком проводится в отдельном аппарате, а подача воздуха и аммиака в систему осуществляется отдельно вентилятором с двумя улитками (на схеме не показано).

До поступления на катализатор газовую смесь еще раз фильтруют через поролиновый фильтр (выносной или расположенный в нижней части конвертора под платиновыми сетками) или через картонный фильтр 4, размещенный в верхней части контактного аппарата 5. Конвертор монтируется непосредственно на котле-утилизаторе 6, вследствие чего потери тепла в окружающую среду сокращаются до минимума.

Котел-утилизатор прямоточного типа представляет собой змеевик, в котором вода при нагревании превращается в паро-водяную смесь, разделяемую далее в сепараторе. Часть конденсата возвращается в котел, некоторое количество удаляется при продувке котла. Пар по выходе из сепаратора поступает в змеевик-перегреватель, расположенный в верхней части котла, и далее направляется в общезаводскую сеть (температура пара 450°С, давление до 40 ат). Для более полного использования тепла отходящих нитрозных газов котел оборудуется одним или двумя последовательно включенными экономайзерами. При такой схеме охлаждения температура нитрозных газов снижается с 800 до 160°С. Дальнейшее охлаждение этих газов производится в двух последовательно установленных водяных холодильниках 7 и 8.

При температуре 40°С на выходе из скоростного холодильника из нитрозных газов выделяется конденсат, содержащий 2—3%-ную HNO_3 . При выходе из холодильника 7 содержащаяся в нитрозных газах окись азота быстро окисляется, и температура газов снова повышается. Для охлаждения газы пропускают через второй холодильник 8, в котором отделяется конденсат, содержащий уже 25—30%-ную HNO_3 . Второй газовый холодильник устанавливается около вентилятора 9, подающего нитрозные газы в абсорбционную систему.

Кроме охлаждения нитрозных газов в холодильниках 7 и 8 происходит частичное улавливание аммиачной селитры, образующейся в газах при проскоке аммиака. Образование NH_4NO_3 может происходить при розжиге контактного аппарата, нарушении режима его работы, а также при прорыве платиновых сеток. Возможно получение и некоторого количества нитрита аммония — неустойчивого и взрывоопасного продукта. Скопление аммиачных солей в улитке вентилятора может при определенных условиях привести к взрыву. Во избежание этого вентилятор периодически промывают путем вспыскивания небольшого количества воды.

После охлаждения нитрозные газы проходят абсорбционную систему, состоящую из шести-восьми башен 10, орошаемых кислотой соответствующей концентрации. В последнюю башню противотоком нитрозным газам подается вода. Кислота циркулирует при помощи центробежных насосов 14 и проходит водяные холодиль-

ники 13. Обычно кислоту выводят из второй по ходу газа башни, первая башня служит для окисления окиси азота.

Концентрация продукционной кислоты достигает 45—50% в зависимости от объема абсорбционной системы, а также температуры процесса. Кислота содержит растворенные окислы азота, во избежание потерь которых ее предварительно подогревают до 50—55°С и продувают воздухом. Выделяющиеся окислы азота возвращают в абсорбционную систему.

Вентилятор 9 подсасывает в систему некоторое количество воздуха, регулируемое таким образом, чтобы содержание кислорода в отходящих газах составляло примерно 5%. Степень поглощения окислов азота в башнях кислой абсорбции составляет 92—94%. Остатки окислов азота улавливаются далее в щелочных башнях 12. На выходе из кислотной системы степень окисления нитрозных газов находится в пределах 20—35% в зависимости от температурного режима и числа ступеней абсорбции. Наиболее благоприятно для процесса щелочной абсорбции отношение $\text{NO}_2 : \text{NO} = 1$ (точнее, немного более 1). Для 50%-ного окисления NO между кислотной и щелочной системами устанавливается полая, неорошаемая окислительная башня 11. Одновременно с окислением в ней происходит взаимодействие окислов азота с парами воды, присутствующими в газах, и образуется азотная кислота.

Щелочная абсорбция осуществляется также по принципу противотока: во вторую по ходу газов башню поступает свежий раствор соды (200—250 г/л) или известковое молоко (80—100 г/л), из нее растворы передаются в первую по ходу газов башню. В башнях щелочной абсорбции образуются нитрит-нитратные щелока. Желательно в последнюю по ходу газов башню подавать более разбавленные растворы соды, а в первой башне добавлять к ним свежие растворы.

Системы, работающие при атмосферном давлении, имеют следующие технико-экономические показатели. Удельная производительность фильтрующих аппаратов с фильтром из сукна, картона или в виде поролитовой керамики в пределах 60—90 м³/(м²·ч). Поверхность газовых холодильников устанавливается из расчета 1,1—1,25 м²/т HNO₃ в сутки, а поверхность кислотных холодильников — около 7 м²/т HNO₃ в сутки.

Тепловая напряженность котлов-утилизаторов лежит в пределах 6000—7000 ккал/(м²·ч·град); напряженность конверторов — в пределах 550—650 кг/сутки NH₃ на 1 м² активной поверхности катализаторных сеток.

Удельный объем кислотных абсорберов составляет 28—31 м³/т HNO₃ в сутки, а щелочных — 3,5—6 м³/т HNO₃ в сутки (с учетом также азота, содержащегося в нитрит-нитратных щелоках). Коэффициент использования основного оборудования по времени в течение года равен обычно 96,5—97%. Капитальные затраты на строительство такого цеха составляют около 28 руб. на 1 т HNO₃ годовой мощности. Годовой выпуск продукции с 1 м² производственных

площадей равен 38—40 т HNO_3 . Объем зданий в расчете на 1 т HNO_3 годовой мощности составляет примерно 0,25 м³. Два последних показателя сильно колеблются в зависимости от географического расположения предприятия: в условиях холодного климата почти все оборудование (за исключением абсорбционных башен) размещают в здании, тогда как в местности с теплым климатом только незначительная часть оборудования располагается в здании.

Ниже приведены расходные коэффициенты:

	На 1 т HNO_3	На 1 т N
Аммиак, т	0,287—0,289	1,3
Электроэнергия, кВт·ч	120	540
Вода, м ³		
охлаждающая	150	675
очищенная	1,9	8,55
Платина, г	0,049	0,22

Количество пара (отходы), получаемого на установке, составляет около 0,47 млн. ккал/т HNO_3 или 2,1 млн. ккал/т связанного азота. Некоторое увеличение расхода электроэнергии (120 кВт·ч против 90 кВт·ч) обусловлено увеличением числа ступеней кислотного абсорбера.

2. АППАРАТУРА СИСТЕМ, РАБОТАЮЩИХ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

На рис. VI-2 показан конвертор, используемый в промышленности в последние годы и предназначенный для работы при атмосферном давлении, с верхней подачей аммиачно-воздушной смеси. Аппарат является частью комбинированного агрегата, состоящего из картонного фильтра, конвертора и котла-утилизатора.

Картонный фильтр, расположенный в верхней части аппарата, имеет диаметр 3020 мм, высоту 1528 мм и содержит несколько кассет. Пройдя кассеты, газовая смесь через окна поступает во внутренний цилиндр и далее во входной конус конвертора.

В месте перехода конической части конвертора в цилиндрическую расположена решетка диаметром 2890 мм, которая служит для создания равномерного потока газовой смеси. Это способствует более равномерному распределению нагрузки по поверхности катализатора и поддержанию одинаковой температуры на всей площади сетки. Диаметр рабочей части катализаторных сеток 2800 мм. Поверхность трех катализаторных сеток при толщине нити 0,09 мм (1024 отв/см²) составляет 33,4 м². Сетки опираются на колосники, ниже их на решетке располагается слой металлических колец (32 × 32 × 1 мм) высотой 250 мм. Этот слой выполняет роль аккумулятора тепла, облегчающего розжиг аппарата после кратковременной остановки. Одновременно на кольцах задерживается часть наиболее крупных частиц платины. Нижняя часть конвертора футерована жаростойким кирпичом и присоеди-

няется непосредственно к верхней части котла-утилизатора прямо-
точного типа.

При средней напряженности катализатора 550 кг/сутки NH_3 с 1 м² активной поверхности производительность такого аппарата достигает 18 400 кг окисляемого аммиака или 48—50 т HNO_3 в сутки. Более старые установки были оборудованы контактными аппаратами диаметром 2000 мм, в которых аммиачно-воздушная смесь поступала снизу вверх. В этих аппаратах внизу, в непосредственной близости от катализаторных сеток, монтировался фильтр из поролитовых трубок. Поскольку при подаче газов снизу катализаторная сетка находилась в неблагоприятных динамических условиях, что приводило к увеличению потерь катализатора, аппараты с нижней подачей газов в последнее время не применяются.

Котел-утилизатор. Старый, но широко распространенный и в настоящее время тип котла-утилизатора показан на рис. VI-3. Общая длина котла 7247 мм, диаметр 1600 мм, длина трубной части 5000 мм. Корпус котла сварной, изготовлен из стали толщиной 14 мм. Трубки котла диаметром 44,5 мм (194 шт.) и анкерные трубки (47 шт.) размещаются в нижней части барабана (высота 750 мм).

Нитрозные газы проходят по трубкам, в межтрубном пространстве находится вода и пар. В торцах котла расположены камеры для входа и выхода нитрозных газов. Входную камеру футеруют шамотным кирпичом для предохранения металла от прогорания.

Поверхность нагрева котла-утилизатора 144 м², производительность 1150 кг/ч пара давлением 9 ат, перепад температуры нитрозных газов от 710 до 250°С. Количество пропускаемого нитрозного газа 4900 м³/ч.

Котел снабжается манометром, предохранительными клапанами и прочей арматурой.

Подогреватель воздуха. На рис. VI-4 изображен подогреватель воздуха, рассчитанный на обслуживание четырех контактных аппаратов. Подогреватель изготовлен из стали 1X18H9T. Общая высота его 3240 мм, диаметр 1000 мм. В аппарате имеются теплообменные трубки диаметром 57 мм (91 шт.). Поверхность теплообмена равна 50 м². По трубкам проходят нитрозные газы.

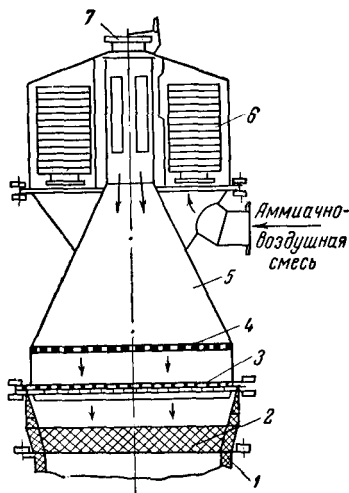


Рис. VI-2. Контактный аппарат (диаметр 2,8 м):

1 — нижняя часть аппарата, соприкасающаяся с паровым котлом; 2 — слой металлических колец; 3 — катализаторные сетки; 4 — распределительная решетка; 5 — верхняя коническая часть аппарата; 6 — картонный фильтр; 7 — предохранительный клапан.

в межтрубном пространстве — воздух, который нагревается до 200°C . Для предотвращения перегрева трубной решетки нитрозными газами подогреватель работает по принципу прямотока. Во избежание механических перенапряжений, которые могут возникнуть в результате термического удлинения трубок и корпуса, последний снабжен линзовым компенсатором.

Газовый холодильник. Трубчатый газовый холодильник (рис. VI-5) имеет диаметр 1600 мм и высоту 7696 мм. Для изготовления корпуса и трубок применяется сталь 1X18H9T. Нитрозные газы проходят сверху вниз по межтрубному пространству, охлаждающая вода идет снизу вверх по трубкам.

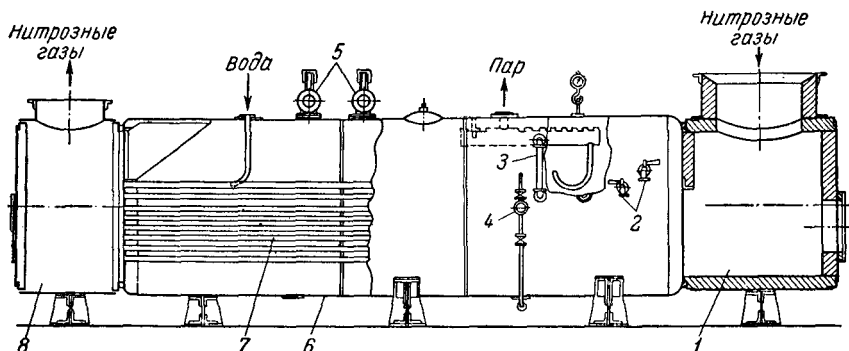


Рис. VI-3. Котел-утилизатор:

1 — входная камера; 2 — водяные контрольные краны; 3 — водомерное стекло; 4 — инжектор; 5 — предохранительные клапаны; 6 — корпус котла; 7 — трубки; 8 — выходная камера.

В холодильнике размещено 289 трубок длиной 6 м каждая; поверхность охлаждения составляет $290,5 \text{ м}^2$. Холодильник рассчитан на охлаждение $9200 \text{ м}^3/\text{ч}$ нитрозных газов от 230 до 60°C , при этом охлаждающая вода (расход $18 \text{ м}^3/\text{ч}$) нагревается от 25 до 50°C . Образующаяся в холодильнике азотная кислота отводится через боковой штуцер.

Абсорбционная колонна. В начале развития азотнокислотного производства абсорбционные колонны изготовлялись из керамики и гранитных плит. Такие аппараты были затем заменены стальными башнями.

На рис. VI-6 показана стальная колонна для поглощения окислов азота. Наружный диаметр ее составляет 8 м, общая высота 28,6 м. Стальные колонны более надежны в эксплуатации, чем гранитные башни: тщательно изготовленная колонна работает без ремонта десятки лет при отсутствии утечки кислоты и нитрозных газов. Металлические колонны сваривают при сборке в лежачем положении и затем цилиндр поднимают и устанавливают на фундамент, в котором делают проходы для осмотра сварных швов в днище.

Нижняя часть колонны представляет собой колосниковую решетку, лежащую на подпорках. Колосники и подпорки могут быть выполнены из нержавеющей стали или гранита. Подколосниковое пространство служит приемником кислоты и распределителем нитрозных газов, поступающих в аппарат. На решетку укладываются керамические кольца. Верхняя часть колонны служит для разме-

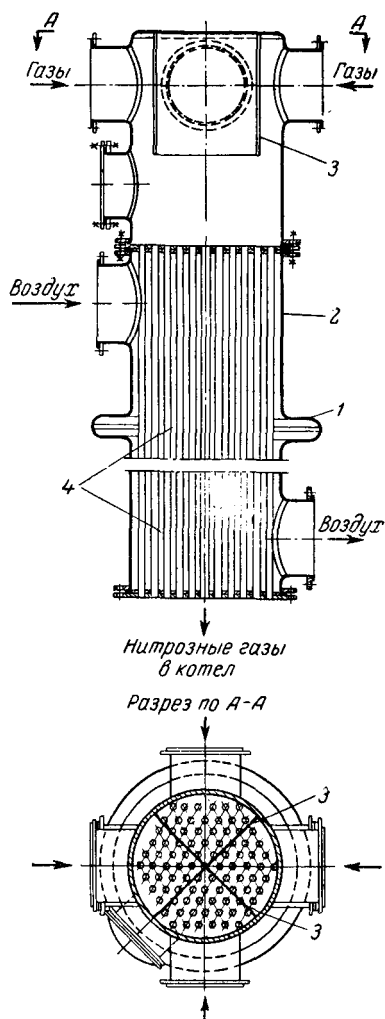


Рис. VI-4. Подогреватель воздуха:
1 — компенсатор; 2 — корпус; 3 — перегородки;
4 — трубки.

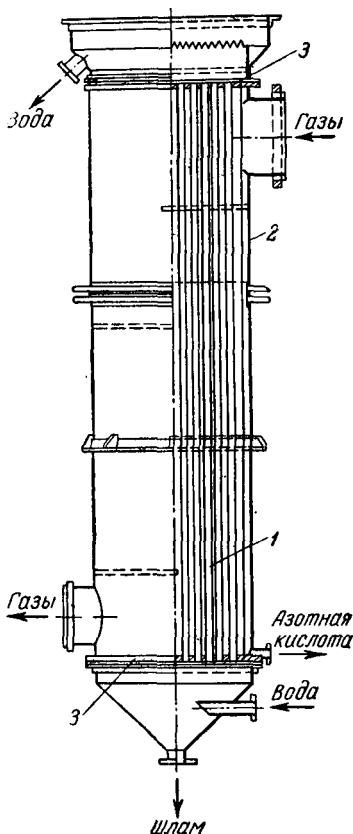


Рис. VI-5. Газовый холодильник:
1 — трубки; 2 — корпус; 3 — трубные решетки.

щения разбрызгивающих устройств и отвода газа. При малом диаметре аппарата ограничиваются одним кольцом разбрызгивателей, при большом диаметре разбрызгиватели размещают в виде двух или трех концентрически расположенных колец.

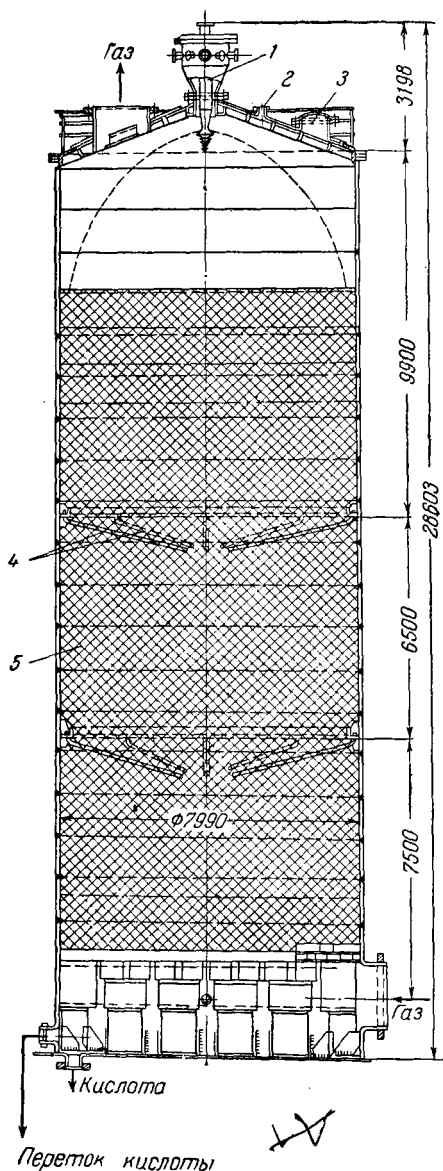


Рис. VI-6. Абсорбционная колонна:

1 — разбрызгиватель кислоты; 2 — штуцер воздушника, соединенный с разбрызгивателем; 3 — газ; 4 — трубки, направляющие поток кислоты; 5 — кольца Рашига (150×150×50 мм).

При использовании загрязненной охлаждающей воды с высокой начальной температурой применяют оросительные холодиль-

Существуют одноходовые и многоходовые колонны. В многоходовых аппаратах имеются одна или две продольные перегородки, которые делят колонну на две или четыре секции. Каждую секцию можно рассматривать как самостоятельную абсорбционную колонну. Основным недостатком многоходовых колонн является неравномерное распределение орошающей жидкости по насадке и большое сопротивление газовому потоку. В последнее время строят преимущественно одноходовые колонны из кислотостойкой стали. Применение таких аппаратов позволяет создавать в системе небольшое давление, если нитрозный вентилятор устанавливается в начале системы. Башни из камня и керамики могут работать только в вакууме. Известны также абсорбционные колонны из углеродистой стали, футерованные кислотоупорным кирпичом.

Колонны для щелочного поглощения окислов азота изготовляют обычно из листовой углеродистой стали (методом клепки), не футерованные или футерованные керамическими плитами. Крышки колонн, соприкасающиеся с нитрозными газами, выполняют из кислотостойкой стали.

Кислотные холодильники. Применяются холодильники самых разнообразных конструкций: оросительные, типа «труба в трубе» и трубчатые, расположенные вертикально или горизонтально.

ники, состоящие из 80 труб длиной 5650 мм и диаметром 76 мм и поверхностью охлаждения 110 м². В верхней части холодильника устанавливают семь корыт для распределения воды по охлаждаемым трубам. Длина холодильника 5650 мм, ширина 2380 мм, высота 2690 мм. В остальных случаях целесообразнее применять трубчатые холодильники закрытого типа (рис. VI-7), представляющие собой двухходовую трубчатку из U-образных труб, по которым течет кислота. В межтрубном пространстве протекает вода. Длина аппарата 5235 мм, диаметр кожуха 476 мм, при установке 56 трубок диаметром 32 мм охлаждающая поверхность составляет 25 м². Описываемый аппарат можно представить как один элемент

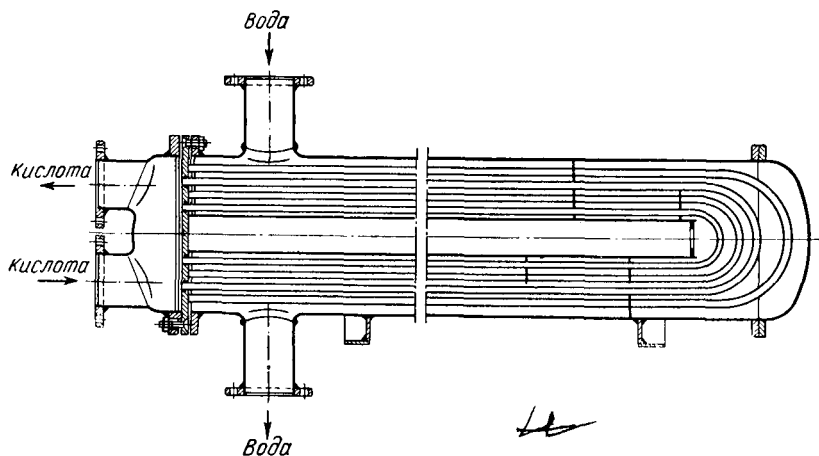


Рис. VI-7. Кислотный холодильник закрытого типа (поверхность одного элемента 25 м²).

холодильника. Из нескольких таких элементов, включенных последовательно по ходу кислоты и воды, можно собрать холодильник с любой поверхностью теплообмена. Благодаря высокому коэффициенту теплопередачи [до 1000 ккал/(м²·ч·град)] и удобству эксплуатации трубчатые холодильники получили в последние годы широкое распространение.

Вентиляторы. Для продвижения газов через систему аппаратов в установках для производства разбавленной азотной кислоты, работающих без повышенного давления, применяют вентиляторы и эксгаустеры. Воздушный и аммиачный вентиляторы расположены на одном валу и приводятся в движение одним электродвигателем. Напор, создаваемый вентиляторами, составляет от 200 до 700 мм вод. ст. и рассчитан на продвижение газа до контактных секет.

Наряду с аммиачным и воздушным вентиляторами с двумя улитками на одном валу применяются также вентиляторы с одной улиткой для смешения аммиака с воздухом. Для дальнейшего

продвижения газа служат нитрозные вентиляторы, установленные обычно перед кислотными башнями. Нитрозный вентилятор создает напор до 1000 мм вод. ст. Используют вентилятор и с большим напором, например до 2000 мм вод. ст., и тогда, поставив задвижку после кислотного абсорбера, можно довести среднее давление в башнях до 1300—1500 мм вод. ст. Для перекачивания воды и кислоты применяют разнообразные центробежные насосы.

3. ПУСК И ОСТАНОВКА СИСТЕМЫ, РАБОТАЮЩЕЙ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Перед пуском цеха проверяют герметичность аппаратуры и коммуникаций, наличие воды в водопроводной системе, напряжение в электросети и исправность насосов. В процессе подготовки системы к пуску проверяют исправность контрольных, измерительных и защитных приборов.

При неисправном отсекателе линии аммиака пуск цеха воспрещается.

После проверки поглотительную систему заполняют разбавленной 30—40%-ной азотной кислотой (при отсутствии кислоты — водой), приводят в действие циркуляционные насосы и подают воду в холодильники для охлаждения кислоты, циркулирующей через башни. В контактном отделении разогревают котел-утилизатор паром из общезаводской сети. Затем включают вентиляторы для подачи нитрозных газов и аммиачно-воздушной смеси. Постепенно открывают вентили на патрубках вентиляторов и создают в системе слабый ток воздуха для того, чтобы в конверторе создавалось небольшое разрежение.

Аммиак подают с таким расчетом, чтобы содержание его в смеси составляло 8—9%. Это устанавливается при помощи анализа или по показаниям расходомеров. Затем в конвертор вводят факел водородного или спиртового пламени для разогрева катализаторных сеток. При достаточном разогревании на сетках начинается процесс окисления аммиака, за счет выделения тепла реакции сетки нагреваются по всему сечению аппарата. Когда конверторы «зажжены», дают нагрузку и по мере ее увеличения устанавливают нормальный технологический режим по всем аппаратам, входящим в состав агрегата, а именно: подают воду в котел-утилизатор, следят за уровнем воды и давлением пара, устанавливают нормальный переток кислоты по отдельным башням в соответствии с ее концентрацией по ступеням поглощения, регулируют подачу охлаждающей воды и т. д.

В случае плановой остановки цеха на длительное время сначала снижают нагрузку на систему, перерабатывают кислоту, находящуюся в башнях, и перекачивают ее избыток на склад. Затем прекращают подачу аммиака и некоторое время продувают систему воздухом для удаления из аппаратуры нитрозных газов. Потом останавливают аммиачно-воздушные и нитрозные вентиляторы,

кислотные насосы и прекращают подачу охлаждающей воды в холодильники. При аварийной остановке цеха по каким-либо причинам закрывают отсекающий клапан и прекращают подачу аммиака в систему, затем повторяют описанные выше операции и выключают рубильники всех электродвигателей.

4. СИСТЕМЫ, РАБОТАЮЩИЕ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ

В отличие от систем, работающих при атмосферном давлении, в описанных ниже системах окисление аммиака и переработка нитрозных газов в азотную кислоту проводятся под давлением выше

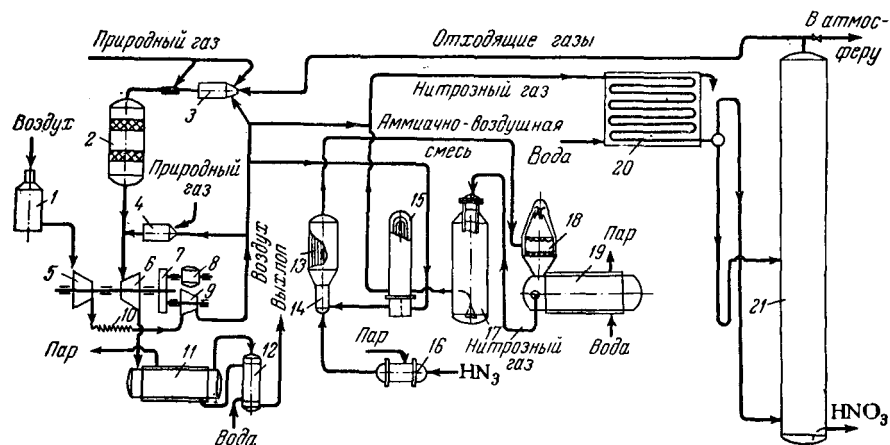


Рис. VI-8. Схема производства азотной кислоты под давлением с приводом компрессора от газовой турбины:

1 — фильтр для воздуха; 2 — конвертор расщепления окислов; 3, 4 — топки; 5 — турбокомпрессор (1 ступень); 6 — газовая турбина; 7 — редуктор; 8 — мотор-генератор; 9 — турбокомпрессор (11 ступень); 10 — промежуточный холодильник; 11 — котел-утилизатор; 12 — экономайзер; 13 — поролистый фильтр; 14 — смеситель аммиака и воздуха; 15 — подогреватель воздуха; 16 — подогреватель аммиака; 17 — окислитель нитрозных газов; 18 — конвертор; 19 — котел-утилизатор; 20 — холодильник-конденсатор; 21 — абсорбционная колонна.

атмосферного. Обычно применяют давление в пределах от 4 до 9 ат.

На рис. VI-8 показана схема установки, работающей под давлением от 7,3 ат (абсолютных) в начале системы и до 5,8 ат в конце системы. Атмосферный воздух сначала очищается на суконном фильтре 1, затем промывается водой, отработанной в холодильниках установок. Очищенный воздух сжимается в первой ступени турбокомпрессора 5 до 3,53 ат и нагревается до 175°С. Затем он охлаждается в водяном холодильнике 10 до 40—45°С и сжимается во второй ступени 9 до конечного давления 7,3 ат (абсолютных), нагреваясь примерно до 135—125°С.

Далее сжатый воздух расходуется на сжигание аммиака, добавляется в процессе кислой абсорбции, используется для отдувки

окислов азота от азотной кислоты (на схеме не указано) и на сжигание природного газа в топках 3 и 4.

Предварительно очищенный газообразный аммиак под давлением 10—12 ат подогревается паром в аппарате 16 до 150°С и поступает в смеситель 14, куда подается также воздух, нагретый до 270°С нитрозными газами в теплообменнике 5. Аммиачно-воздушная смесь, содержащая 10% аммиака, фильтруется повторно в поролитовом фильтре 13 и поступает на катализатор в конвертор 18.

В качестве катализатора применяются 16 сеток из платинородиевого сплава (содержание 7,5% Rh) из нити толщиной 0,09 мм и с числом отверстий 1024 на 1 см². Конверсия аммиака проводится при 890—900°С, выход окиси азота до 96%. Тепло реакции окисления аммиака используется в котле-утилизаторе 19 для получения перегретого пара с давлением 13 ат и температурой 230°С. Нитрозные газы при этом должны охлаждаться до 170°С. Однако благодаря тому, что при повышенном давлении (даже при больших температурах) проходит процесс окисления NO до NO₂, температура газов на выходе из котла не становится ниже 260°С.

Далее нитрозные газы проходят фильтр для улавливания платины, расположенный в верхней части пустого сосуда 17 — окислителя. За время пребывания в сосуде 17 окись азота окисляется до двуокиси; на выходе из аппарата общая степень окисления достигает примерно 80%. Температура газов после окисления NO повышается до 300—310°С, и это тепло частично используется для подогрева воздуха в теплообменнике 15. Здесь нитрозные газы охлаждаются до 175°С, а воздух нагревается от 110 до 270°С. Более глубокое использование тепла нитрозных газов невыгодно, поэтому они охлаждаются водой в погружном холодильнике до 50—55°С.

В холодильнике 20 одновременно с охлаждением нитрозных газов идет конденсация водяных паров, образовавшихся при сжигании аммиака, а также взаимодействие двуокиси азота с водяным конденсатом и частично с парами, что приводит к получению азотной кислоты. В результате этого из конденсатора вытекает примерно 52%-ная азотная кислота в количестве до 50% от общей выработки. На выходе из холодильника кислота отделяется от газов и самотеком направляется в абсорбционную колонну 21 на тарелку с кислотой той же концентрации. Газы поступают в нижнюю часть колонны для абсорбции смесью воды и азотной кислоты. Нитрозные газы иногда подают не под первую тарелку, а под 4-ю или 5-ю, нижние 3—4 тарелки используются как окислительные. В этом случае отбор продукционной кислоты производят с 4-й или 5-й тарелки.

В абсорбционной колонне с насадкой из ситчатых тарелок (см. рис. VI-14) нитрозные газы поднимаются снизу вверх навстречу стекающей кислоте. В процессе абсорбции газы обедняются окислами азота и на выходе из колонны содержание их снижается до 0,1—0,15%. Концентрация кислоты при движении от верхней тарелки к нижней увеличивается, достигая на выходе из колонны

55—56%. Продукционная кислота, полученная в колонне под давлением, содержит до 1% растворенных окислов азота, которые удаляются при продувке воздухом и повышении температуры до 50—55°С и возвращаются в абсорбционную колонну (на схеме не показано). Концентрация кислорода в отходящих газах поддерживается в пределах экономически оптимального количества 3—3,5%. Работа при техническом оптимуме концентрации O_2 , равном 5,2%, приводит к перерасходу энергии, а в случае расщепления окислов азота в отходящих газах при помощи природного газа и к его перерасходу. На тарелках колонны помещают змеевики, в которых циркулирует вода для отвода выделяющегося в процессе абсорбции тепла; в зависимости от времени года температура на тарелках поддерживается в пределах 35—45°С.

Отходящие газы после абсорбционной колонны очищаются от окислов азота. Для этого их вначале подогревают до 370—420°С в топке 3 за счет тепла сжигания природного газа. Затем в газовую смесь добавляют некоторое количество природного газа с таким расчетом, чтобы соотношение $CH_4 : O_2$ составляло 0,62—0,66.

Для того чтобы начался процесс взаимодействия CH_4 и $NO + NO_2$, смесь нужно нагреть до температуры зажигания, которая зависит от вида катализатора. Самая низкая температура зажигания наблюдается при применении наносного палладиевого катализатора. Он же является лучшим катализатором в тех случаях, когда в качестве восстановителя применяются пропан, этилен или аммиак. Другими катализаторами могут быть родий, рутений, кобальт, никель, а также смесь катализаторов, расположенных одним или двумя слоями. В двухступенчатом реакторе степень разложения окислов азота выше, чем в одноступенчатом.

В процессе эксплуатации катализатор теряет активность, поэтому следует постепенно увеличивать температуру подогрева газов с 370 до 400—420°С. В результате экзотермических реакций, протекающих на катализаторе, температура газов повышается до 690—790°С. Остаточная концентрация окислов азота в продуктах реакции колеблется от 0,01 до 0,004%. Такая концентрация NO_2 в газах лежит у предела видимости окраски невооруженным глазом. Кроме того, в газах может присутствовать некоторое количество CO .

Выхлопные газы, содержащие продукты расщепления окислов азота, при 730°С и давлении 5,5—5,8 ат охлаждаются до 700°С при добавлении некоторого количества сжатого воздуха и проходят газовую турбину 6, приводя в движение турбокомпрессор 9 для сжатия воздуха (см. рис. VI-8). Таким образом, тепло, полученное от сжигания природного газа в агрегате очистки отходящего газа, является источником энергии для воздушного турбокомпрессора.

Температура газов перед турбиной, равная 700°С, обусловлена жаростойкими свойствами металла, из которого сделана турбина. В случае применения более жаростойкого металла температура газов может быть повышена.

Топка 4 для сжигания природного газа под давлением обычно используется только при пуске агрегата ГТТ-3. Если турбина 6 дает больше энергии, чем требуется для сжатия воздуха, ее избыток передают мотору-генератору 8 (он является разгонным двигателем при пуске ГТТ-3), который отводит электрический ток в общую сеть завода. В турбине 6 газы охлаждаются с 700 до 390—410° С, а давление снижается с 5,5 до 1,06 ат. Оставшееся тепло используется в котле-утилизаторе 11 и экономайзере 12 для получения перегретого пара с давлением 13 ат и температурой 230° С. При этом газы охлаждаются до 180° С и выбрасываются в атмосферу.

В рассмотренной схеме электроэнергия не расходуется на технологические нужды, ее заменяет природный газ. Электроэнергия потребляется в незначительном количестве только для привода насосов, необходимых для перекачивания кислоты, подачи питательной воды в котлы и др. Работа по этой схеме идет без выбросов в атмосферу вредных газов.

Ниже приведены расходные коэффициенты в производстве разбавленной HNO_3 :

	На 1 т HNO_3	На 1 т N
Аммиак, т	0,29	1,075
Платина, г	0,159	0,588
Конденсат, т	2,66	9,85
Охлаждающая вода, м^3	150	555
Природный газ, м^3	132	480
Отходы пара, Гкал	1,37	6,16

5. АППАРАТУРА СИСТЕМ, РАБОТАЮЩИХ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ

Смеситель-фильтр. На рис. VI-9 изображен смеситель аммиака, совмещенный с поролитовым фильтром, работающим под давлением 6—7 ат. Нижняя часть конструкции — смеситель, верхняя — фильтр.

Аммиак входит через нижний штуцер смесителя и попадает в пучок из 206 параллельных труб диаметром 25 мм, сплюснутых у верхнего конца 2, из труб аммиак с большой скоростью попадает под конус-завихритель 3.

Сбоку в межтрубное пространство смесителя вводится воздух, который проходит через отверстия в верхней трубной решетке и разбивается на множество мелких струй, попадающих также под конус-завихритель 3, где и происходит основное смешение газов.

Далее газовая смесь поступает в пучок из 1298 труб диаметром 30/50 мм и длиной 760 мм, изготовленных из пористой керамики (поролит). Нижние концы трубок 4 закрыты, а верхние открытые концы имеют кольцевые приливы, ими они опираются на края отверстий в трубной решетке. При прохождении через поролитовые трубки газы фильтруются и окончательно смешиваются.

Аппарат изготавливают из нержавеющей стали, он работает при температуре около $150\text{--}280^\circ\text{C}$. Общая поверхность фильтрации 150 м^2 , что соответствует $150:350 = 0,43\text{ м}^2$ на 1 т HNO_3 в сутки.

Конвертор. На рис. VI-10 приведена схема конвертора, работающего под давлением до $7,3\text{ ат}$. Он представляет собой два конуса, вставленных один в другой. Аммиачно-воздушная смесь поступает в пространство между конусами, поднимается вверх и направляется во внутренний открытый сверху конус. Смесь проходит распределительный слой колец Рашига 2, расположенный на решетке 3. Это позволяет обеспечить одинаковую плотность потока газа по всему сечению катализаторных сеток 5.

Сетки опираются на колосники 6. Под ними находится также слой колец Рашига 2, выполняющий роль теплового аккумулятора, благодаря которому можно после кратковременной остановки запускать конвертор в работу, не прибегая к разогреву сеток. Одновременно на кольцах осаждаются наиболее крупные частицы платинового сплава, уносимые нитрозными газами. Этот слой колец поддерживается колосниками 6, лежащими на кирпичном своде.

Для измерения температуры газов служат термодпары 7, расположенные по окружности под углом 90° : четыре — до катализатора и четыре — после него. Проба для анализа газов отбирается через трубки 4 (8 шт.), размещаемые по окружности аналогично термодпарам: четыре — для отбора аммиачно-воздушной смеси, четыре — для отбора нитрозных газов.

Для визуального наблюдения за накалом сеток во время розжига и за их состоянием во время работы аппарата служат смотровые стекла 8 (4 шт.), расположенные по окружности под углом 90° . В верхней части наружного конуса на штуцере между фланцами закреплена предохранительная пластинка 10, которая разрывается в случае внезапного повышения давления внутри конвертора и тем самым предохраняет аппарат от разрушения.

Рабочий диаметр катализаторных сеток 1600 мм , количество загружаемой платины примерно $20\text{--}30\text{ кг}$. Конвертор изготавливается из нержавеющей стали, расход которой достигает 7500 кг . Его производительность составляет $100\text{--}125\text{ т/сутки NH}_3$. Аппарат работает при температуре аммиачно-воздушной смеси $250\text{--}300^\circ\text{C}$.

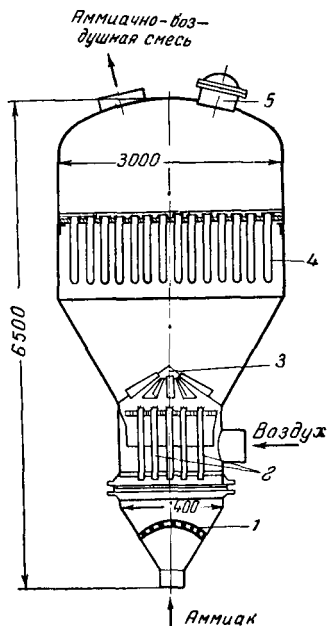


Рис. VI-9. Смеситель и поролитовый фильтр:

- 1 — распределительная решетка;
- 2 — трубки для распределения аммиака;
- 3 — конус-завихритель;
- 4 — поролитовые трубки.

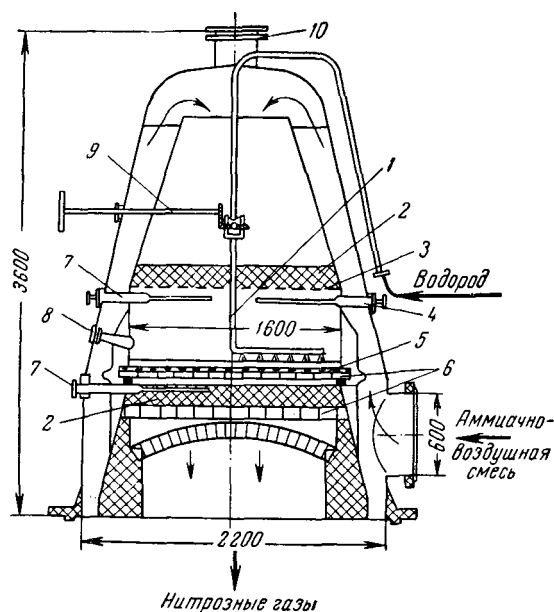


Рис. VI-10. Конвертор:

1 — трубка для разогрева катализатора; 2 — кольца Рашига; 3 — распределительная решетка; 4 — пробоотборник; 5 — катализаторные сетки; 6 — колосники; 7 — термодары; 8 — смотровое стекло; 9 — поворотный механизм; 10 — взрывная пластинка.

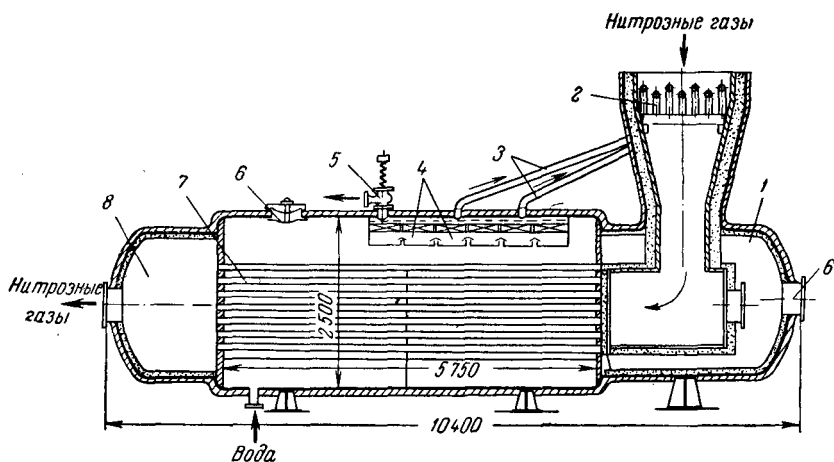


Рис. VI-11. Котел-утилизатор:

1 — входная камера; 2 — пароперегреватель; 3 — трубы насыщенного пара; 4 — паросборник; 5 — предохранительный клапан; 6 — лазы; 7 — испарительные трубы; 8 — выходная камера.

и около 9000°C на катализаторных сетках. Нижняя часть конвертора, откуда выводятся нитрозные газы, футерована жаростойкой керамикой. Аппарат укрепляется непосредственно на котле-утилизаторе.

Котел-утилизатор. На рис. VI-11 показан котел-утилизатор, работающий под давлением нитрозных газов до 7 ат. На входной камере 1 имеется конус, в котором расположены трубки пароперегревателя 2, к этому же конусу присоединяется нижняя часть

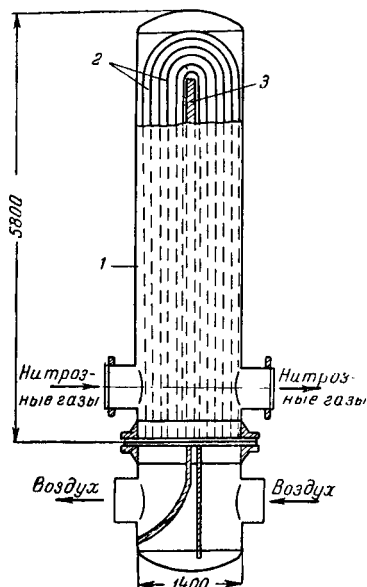


Рис. VI-12. Подогреватель воздуха:
1 — кожух; 2 — U-образные трубки; 3 — перегородка.

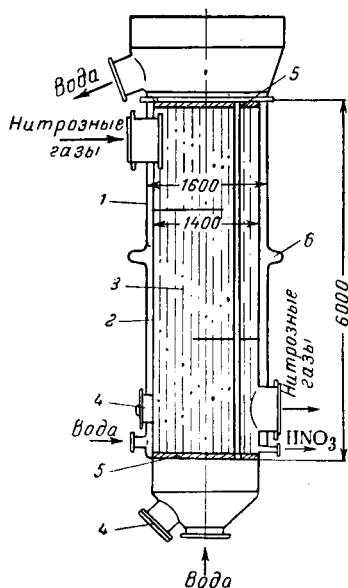
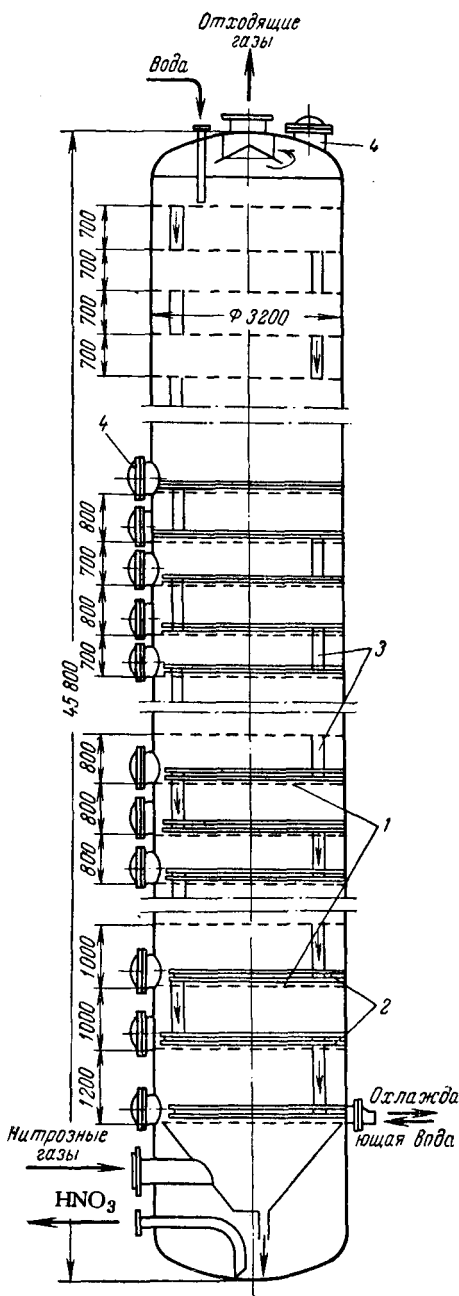


Рис. VI-13. Холодильник-конденсатор:
1 — водяная рубашка; 2 — кожух трубок;
3 — охлаждающие трубки; 4 — люк; 5 — трубные доски; 6 — компенсаторы.

контактного аппарата. Таким образом, пароперегреватель работает в зоне нитрозных газов при температуре около $880-900^{\circ}\text{C}$.

Испарительная часть котла представляет собой трубчатку 3, состоящую из 475 трубок длиной 5750 мм и диаметром 45×3 мм, изготовленных из углеродистой (котельной) стали. Нитрозные газы проходят по трубкам, вода находится в межтрубном пространстве. Давление со стороны газов 7 ат и со стороны воды ~ 13 ат. Влажный газ собирается в паросборнике 4 и по трубкам 7 поступает в пароперегреватель 2, откуда выходит при 230°C .

Котел снабжен люками 6 и предохранительным клапаном 5. Входную и выходную камеры, а также присоединительный конус футеруют жаростойким материалом и весь котел снаружи



изолируют тепловой изоляцией для уменьшения потерь тепла в окружающую среду. Поверхность испарительной части котла равна 330 м^2 , пароперегревателя — 6 м^2 . Производительность котла составляет 24 т/ч , или:

$$\frac{24 \cdot 24}{350} = 1,65 \text{ т/т } \text{HNO}_3 \text{ в сутки}$$

Подогреватель воздуха. На рис. VI-12 представлена схема подогревателя воздуха, работающего под давлением 6—7 ат. В трубной доске развальцованы и заварены U-образные трубки диаметром $25 \times 2 \text{ мм}$, общее количество их, считая по концам трубок, 1450 шт. средней длиной 5300 мм. Общая поверхность теплообмена 600 м^2 , удельная поверхность $600 : 350 = 1,7 \text{ м}^2$ на 1 т HNO_3 в сутки. Воздух проходит по трубкам, нитрозные газы — между трубок. Для направления движения нитрозных газов вдоль нагревательных трубок кожух теплообменника разделен вдоль по длине на две секции, благодаря чему осуществляется противоток между воздухом и нитрозными газами.

U-образная форма трубок хорошо компенсирует температурные удлинения, возникающие в материале трубок при

Рис. VI-14. Схема устройства ситчатой абсорбционной колонны, работающей при избыточном давлении 6—7 ат:

1 — ситчатые тарелки; 2 — охлаждающие змеевики; 3 — переточные трубки; 4 — лаз.

работе теплообменника, в следующем температурном режиме (в °С):

	Начальная температура	Конечная температура
Воздух	110	До 270
Нитрозные газы	300	До 170

Аппарат весит около 14 т, из которых 13,6 т составляет нержавеющая сталь, а около 400 кг углеродистая.

Холодильник-конденсатор. На рис. VI-13 изображен холодильник-конденсатор, работающий под давлением нитрозных газов до 6—7 ат.

Трубки 3 диаметром 38×2 мм (703 шт.) развальцованы в трубных досках 5 и образуют трубчатку длиной 6000 мм, заключенную в кожух 2. Трубчатка погружена в цилиндрическую ванну (рубашку) 1, заполненную водой. Нитрозные газы проходят в

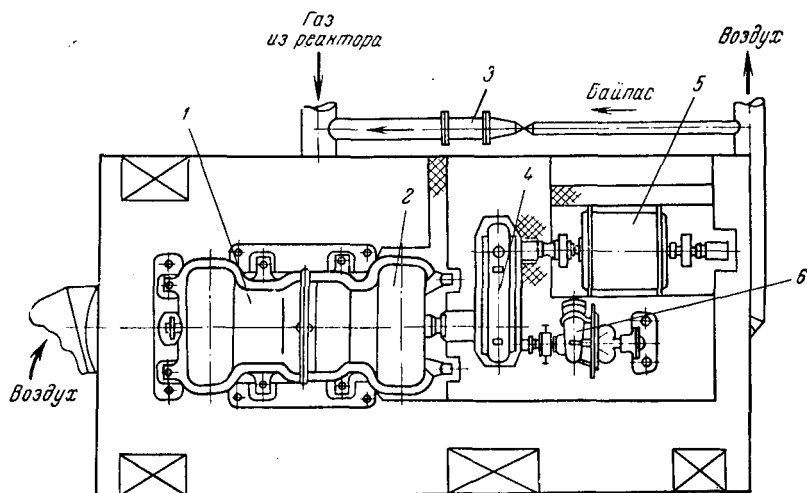


Рис. VI-15. Агрегат ГТТ-3:

1 — осевой турбокомпрессор (I ступень); 2 — газовая турбина; 3 — камера сгорания; 4 — редуктор; 5 — мотор-генератор (пусковой); 6 — центробежный нагнетатель (II ступень).

межтрубном пространстве сверху вниз, а охлаждающая вода — по трубкам снизу вверх и в рубашку.

Нитрозные газы проходят сверху, по мере охлаждения конденсат азотной кислоты стекает вниз, собирается на нижней трубной доске 5 и через штуцер выводится из холодильника. Охлаждающая вода поступает через нижний штуцер, по трубкам поднимается вверх и выходит в открытую воронку, из которой через штуцер сливается в сборный коллектор.

Удлинение трубчатки и водяной рубашки за счет перепада температур воспринимается компенсатором 6 на водяной рубашке.

Через второй нижний штуцер в рубашку холодильника для охлаждения кожуха трубчатки 2 подается вода. Для очистки пространства под водяной рубашкой и нижнего конуса холодильника устроены люки 4. Такая конструкция холодильника удобна для очистки труб от осадков, заносимых с водой, и потому не требует особо тщательной очистки охлаждающей воды.

Нижний конус, водяная рубашка и верхняя сборная воронка для воды изготавливаются из углеродистой стали, остальные части аппарата из нержавеющей стали. Общая масса холодильника 12 т, из них на долю нержавеющей стали приходится около 10 т, а на долю углеродистой 2 т. Поверхность охлаждения 495 м².

Применяются и другие виды холодильников. Чаще всего можно встретить погружные холодильники, изготовленные из труб размером 76 × 3 мм в виде плоских змеевиков, которые составлены из 13—14 рядов труб по высоте и по 4—7 параллельно-расположенных секций, погруженных в ящик с проточной водой.

Абсорбционная колонна. На рис. VI-14 показана схема абсорбционной колонны с ситчатыми тарелками, работающая под давлением 6,3 ат (избыточных). Диаметр колонны 3200 мм, высота 45 800 мм, число тарелок 50 шт. Ниже приведено расстояние между тарелками при различном их числе:

Число тарелок (считая снизу), шт.	10	15	10	15
Расстояние между тарелками, мм	1000	800	800	700

Распределение охлаждающей поверхности по тарелкам:

Количество тарелок, шт.	Охлаждающая поверхность одной тарелки, м ²	Общая поверхность, м ²
1	69	69
4	46	184
6	34,5	207
6	23	138
11	9,1	100

Всего . . . 693

Удельная поверхность охлаждения составляет $698 : 350 \approx 2 \text{ м}^2$ на 1 т HNO₃ в сутки. Габаритная емкость колонны 365 м³, что соответствует удельному объему $365 : 350 = 1,05 \text{ м}^3$ на 1 т HNO₃ в сутки. Толщина обечайки колонны 8 мм, масса аппарата 81,5 т, из них около 6 т приходится на углеродистую сталь, остальное количество — на нержавеющую сталь.

Агрегат ГТТ-3. На рис. VI-15 показана схема расположения основных деталей оборудования, входящих в состав агрегата: осевой турбокомпрессор, выполняющий роль первой ступени сжатия воздуха; газовая турбина, приводящая в движение агрегат; редуктор, с помощью которого меняют число оборотов движущихся частей; центробежный нагнетатель, выполняющий роль второй ступени сжатия воздуха; мотор-генератор, используемый при пуске агрегата (а во время нормальной работы передающий избыток

энергии, вырабатываемой агрегатом, во внешнюю сеть), и камера сжигания газа, работающая при запуске агрегата. Имеется также промежуточный холодильник для охлаждения воздуха после первой ступени сжатия (на рисунке не показан).

Ниже приведены технические показатели и режим работы агрегата:

Турбокомпрессор, I ступень

Производительность, $t/ч$ воздуха	98
Температура, °C	
всасывания	20
нагнетания	174
Абсолютное давление, ат	
всасывания	0,97
нагнетания	3,53
Потребляемая мощность, кВт	4240
Число оборотов, об/мин	5100

Газовая турбина

Количество проходящих газов, $t/ч$	82,1
Температура, °C	
начальная	700
конечная	408
Абсолютное давление, ат	
начальное	5,4
конечное	1,06
Мощность, кВт	7250
Число оборотов, об/мин	5100

Промежуточный холодильник

Расход воды, $m^3/ч$	360
Температура воздуха, °C	
на входе	174
на выходе	42
Температура воды, °C	
начальная	25
конечная	34
Масса, кг	3914

Редуктор

Число оборотов, об/мин	
газовой турбины	5100
центробежного нагнетателя	7400
мотора-генератора	3000
Масса, кг	5600

Центробежный нагнетатель, II ступень

Количество проходящего воздуха, $t/ч$	98
Температура, °C	
начальная	42
конечная	135
Абсолютное давление, ат	
начальное	3,47
конечное	7,3
Потребляемая мощность, кВт	2680
Масса, кг	5200

Мотор-генератор	
Напряжение, в	6000
Число оборотов, об/мин	3000
Мощность, кВт	850
Масса, кг	6700
Камера сгорания	
Масса, кг	292

6. ПУСК И ОСТАНОВКА СИСТЕМЫ, РАБОТАЮЩЕЙ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ

Система, работающая при повышенном давлении, включается в работу в следующей последовательности. Сначала пускают отделение турбокомпрессии, потом конверсии и абсорбции, затем очистки отходящего газа. Перед пуском каждого из отделений проверяют исправность действия вентилей, задвижек, контрольно-измерительных приборов, защитных блокировок, а также наличие воды, тока, работу смазочной системы, состояние оборудования с точки зрения техники безопасности.

При запуске вначале разогревают котел-утилизатор с помощью пара, инжектируемого из внешней сети, до температуры около 150°С. Затем включают агрегат ГТТ-3 и при помощи разгоночного двигателя доводят число оборотов до 600—800 об/мин. Вслед за этим в камере сгорания зажигают природный газ и постепенно увеличивают число оборотов агрегата до 4900 в 1 мин, выключают разгоночный двигатель и переводят турбокомпрессор на работу от газовой турбины. Когда давление воздуха достигнет заданной величины (по пусковому режиму), приступают к пуску отделения конверсии — абсорбции.

Если это отделение пускают после ремонта, то вначале всю аппаратуру продувают воздухом, а затем закладывают катализаторные сетки в конвертор и разогревают котел-утилизатор. Через холодильники и змеевики абсорбционной колонны пускают воду. В эжектор, расположенный на газовой трубе за абсорбционной колонной, подают пар и создают в системе небольшое разрежение, после чего приступают к розжигу конвертора.

Водородный факел вводят через запальное отверстие внутрь конвертора, сюда же через специальную горелку, расположенную в конверторе, дают газ (водород) и зажигают его. Вращая при помощи специального механизма горелку с водородным пламенем, прогревают катализаторные сетки. Затем пропускают небольшой поток воздуха и аммиака с таким расчетом, чтобы содержание NH_3 в смеси было 8—9%. После загорания сеток прекращают подачу водорода и закрывают запальное отверстие*. Затем постепенно, наблюдая за накалом сеток, отключают эжектор и создают в системе давление.

* При некотором навыке можно пускать конвертор не прибегая к разогреву его водородом, а сразу давать аммиачно-воздушную смесь, включая электрозапальное устройство.

По мере увеличения нагрузки до заданной регулируют подачу воды в холодильники и змеевики колонны, а также питательного конденсата на тарелки. Устанавливают технологический режим, доводя до заданных величин содержание аммиака в смеси, температуру на сетках катализатора, температуру подогрева воздуха и окислительных газов за окислителем, давление пара в котлах-утилизаторах и т. д. Затем приступают к пуску установки по очистке отходящих газов.

Сначала в топку пускают отходящие газы, затем воздух и природный газ и зажигают его в дежурной горелке. После этого в топку подают такое количество воздуха и природного газа, чтобы температура газов за топкой была не выше $250-300^{\circ}\text{C}$, и этими газами (300°C) продувают конвертор. Затем постепенно, ступенчато уменьшают подачу воздуха и увеличивают температуру до 370°C , после чего подмешивают за топкой природный газ с тем, чтобы на катализаторе началась реакция восстановления NO и NO_2 . Температура в конверторе за счет тепла реакции достигает $700-750^{\circ}\text{C}$. Регулируя подачу дополнительного количества воздуха в абсорбционную аппаратуру, устанавливают постоянное содержание кислорода в отходящих газах $3-3,5\%$.

После пуска агрегата очистки выхлопных газов отключают пусковую топку при агрегате ГТТ-3. Температура 700°C перед турбиной поддерживается в случае необходимости добавкой сжатого воздуха. В процессе работы всех отделений настраивают технологический режим по всей цепочке аппаратов цеха в соответствии с регламентом производства.

Перед остановкой системы снижают нагрузку до возможного минимума, затем закрывают отсекающий клапан и прекращают подачу аммиака. Следом за этим автоматически отключают подачу газа в агрегат восстановления окислов азота, а на трубопроводе за абсорбционной колонной открывают клапан. В результате отходящие газы направляются в выхлопную трубу. Постепенно в системе по направлению к хвосту агрегата снижается давление, а турбокомпрессор переводится с помощью разгонного двигателя на пониженное число оборотов и некоторое время подает воздух для продувки системы. Затем прекращают подачу питательной воды в котлы-утилизаторы, которые отключают от внешней паровой сети, и, в случае длительной остановки, продувкой воздуха снижают в котлах давление. Кроме того, прекращают подачу воды в холодильники и, наконец, выключают рубильники на насосах.

7. СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА ПОД ДАВЛЕНИЕМ 6—8 ат БЕЗ ПОТРЕБЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ СО СТОРОНЫ

На рис. VI-16 приведена схема получения разбавленной азотной кислоты под давлением 6—8 ат, в которой энергию, необходимую для сжатия потребляемого воздуха, получают за счет тепла реакции

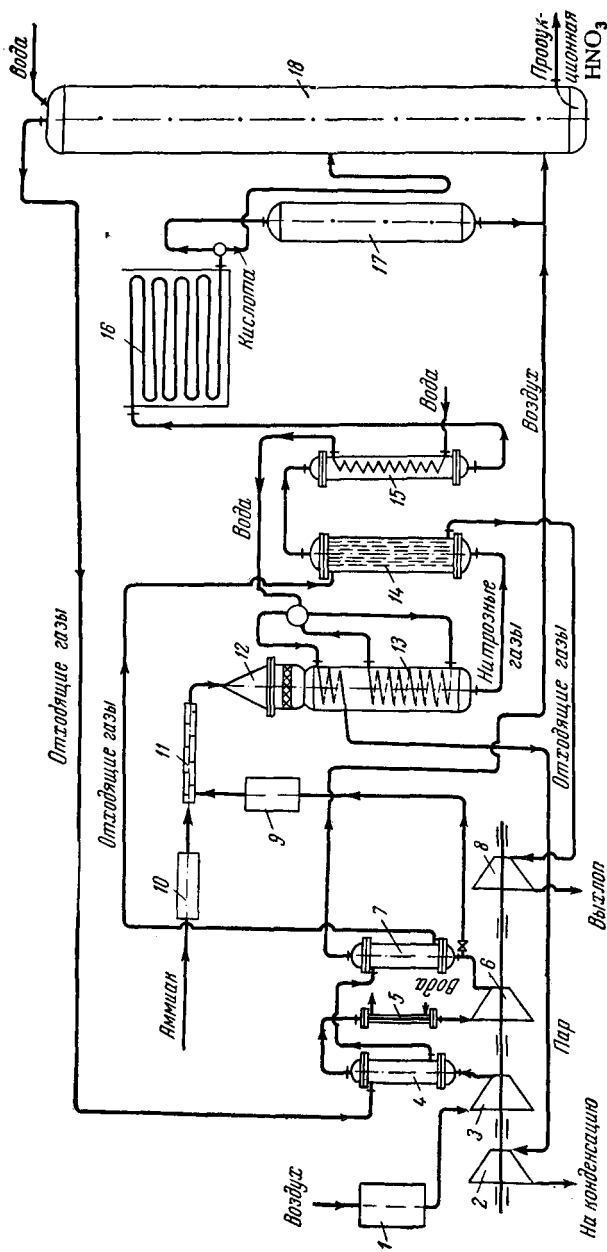


Рис. VI-16. Схема производства азотной кислоты при 6—8 ат без подвода энергии извне:

1, 9 — фильтры для воздуха; 2 — паровая турбина; 3 — воздушный турбокомпрессор (I ступень); 4, 7, 14 — подогреватели отходящих газов (I, II и III); 5 — водяной холодильник; 6 — воздушный турбокомпрессор (II ступень); 8 — газовая турбина расширения; 10 — фильтр аммиака; 11 — смеситель аммиака с воздухом; 12 — конвертор; 13 — котел-утилизатор; 15 — экономайзер; 16 — конденсатор-холодильник; 17 — окислитель NO; 18 — абсорбционная колонна.

кисления аммиака *. Перегретый пар используется в турбине для приведения в движение турбокомпрессора, сжимающего воздух до нужного давления.

Атмосферный воздух очищается в фильтре 1, сжимается адиабатически в первой ступени турбокомпрессора 3 до 2 ат, нагреваясь при этом до 95° С. Тепло сжатия используется для подогрева отходящих газов в теплообменнике 7 примерно до 75° С. В результате воздух охлаждается до 55° С, а затем его температура снижается до 30—32° С в трубчатке 5. Охлажденный воздух сжимается во второй ступени компрессора 6 до конечного давления 8 ат и нагревается до 168—170° С.

После второй ступени часть воздуха охлаждается в теплообменнике 7 до 85—86° С, нагревая отходящие газы до 95° С. Основной поток воздуха при 168—170° С расходуется на приготовление аммиачно-воздушной смеси, а охлажденная его часть используется в качестве добавочного воздуха в абсорбционной колонне.

Горячие нитрозные газы, полученные при окислении аммиака конверторе 12, отдают свое тепло в котле-утилизаторе 13. Получаемый перегретый пар при 285° С и давлении 27—27,5 ат используется в турбине 8 для приведения в движение воздушного турбокомпрессора. Дальнейшее охлаждение нитрозных газов до 110—15° С проводится в теплообменнике 14, где отходящие газы (третья ступень) нагреваются с 95 до 170° С. Остаточное тепло нитрозных газов используется для подогрева питательной воды в экономайзере 15, а затем в холодильнике-конденсаторе 16, где обрабатывается значительная часть азотной кислоты.

По выходе из холодильника кислота отделяется от газов и направляется на соответствующую тарелку абсорбционной колонны, нитрозные газы проходят пустой сосуд 17, где значительная часть NO окисляется до NO₂, и затем поступают в колонну 18 для переработки окислов азота в кислоту. Отходящие газы после абсорбционной колонны проходят последовательно подогреватели 7 и 14 и при 170° С направляются в турбину 8, возвращая часть затраченной на сжатие воздуха энергии.

Таким образом, паровая и газовая турбины обеспечивают потребность в энергии для сжатия воздуха до 6—8 ат. Наличие паровой турбины позволяет легко осуществить пуск системы, взяв для этого пар из общезаводской магистрали. Концентрация кислоты, получаемой по этому методу, достигает 57—60%.

Следует отметить две особенности, характерные для данной системы, — тщательный сбор и использование всего тепла, выделяемого в технологической схеме, а также большое внимание, уделяемое подготовке газов перед абсорбцией, т. е. повышению степени окисленности NO.

* Пат. США 2955917, 11/X 1960 г.

8. КОМБИНИРОВАННЫЕ СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Схема получения азотной кислоты комбинированным методом, приведенная на рис. VI-17, получила широкое промышленное развитие. Окисление аммиака проводится при атмосферном давлении, поэтому отделение конверсии оформлено так же, как в обычных системах, работающих при атмосферном давлении (на схеме оно не

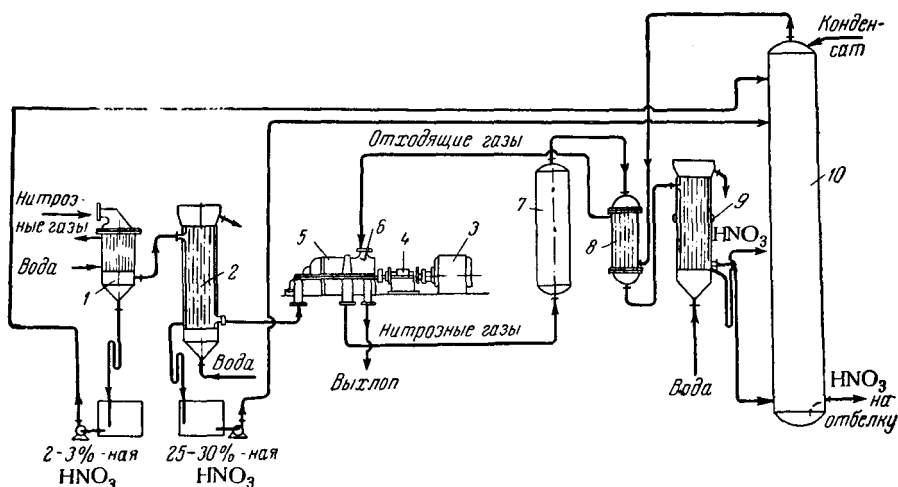


Рис. VI-17. Схема установки для получения разбавленной азотной кислоты комбинированным способом:

1 — скоростной холодильник; 2 — холодильник; 3 — двигатель турбокомпрессора; 4 — редуктор; 5 — турбокомпрессор; 6 — турбодетандер; 7 — окислитель; 8 — подогреватель отходящих газов; 9 — конденсатор-окислитель; 10 — абсорбционная колонна.

показано), абсорбция окислов азота осуществляется при повышенном давлении.

Нитрозные газы выходят из котла-утилизатора и поступают в скоростной холодильник 1. Здесь происходит их быстрое охлаждение до 35—45°С, образующийся конденсат содержит 2—3%-ную HNO_3 . После выделения основного количества реакционной воды в скоростном холодильнике нитрозные газы охлаждаются в обычном газовом холодильнике 2, где конденсируется уже 25—30%-ная кислота. Далее нитрозные газы сжимаются без промежуточного охлаждения до давления около 4 ат турбокомпрессором 5 и поступают в окислитель 7. Значительная часть окиси азота окисляется присутствующим в газах кислородом воздуха до двуокиси азота. Этот процесс протекает при повышенном давлении с довольно большой скоростью и с выделением тепла, вследствие чего нитрозные газы, поступающие в окислитель при 250—270°С, выходят из него при 300—350°С.

Во избежание потерь тепла в окружающую среду окислитель набирают теплоизоляцией, что дает возможность использовать тепло реакции окисления окиси азота для подогрева отходящих газов в теплообменнике 8 и далее трансформировать тепловую энергию в механическую в турбине расширения 6. В теплообменнике 8 нитрозные газы охлаждаются до 110—130°С, а выхлопные газы нагреваются от 30 до 260—290°С. Дальнейшее охлаждение нитрозных газов происходит в холодильнике-конденсаторе 9, при этом конденсируется 50%-ная азотная кислота.

Предварительно хорошо окисленные и охлажденные нитрозные газы поступают в абсорбционную колонну 10 для переработки в продукционную кислоту. На соответствующую тарелку колонны подается кислота, полученная в холодильнике-конденсаторе 9. Выходящие из колонны газы содержат в зависимости от размеров абсорбера и конструкции тарелок, а также от температурного режима работы от 0,05 до 0,25% окислов азота. Они подогреваются в теплообменнике 8 и поступают в турбину расширения 6, установленную на одном валу с турбокомпрессором 5. В турбине газы расширяются с 3,0—3,2 до примерно 1,1 ат и отдают тепло, затраченное при сжатии нитрозных газов. Охлажденные до 150—200°С газы выбрасываются в атмосферу.

Продукционная 50%-ная азотная кислота отбеливается для удаления растворенных окислов азота и поступает на склад. Выделенные из нее нитрозные газы подаются во всасывающую линию турбокомпрессора 5 и возвращаются на переработку.

Ниже приведены технико-экономические показатели системы (показатели аппаратуры контактного отделения те же, что и для системы, работающей при атмосферном давлении, стр. 199):

Окислитель

Удельный объем, $\text{м}^3/\text{т}$ HNO_3 в сутки	0,3—0,4
Подогреватель отходящих газов	
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{т}$ HNO_3 в сутки	2,8—3,2
Абсорбционная колонна	
Удельная поверхность охлаждающих змеевиков, $\text{м}^2/\text{т}$ HNO_3 в сутки	3—4
Коэффициент теплопередачи, $\text{ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град})$	900—1200
Удельный объем, $\text{м}^3/\text{т}$ HNO_3 в сутки	2,3—2,9
Концентрация кислоты, %	47—49
Выход (кислотная абсорбция), %	Не более 98
Температура охлаждающей воды, °С	Около 28
Коэффициент использования оборудования по времени (в пределах года), %	93,5—95,9
Капитальные затраты, $\text{руб}/\text{т}$ HNO_3 в год	
на цех мощностью 180—460 $\text{т}/\text{год}$	23—21 *
на систему, работающую при атмосферном давлении	27
Выработка продукции с 1 м^2 застройки цеха, $\text{т}/\text{год}$	37—42 **
Общий объем зданий, $\text{м}^3/\text{т}$ HNO_3 в год	0,3—0,27 *

* Уменьшается с ростом мощности.

** Увеличивается с ростом мощности.

При изменении мощности цеха или при работе в иных климатических условиях, когда доля оборудования, вынесенного из здания, изменяется, последние три показателя имеют другие значения.

Цех работает с такими расходными коэффициентами:

	На 1 т HNO_3	На 1 т N
Аммиак, т	0,284—0,287	1,3
Электрoэнергия, кВт · ч	265	1200
Охлаждающая вода, м ³	150—180	680—810
Платина, г	0,049	0,220
Насыщенный пар (давление 10 ат), Гкал	0,13	0,58
Отходы насыщенного пара (давление 30—40 ат), Гкал	0,45	2,03

9. АППАРАТУРА КОМБИНИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Оборудование контактного отделения такое же, как и в системе работающей при атмосферном давлении; из оборудования абсорбционного отделения ниже будут рассмотрены только абсорбционная колонна и турбокомпрессор для нитрозных газов.

Абсорбционная колонна. Колонны старой конструкции были оборудованы колпачковыми тарелками, в последние годы стали применяться ситчатые тарелки. Это позволило создать в абсорбционной части аппарата пенный режим и тем самым улучшить процесс поглощения окислов азота.

Ситчатая колонна (рис. VI-18) представляет собой сварной вертикальный цилиндрический сосуд, выполненный из листовой стали 1Х18Н9Т толщиной 8 мм (диаметр колонны 3000 мм, высота 44730 мм). Насадка колонны состоит из 40 тарелок, расположенных по высоте на различном расстоянии друг от друга: в нижней части интервал между тарелками составляет 1200 мм, в верхней 1000 мм. Тарелки имеют отверстия диаметром 2 мм, расположенные в шахматном порядке с шагом 9 мм.

При прохождении газов в колонне снизу вверх со скоростью в свободном сечении 0,3—0,4 м/сек, а потока жидкости сверху вниз на тарелках образуется пена с большой поверхностью раздела фаз, что способствует интенсивному массообмену. Для перетока жидкости с вышележащей тарелки на нижележащую служат две параллельные переточные трубки диаметром 57 × 3,5 мм, отделенные от барботажной зоны перегородкой высотой 250 мм. Нижние концы переточных трубок опущены в приемный карман нижележащей тарелки, из которого жидкость растекается по плоскости тарелки, направляясь к переточным трубкам, расположенным на противоположной стороне от входа жидкости.

Для отвода тепла, выделяющегося в процессе поглощения нитрозных газов, на тарелках размещены охлаждающие змеевики (трубки диаметром 38 × 2,5 мм), по которым проходит вода. Сум

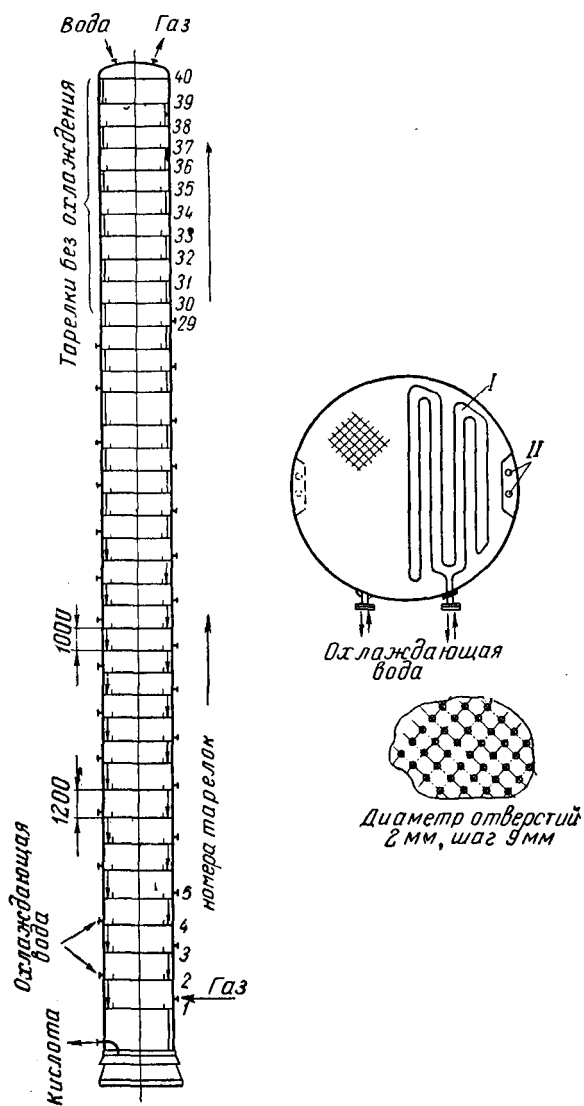


Рис. VI-18. Схема ситчатой абсорбционной колонны для получения разбавленной азотной кислоты при 3,5 ат:
I — охлаждающие змеевики; II — переточные трубки.

марная поверхность охлаждения в колонне, равная 500 м^2 , распределяется по тарелкам следующим образом:

Номера тарелки (считая снизу)	Число рядов змеевика	Охлаждающая поверхность одной тарелки, м^2
1—3	4	42
4—8	3	31,5
9—11	2	21,0
12—21	2	11,0
22—25	1	5,5
26—27	—	Без охлаждения
28—29	2	11,0
30—40	—	Без охлаждения

Таблица 42. Характеристика турбокомпрессоров для сжатия нитрозных газов

Показатели	Турбокомпрессоры			
	К-480-42-1 (Невский завод)	К-540-41-2 (Невский завод)	фирмы «Браун — Бо- вери»	фирмы «Эшер — Висс»
Производительность при 0°С и 760 мм рт. ст. , $\text{м}^3/\text{мин}$	350	415	275	275
Число оборотов турбоком- прессора, $\text{об}/\text{мин}$	8100	8100	8250	5900
Охлаждение	Без охлаждения *		Внутреннее	Выносное
Условия всасывания				
температура, $^\circ \text{С}$	53	50	50	50
давление, ат	0,905	0,921	0,97	0,97
Условия нагнетания				
температура, $^\circ \text{С}$	264	280	—	—
давление, ат	3,78	4,0	7,4	7,0
Мощность, потребляемая компрессором, квт	1700	2080	1830	1655
Рекуперационная турбина (детан- дер):				
Количество газа, проходя- щего через детандер при 0°С и 760 мм рт. ст. , $\text{м}^3/\text{мин}$	288	270	167	167
Число оборотов, $\text{об}/\text{мин}$	8100	8100	8250	5900
Условия на входе в детан- дер				
температура, $^\circ \text{С}$	280	260	100	До 450
давление, ат	2,95	3,44	5,0	5,0
Давление на выходе, ат	1,0	1,05	1,1	1,1
Мощность, квт				
детандера	650	890	300	845
двигателя	—	1050	1980	1740
паровой турбины	—	1300	—	—
Редуктор	Есть	Нет	Есть	Есть

* Для турбокомпрессора К-480-42-1 есть машины с промежуточным водяным охлаждением.

Для ремонта деталей, расположенных внутри колонны, в ее стенке около каждой тарелки, снабженной охлаждающими змеевиками, устроены лазы диаметром 620 мм. Внутренний объем колонны равен 316 м³, что соответствует удельному объему 2,34 м³/т HNO₃, вырабатываемой агрегатом в сутки при давлении 3—3,5 ат. Удельная поверхность охлаждения соответственно равна 3,72 м²/т HNO₃ в сутки.

Масса колонны 58 т, из которых 55 т составляет нержавеющая сталь. Изготавливаются также колонны диаметром 3200 мм и высотой 46 000 мм с отверстиями в ситчатой тарелке диаметром 2,2 мм и шагом 10 мм и охлаждающей поверхностью 400 м².

Турбокомпрессоры. Основная характеристика турбокомпрессоров, применяемых для сжатия нитрозных газов, приведена в табл. 42.

10. ПРОИЗВОДСТВО АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ПО СПОСОБУ КЮЛЬМАНА

Одна из наиболее современных схем производства HNO₃ по способу Кюльмана приведена на рис. VI-19. По этой схеме окисление аммиака проводится при атмосферном давлении, а переработка нитрозных газов в кислоту — под давлением до 4 ат.

Тщательно очищенный в фильтре 1 атмосферный воздух нагнетается в систему вентилятором 2. Газообразный аммиак, очищенный в фильтре 3, подается вентилятором 2 на смешение с воздухом в смеситель 4. Весь воздух делится на два потока, один из которых, основной, подогревается за счет тепла нитрозных газов в теплообменнике 7 и поступает на смешение с аммиаком в аппарат 4. Второй поток воздуха используется для отдувки окислов азота из раствора азотной кислоты в колонне 18.

Содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси поддерживается равным 11%, поэтому тепло, выделяющееся при окислении NH₃, вместе с теплом подогретого воздуха обеспечивают температуру на катализаторе около 810°С. При этой температуре потери платины не превышают 0,04 г/т HNO₃. В результате тщательной очистки газов и поддержания правильного режима работы можно достигать 98% конверсии аммиака и работать без смены сеток для регенерации до 8 месяцев.

Тепло окисления аммиака используется для получения пара в котле 6, основная часть которого расходуется в паровой турбине 15, приводящей в движение турбокомпрессор 16. Оставшаяся часть тепла нитрозных газов расходуется для нагревания воздуха в теплообменнике 7, затем конденсата в подогревателе 8, и только после этого газы охлаждаются водой в холодильнике 9. Здесь же конденсируются пары воды, получаемые в результате сжигания аммиака, и при взаимодействии с окислами азота они образуют слабую азотную кислоту, которая насосом (на схеме не показан) подается в верхнюю часть абсорбционной колонны 14.

Применяемая фирмой «Кюльман» абсорбционная колонна совершенно отличается по своему устройству от описанных ранее (рис. VI-20).

Согласно французскому патенту 1090510, 31/III 1955 г., в основу конструкции колонны положены следующие соображения. Если слабо окисленный нитрозный газ пропускать через раствор

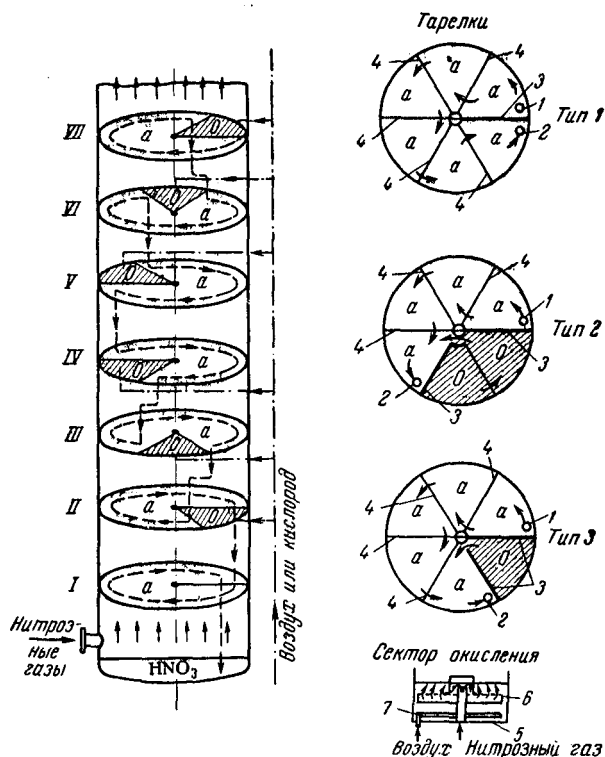


Рис. VI-20. Схема устройства абсорбционной колонны и отдельных тарелок:

0 — сектор окисления (заштрихован); а — сектор абсорбции; 1 — отверстие для приема кислоты с выходящей тарелки; 2 — переток кислоты на нижележащую тарелку; 3 — высокие глухие перегородки; 4 — высокие перегородки с перетоками для кислоты (переток указан стрелками); 5 — глухая тарелка; 6 — ситчатая тарелка; 7 — труба для подвода воздуха или кислорода; I, II, III, ..., VII — тарелки по высоте колонны.

азотной кислоты, содержащий растворенный кислород, то окисление NO в NO₂ будет протекать в растворе значительно быстрее, чем в газовом объеме, поэтому между газовой и жидкой фазой очень быстро устанавливается равновесие. Исходя из этого, тарелку абсорбционной колонны разделяют на две неравные части, выполняющие различные функции: меньший сектор (на рисунке заштрихован и обозначен буквой 0) служит для окисления NO в жидкой фазе, больший сектор (не заштрихован и обозначен буквой а) — для абсорбции NO₂ водой.

Каждая тарелка радиальными перегородками 4 достаточной высоты (при наложении друг на друга) как бы делит газовый поток на шесть параллельных потоков, которые проходят по всей высоте колонны, не смешиваясь друг с другом. Перегородки 4 имеют вырезы для перетока кислоты из одного сектора в другой (места вырезов указаны стрелками) и глухие перегородки 3, ограничивающие окислительный сектор. Благодаря перегородкам с вырезами движение кислоты на любой тарелке организовано так, что оно начинается от отверстия, находящегося возле глухой перегородки окислительного сектора, совершается по кругу (как указывают стрелки) и заканчивается у переточной трубки 2, расположенной возле глухой перегородки по другую сторону окислительного сектора, не попадая в него.

В окислительном секторе *O* за счет снижения давления насыщенных паров воды над кислотой и проходящего частично процесса взаимодействия двуокси азота с водой образуется и накапливается кислота. Ее избыток перетекает в абсорбционный сектор через вырез в перегородке 3, но сделанный вверх. Таким образом кислота из окислительного сектора *O* попадает в абсорбционный сектор *a*, движение в противоположном направлении отсутствует. Концентрация кислоты в абсорбционном секторе *a* возрастает по горизонтали от перетока 1 к перетоку 2, следовательно, каждую взятую отдельно тарелку можно рассматривать как несколько ступеней абсорбции: например, тарелку типа 3 как пять ступеней, тарелку типа 2 как четыре ступени, а тарелку типа 1 как шесть ступеней. Общий ход движения кислоты в колонне показан пунктирной линией на сборном эскизе.

В колонне тарелки расположены таким образом, что окислительный сектор на вышележащей тарелке сдвинут по отношению к нижележащей на 60°. Поэтому газовый поток, пройдя окислительный сектор и обладая наибольшей степенью окисленности, соприкасается на вышележащей тарелке с раствором кислоты наибольшей концентрации, и в этой точке сектора *a* кислота перетекает на нижележащую тарелку. На следующей тарелке окислению подвергается другой, соседний поток газа и т. д., т. е. процесс окисления NO в газах совершается по спиральной восходящей кривой, на которой расположены окислительные секторы (*O*) тарелок.

Площади сектора *a* и *O* на тарелках неодинаковы, на одних, например типа 3, окислительный сектор занимает $\frac{1}{6}$ площади, на тарелках типа 2 уже $\frac{2}{6}$. Кроме того, есть тарелки, окислительный сектор которых составляет $\frac{3}{6}$ общей площади, а также тарелки типа 1 без окислительного сектора (первая снизу и последняя сверху). В нижней части колонны, где нитрозные газы имеют высокую концентрацию, ставят тарелки типа 3, слабые нитрозные газы поступают на тарелку типа 2, размер окислительного сектора которой равен $\frac{3}{6}$.

Сектор окисления O имеет двойное дно, верхнее — ситчатое, рабочее 6 , нижнее — глухое 5 , на котором лежит слой кислоты. Между этими плоскостями в слой кислоты подводится по трубке 7 кислород или воздух, обогащенный кислородом.

Каждая тарелка имеет змеевики для охлаждения кислоты водой или аммиаком (на рисунке не показаны).

Из всех факторов, благоприятно влияющих на процесс поглощения окислов азота и способствующих получению кислоты повышенной концентрации (температура, давление, окисленность газов, гидродинамические условия и др.), самым важным и решающим является степень окисленности газов. Иначе говоря, при высокой степени окисленности NO , даже при сравнительно низком парциальном давлении окислов азота и при прочих равных условиях, можно получить кислоту более высокой концентрации, чем при низкой степени окисленности и более высоком парциальном давлении окислов азота.

Таким образом, подготовка газов к абсорбции, т. е. повышение отношения $NO_2 : NO$, требует особого внимания.

Рассмотренная выше конструкция колонны отвечает требованию повышения степени окисления NO ; при таком организованном движении потоков газа и растворов аппарат дает максимальный производственный эффект.

Такая колонна позволяет даже получать кислоту концентрацией до $70-71\%$ и с выходом по абсорбции $99-99,5\%$. При паровом приводе необходимо получать пар с давлением 14 ат и температурой $350^\circ C$. Он полностью удовлетворяет внутренним потребностям цеха. При этом расход электроэнергии не превышает 10 квт·ч на 1 т HNO_3 .

Фирма гарантирует следующие технико-экономические показатели работы установки:

Концентрация кислоты, %	69—70
Содержание NO в кислоте после продувки, мг/л	10
Общий выход по азоту, %	96—97
Расходные коэффициенты на 1 т HNO_3	
аммиака, кг	281
пара (давление 12 ат), Гкал	∞ 1,03
пара на продувку кислоты, Мкал	3,21
платины, г	0,04
охлаждающей воды при $22^\circ C$, м ³	80

11. СИСТЕМА, РАБОТАЮЩАЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ $2,5-5,5$ ат

По данным компании «Гранд-Паруас», разработанным совместно с фирмой «Монтекатини», в промышленности реализован метод получения азотной кислоты под давлением $2,5-5,5$ ат (см. рис. VI-21).

Очищенный в фильтре 1 воздух сжимается в двухступенчатом компрессоре 9 и 10 до $2,5$ ат, еще раз фильтруется в фильтре 3 и смешивается с аммиаком в смесителе 4 . Аммиачно-воздушную

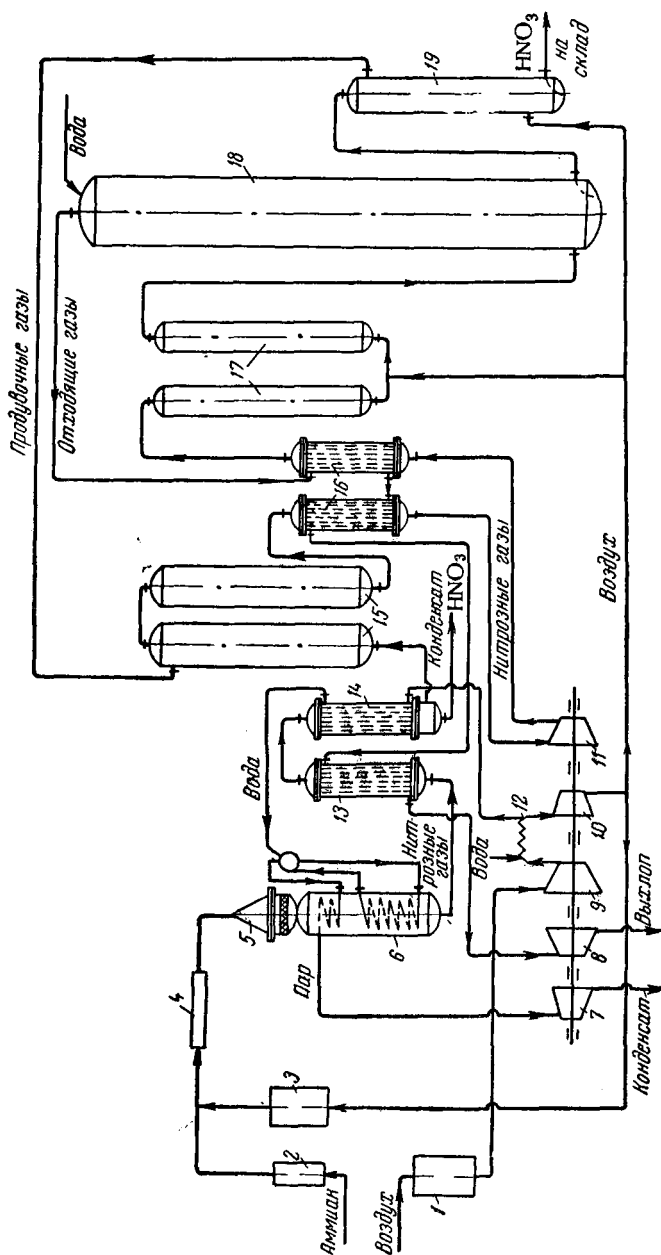


Рис. VI-21. Система, работающая под давлением 2,5 и 5,5 ат.

1 — фильтр воздуха; 2 — фильтр аммиака; 3 — фильтр сжатого воздуха; 4 — смеситель; 5 — конденсатор; 6 — котел-утилизатор; 7 — паровая турбина; 8 — турбина на отходящих газах; 9 — воздушный турбокомпрессор (I ступень); 10 — воздушный турбокомпрессор (II ступень); 11 — турбокомпрессор нитрозных газов; 12 — водяной холодильник; 13, 16 — подогреватели отходящих газов; 14 — холодильный-конденсатор; 15, 17 — окислительные емкости; 18 — абсорбционная колонна; 19 — продукционная колонна.

смесь окисляют на платинородиевом катализаторе в конверторе 5. Тепло нитрозных газов используют в котле-утилизаторе 6 для получения перегретого пара и в теплообменнике 13 для подогрева отходящих газов. Далее нитрозные газы охлаждаются водяным конденсатом в холодильнике 14, где из них конденсируются пары воды и частично образуется азотная кислота. Конденсат из холодильника 14 поступает на питание парового котла 6. Затем нитрозные газы окисляются в пустотелых сосудах 15, где за счет тепла окисления NO в NO₂ их температура возрастает.

Тепло, выделяющееся при окислении NO, используется для нагревания отходящих газов в трубчатке 16. Нитрозные газы далее сжимаются в турбокомпрессоре 11 до 5,5 ат, тепло сжатия передается отходящим газам в теплообменнике 16. Сжатые и охлажденные нитрозные газы подвергаются дальнейшему окислению в пустотелых сосудах 17 и затем поступают в колонну 18 для переработки в азотную кислоту.

Азотная кислота освобождается после продувки воздухом в колонне 19 от растворенных в ней окислов азота и поступает на склад. Продувочные газы подаются в окислитель 15, где смешиваются с основным потоком нитрозных газов. Отходящие газы после колонны 18 подогреваются последовательно в теплообменниках 16 и 13 и поступают в турбину расширения 8, где возвращают часть энергии, затраченной на сжатие газов.

Перегретый пар из котла-утилизатора 6 используется в паровой турбине 7. Таким образом, турбокомпрессоры для воздуха и нитрозных газов приводятся в движение паровой 7 и рекуперационной турбинами 8, причем количество получаемого на установке пара вполне достаточно для сжатия воздуха и нитрозных газов до указанных выше давлений.

В этой системе конверсия аммиака проводится под давлением 2,5 ат, а абсорбция под давлением 5,5 ат. При умеренной потере платинового катализатора производительность конверторов в 2—2,5 раза выше, чем производительность конвертора, работающего при атмосферном давлении, а повышение давления в процессе абсорбции обеспечивает степень переработки нитрозных газов в азотную кислоту до 99% (концентрация продукционной кислоты 60—65%, удельный объем абсорбционной колонны 2 м³/т HNO₃ в сутки).

Особенностью описываемой системы является тщательная подготовка нитрозных газов, которые дважды подвергаются окислению — до сжатия и после сжатия. Кроме того, окисление до сжатия позволяет использовать теплоту реакции окисления NO, а окисление после сжатия обеспечивает получение азотной кислоты повышенной концентрации. По аналогичной схеме фирмой «Сосиете Бельж де л'Азот» запущен в эксплуатацию в 1964 г. завод, где сжигание аммиака проводится при избыточном давлении 2 ат, а абсорбция нитрозных газов под давлением 7—9 ат.

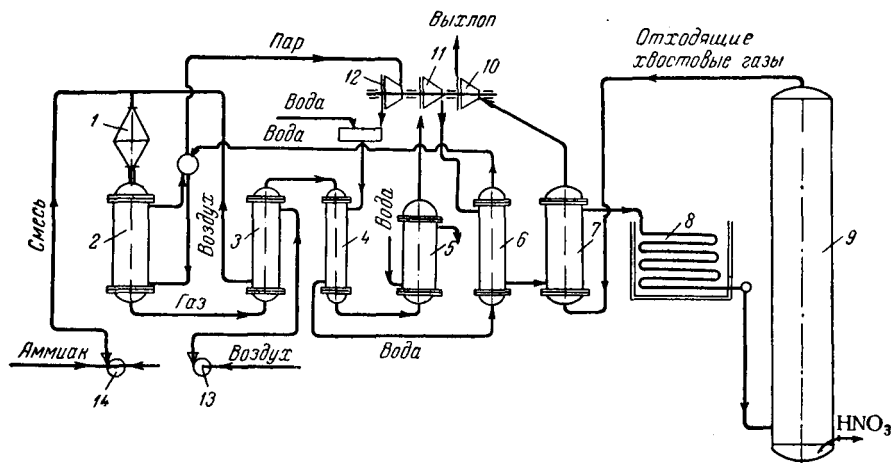


Рис. VI-22. Принципиальная схема получения азотной кислоты комбинированным методом без подвода энергии со стороны:

1 — конвертор; 2 — паровой котел; 3 — подогреватель воздуха; 4, 6 — подогреватели воды; 5 — водяной холодильник; 7 — подогреватель отходящих газов; 8 — холодильник-окислитель; 9 — абсорбционная колонна; 10 — турбодетандер; 11 — турбокомпрессор нитрозных газов; 12 — паровая турбина; 13 — вентилятор для воздуха; 14 — вентилятор для аммиака.

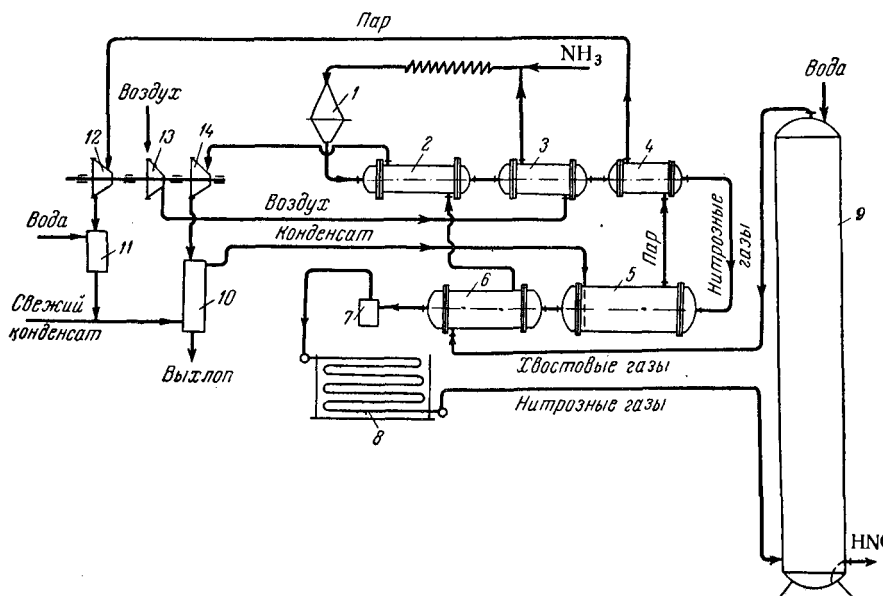


Рис. VI-23. Принципиальная схема производства разбавленной азотной кислоты при повышенном давлении без подвода энергии со стороны:

1 — конвертор; 2, 6 — подогреватели отходящих газов; 3 — подогреватель воздуха; 4 — подогреватель пара; 5 — паровой котел; 7 — платиновый фильтр; 8 — конденсатор-холодильник; 9 — абсорбционная колонна; 10 — подогреватель воды; 11 — конденсатор пара; 12 — паровая турбина; 13 — воздушный турбокомпрессор; 14 — турбодетандер.

Тепло реакции окисления аммиака используется в виде перегретого пара в турбине, приводящей в движение турбокомпрессоры воздуха и нитрозных газов, которые установлены на одном валу с газовым турбодетандером, работающим на отходящих газах. Для подогрева этих газов используют тепло сжатия нитрозных газов и выделяющееся одновременно тепло окисления.

Ниже приведены технические показатели такого предприятия:

Концентрация продукционной кислоты *, %	60—62
Потери платиnorodневого катализатора, г	0,09
Выход по азоту (общий), %	95,5

* Можно получать и 70%-ную.

Расход собственного пара на паровой привод турбокомпрессоров составляет $\frac{1}{3}$ производимого пара, а $\frac{2}{3}$ его отдается на сторону. Выбрасываемые в атмосферу газы почти бесцветны, что достигается трехкратным разбавлением их воздухом.

На рис. VI-22 и VI-23 показаны технологические схемы получения азотной кислоты, из которых видно, каким путем можно использовать тепло реакции окисления аммиака с целью повышения рентабельности производства.

12. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА АЗОТА ИЗ ВОЗДУХА С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ПЕРЕРАБОТКОЙ ЕЕ В АЗОТНУЮ КИСЛОТУ

В Висконсинском университете (США) разработан способ получения окиси азота из воздуха при высокой температуре, достигаемой сжиганием природного газа; технологическая схема приведена на рис. VI-24.

В печи 3 сжигается смесь газообразного топлива с подогретым воздухом. При этом развивается температура порядка 2200°C и образуется около 2% NO. Газы быстро охлаждаются в одном из рекуператоров 2, работающих попеременно: в одном происходит охлаждение продуктов сжигания газа, нагревающих насадку рекуператоров, в другом за счет аккумулированного тепла нагревается воздух, поступающий в печь.

В подогревателе 4 газы нагреваются до $300\text{—}320^{\circ}\text{C}$ и поступают в нижнюю часть колонны 8, здесь из силикагеля десорбируются поглощенные им окислы азота. Далее газы направляются в нижнюю часть колонны 5, где при нагревании из силикагеля удаляется поглощенная вода. Затем в холодильнике 6 газы окончательно охлаждаются до 7°C последовательно водой и рассолом. При этом выделяется часть содержащейся в газах воды, которая в присутствии окислов азота образует разбавленную азотную кислоту (кислый конденсат). Оставшаяся в газах влага поглощается силикагелем в верхней части колонны 5. Осушенные таким образом нитрозные газы окисляются в аппарате 7 и одновременно охлаждаются до -50°C в присутствии силикагеля (катализатора).

Окисленные газы (степень окисления 85—90%) проходят верхнюю часть колонны 8, где на подвижном слое силикагеля адсорбируется из газов двуокись азота при температуре -10°C в начале и при 50°C в конце процесса. Степень улавливания NO составляет 95—98%. Выхлопные газы отводятся в атмосферу.

В нижней части колонны 8 окислы азота выделяются из силикагеля при нагревании его реакционными газами и продувке небольшим количеством воздуха. Полученные нитрозные газы содержат около 50% NO_2 , они перерабатываются в колонне 9 в азотную кислоту концентрацией 60%. Силикагель возвращается в верхнюю часть колонны 8 для поглощения окислов.

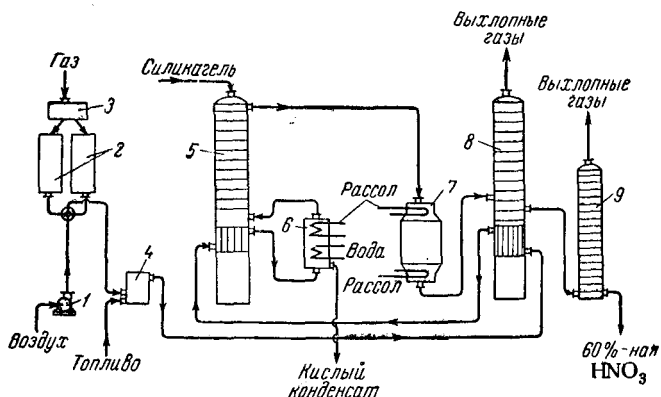


Рис. VI-24. Схема получения окиси азота из воздуха с переработкой окислов в разбавленную азотную кислоту (висконсинский способ):

1 — воздушный вентилятор; 2 — рекуператоры; 3 — печь; 4 — подогреватель; 5 — колонна для осушки газов и регенерации силикагеля; 6 — холодильник газов; 7 — окислительный аппарат; 8 — колонна адсорбции и десорбции NO_2 из силикагеля; 9 — абсорбционная колонна.

Силикагель, служащий в колонне 5 осушителем газов, после обезвоживания в нижней части колонны вновь подается в ее верхнюю часть для поглощения влаги.

Авторы описанного способа приводят следующие расходные коэффициенты:

	На 1 т HNO_3	На 1 т азота
Электроэнергия, квт·ч	1100	5000
Топливо, млн. ккал	4,5	20,4
Охлаждающая вода, м^3	12	55
Силикагель, кг	2,7	12,3
Галька (97% MgO), кг	18,1	82,0

Е. А. Казакова, В. Е. Горфункель, Ф. П. Ивановский и другие предложили следующую схему получения окислов азота*, выгодно отличающуюся от предыдущего способа. Для получения газов по этой схеме применяется обогащенный кислородом (до 60% O_2) и тщательно осушенный воздух.

* Авт. свид. 128452, 5/II 1958 г.

Схема процесса показана на рис. VI-25. Воздуходувка 1 подает воздух в систему, где он подогревается до $150\text{--}180^\circ\text{C}$ отходящими газами в теплообменнике 5, затем через переключающее устройство 2 поступает на раскаленную насадку одного из рекуператоров 3 и нагревается до $1900\text{--}2000^\circ\text{C}$.

В электрической печи 4 температура обогащенного воздуха повышается в пламени вольтовой дуги до $2150\text{--}2300^\circ\text{C}$. В этих условиях образуется $2,5\text{--}2,6\%$ NO. Полученные нитрозные газы охлаждаются до $250\text{--}300^\circ\text{C}$ во втором рекуператоре 3, нагревая

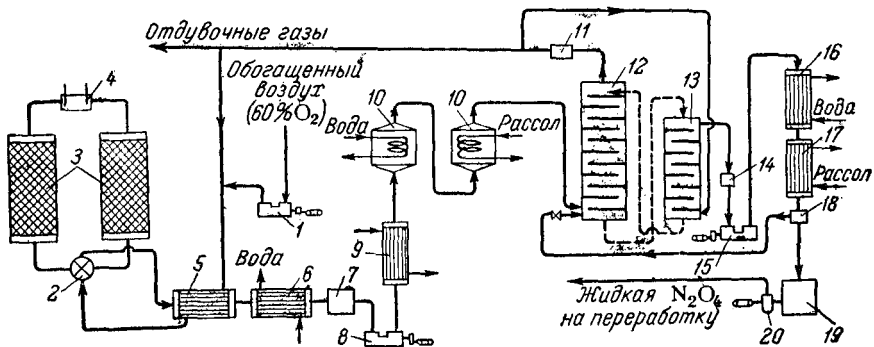


Рис. VI-25. Схема получения окислов азота из воздуха с последующим выделением жидкой N_2O_4 :

1 — воздуходувка; 2 — переключатель; 3 — рекуператоры; 4 — электрическая печь; 5 — газовый теплообменник; 6, 9 — водяные холодильники; 7, 11, 14 — фильтры; 8 — газодувка; 10 — аппараты для каталитического окисления; 12 — адсорбционная колонна; 13 — десорбер; 15 — компрессор; 16, 17 — холодильники-конденсаторы; 18 — сепаратор; 19 — сборник; 20 — центробежный насос.

его насадку. Рекуператоры переключаются попеременно на нагревание и охлаждение. Далее нитрозные газы охлаждаются в теплообменнике 5 и водяном холодильнике 6 и фильтруются от пыли, уносимой из рекуператоров.

При помощи газодувки 8 через водяной холодильник 9 газы подаются последовательно в два окислителя 10, в которых катализатором является силикагель. Применение силикагеля возможно благодаря отсутствию влаги в нитрозных газах. Тепло, выделяющееся при окислении, отводится в реакторах 10 водой и рассолом. Отсюда газы при -10°C поступают в колонну 12, где двуокись азота адсорбируется кипящим слоем силикагеля. В процессе противоточной адсорбции газы нагреваются до 60°C , а содержание NO_2 в них снижается с 2,5 до $0,05\text{--}0,03\%$.

Силикагель, насыщенный двуокисью азота, поступает из колонны 12 при -5°C в десорбер 13, обогреваемый глухим паром с одновременной продувкой обедненными газами. Окислы азота десорбируются из силикагеля, который снова возвращается в адсорбционную колонну 12. Нитрозные газы, выходящие из десорбера 13, содержат до 50% NO_2 и после сжатия в компрессоре 15

легко сжижаются в водяном 16 и рассольном 17 холодильниках. В сепараторе 18 жидкие окислы отделяются от несконденсировавшихся газов и поступают на переработку в кислоту или другие продукты. Отделившиеся газы возвращаются в адсорбер 12.

Преимущество процесса заключается в том, что при отсутствии водяных паров в газах силикагель можно применять как в качестве катализатора процесса окисления NO в NO₂ без предварительного удаления воды из газов, так и в качестве адсорбента образующейся двуокиси азота.

Е. А. Казакова и др.* разработали способ адсорбции окислов азота из отходящих нитрозных газов применительно к условиям цеха разбавленной азотной кислоты, работающего при повышенном давлении (не исключается его применение и в других условиях). Схема приведена на рис. VI-26.

Выхлопной газ под давлением от 3,5 до 5,5 ат, содержащий около 0,22—0,25% NO₂ и 3—4 г/м³ паров воды (степень окисления ~80%), охлаждается сначала водой в холодильнике 1, затем рассолом в холодильнике 2 до 0—1°С. При этом конденсируется избыток воды, которая взаимодействует с окислами азота с образованием 40—45%-ной азотной кислоты. Кислота отделяется в сборнике 7 и поступает на склад. Таким образом, отходящие газы обедняются окислами азота на 25—30%, поэтому их концентрация в газах снижается до 0,15—0,2%, а содержание влаги уменьшается до 1 г/м³. Степень окисления газов, однако, возрастает до ~90%. Такой газ поступает в тарельчатую колонну 3 противотоком стекающему вниз силикагелю, который поглощает из газов пары воды, окись и двуокись азота, а также кислород.

В порах зерен силикагеля адсорбированные вещества взаимодействуют с образованием очень чистой ~70%-ной азотной кислоты, содержащей до 10% растворенных окислов азота. Отходящие газы после колонны 3 выбрасываются в атмосферу, содержание NO + NO₂ в них не более 0,02%, что соответствует ~90% степени очистки только за счет силикагеля, а с учетом кислоты, отделившейся в холодильниках 1 и 2, — около 92—93%. Содержание влаги соответствует температуре —30 ÷ —50°С.

Поступающий на адсорбцию силикагель содержит ~1,2% NO и 1,1% H₂O, после адсорбера в нем присутствует ~5,5—6% NO₂ и ~3,0—3,5% H₂O. При этом степень насыщения силикагеля составляет 50—55% от теоретической. Время пребывания силикагеля в адсорбере равно 4 ч.

Степень очистки выхлопных газов зависит от числа тарелок в адсорбере (обычно ставят 22—25 шт.). Увеличение числа тарелок практически не дает эффекта. Степень очистки газа может быть повышена путем более глубокой регенерации силикагеля или понижением температуры процесса. Силикагель, содержащий

* Авт. свид. СССР 129293, 23/V 1959 г., Бюлл. изобр., № 12 (1960); авт. свид. СССР 161701, 6/VII 1962 г., Бюлл. изобр., № 8 (1964).

окислы азота, передается в колонну десорбции 4, нагреваемую до температуры 150—180° С. В нижнюю часть колонны подается подогретый воздух и немного острого пара для предотвращения пересушки силикагеля и снятия электростатического заряда. В таких условиях из зерен силикагеля выделяются NO₂, пары воды и азотной кислоты, которые вместе с воздухом поступают в рассольный холодильник-конденсатор 5. Содержание NO₂ в силикагеле снижается до 1,2%, воды до 1,1%. Регенерированный на 85%

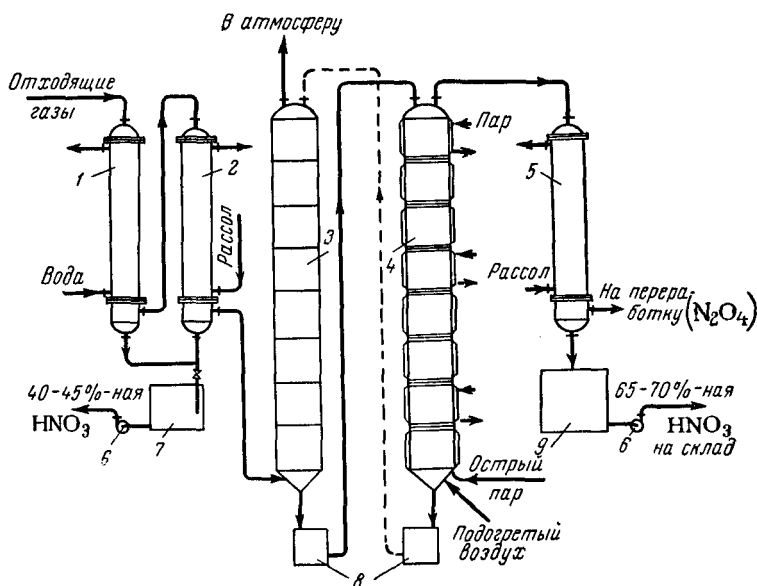


Рис. VI-26. Принципиальная схема очистки хвостовых газов от окислов азота на силикагеле:

1 - водяной холодильник; 2 - рассольный холодильник; 3 - адсорбционная колонна; 4 - десорбционная колонна; 5 - рассольный конденсатор; 6 - насосы; 7 - сборник 45%-ной азотной кислоты; 8 - приспособление для перекачивания силикагеля; 9 - сборник 70%-ной азотной кислоты.

силикагель возвращается в колонну 3 на адсорбцию. При охлаждении в холодильнике-конденсаторе 5 выделяется 65—70%-ная чистая азотная кислота; количество NO₂ в отходящих газах составляет 5,5—7%. Эти газы могут быть переработаны в азотную кислоту. Если окислы азота, содержащиеся в отходящих газах, принять за 100, то имеющийся в них азот при очистке улавливается в следующей пропорции (в %):

В холодильниках 1, 2 в виде 40—45%-ной HNO ₃	30—35
В конденсаторе 5 в виде 65—70%-ной HNO ₃	55—50
Потери	15

Всего . . . 100

Потери силикагеля при трении в виде пыли в зависимости от марки и способа его подачи составляют от 0,01 до 0,2% от находящегося в обороте, или 17 кг (максимум), считая на 1 т HNO_3 , получаемой из отходящих газов.

Приведенные выше показатели относятся к силикагелю марки АСМ с частицами среднего диаметра 0,365 мм и удельной поверхностью 710 м²/г. В случае применения силикагеля марки КСМ № 6 с частицами среднего диаметра 1,96 мм и удельной поверхностью 500 м²/г показатели ухудшаются: степень очистки снижается примерно на 10%, расход силикагеля возрастает в 3 раза, потери его увеличиваются в 3,5—4,5 раза, время пребывания его в аппарате сокращается до 0,7—1,25 ч.

Этот метод очистки газов требует дополнительных затрат, составляющих около 1 руб. на 1 т азотной кислоты основной мощности цеха.

13. АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА РАЗБАВЛЕННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Система автоматического регулирования технологического процесса производства азотной кислоты, принятая на отечественных азотнокислотных заводах, работающих при атмосферном давлении, предусматривает прежде всего регулирование нагрузки агрегата, соотношения расхода аммиака и воздуха, давления и уровня воды в паровом котле, а также концентрации продукционной кислоты.

Схема опытной автоматизации контактного агрегата, приведенная на рис. VI-27, разработана Л. В. Рашкованом, Г. К. Рубцовой и др.

Нагрузка агрегата регулируется изменением подачи воздуха в смеситель 1. Расход воздуха измеряется при помощи диафрагмы 2 и дифференциального манометра 4 с пневматическим датчиком, выходной импульс которого подается на вторичный прибор 23. Одновременно импульс поступает в блоки соотношения 6 и регулирующий блок 8. К последнему подводится также импульс от блока дистанционного датчика 22.

Регулирующий блок управляет через реле переключения 9 регулирующей заслонкой 1.

Соотношение аммиака и воздуха регулируется и по количеству воздуха, поступающего в смеситель 1. Количество аммиака измеряется при помощи второй диафрагмы 2 и дифференциального манометра 5 с пневматическим датчиком, выходной импульс которого подается на вторичный прибор 25 и одновременно на регулирующий блок 10. Через электромагнитный клапан 7 в камеру задания блока 10 подается импульс от блоков соотношения 6. Один из этих блоков является рабочим, а второй используется в схеме частично автоматизированного пуска системы. К схеме пу-

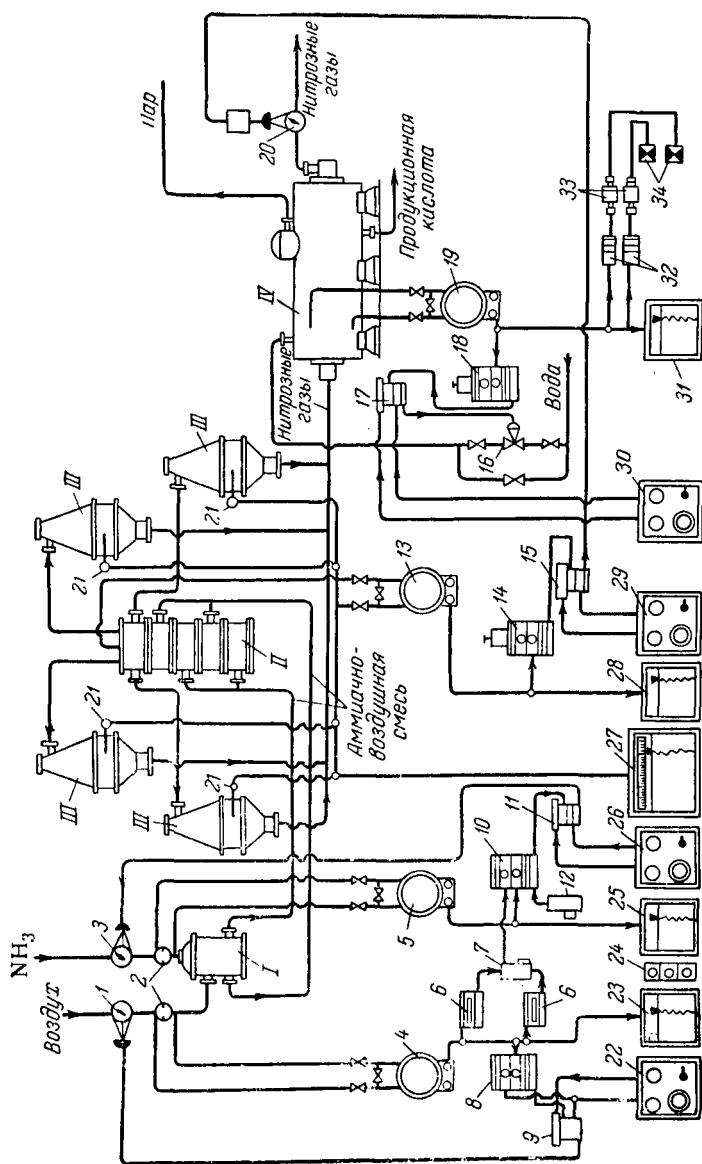


Рис. VI-27. Схема опытной автоматизации контактного агрегата:

I — смеситель; **II** — поролитовый фильтр; **III** — контактные аппараты; **IV** — котел-утилизатор; **1, 3, 20** — регулирующие заслонки; **2** — диафрагмы; **4, 5, 13, 19** — поплавковые дифманометры с пневмодатчиками; **6** — блоки соотношения; **7, 12** — электромагнитные клапаны; **8, 10** — регулирующие блоки с дистанционными задатчиками; **9, 11, 15, 17** — реле переключения; **14, 18** — регулирующие блоки с ручными задатчиками; **16** — регулирующие клапаны; **21** — термометры; **22, 26, 29, 30** — блоки дистанционного задатчика; **23, 25, 28, 31** — вторичные приборы; **24** — ключевой пост управления пуском и остановкой агрегата; **27** — потенциометр; **32** — блоки сигнализации; **33** — пневмоэлектрические преобразователи; **34** — сигнальные лампы.

ска относятся также электромагнитный клапан 12 и кнопочный пост 24.

Регулирующий импульс от блока 10 передается регулирующей заслонке 3 через реле переключения 11, управляемое блоком дистанционного датчика 26.

Давление в конверторе регулируется по показаниям дифференциального манометра 13, измеряющего давление в поролитовом фильтре 11. Пневматический импульс от этого манометра поступает во вторичный прибор 28 и на регулирующий блок 14, от которого импульс передается через переключение 15 регулирующей заслонке 20 с позиционером (установлен на трубопроводе нитрозных газов, выходящих из парового котла-утилизатора IV).

Управление реле 15 и дистанционное управление заслонкой 20 осуществляется со щита при помощи блока дистанционного датчика 29.

На рис. VI-28 показаны основные технологические узлы производства разбавленной азотной кислоты, оснащенные приборами управления и контроля основных параметров процесса.

Узел подогревателя аммиака 1 снабжен следующими приборами и регуляторами.

Температура подогретого аммиака измеряется на выходе из аппарата с помощью термопары. Ее показания поступают в прибор-регулятор изодромного типа, который посылает команду исполнителю — клапану-регулятору, поставленному на линии подачи греющего пара. Таким образом, количество пара, поступающего на подогрев аммиака, регулируется автоматически в зависимости от температуры аммиака, что и обеспечивает постоянство ее за подогревателем 1.

Одним из условий, способствующих высокой степени конверсии аммиака (а также безопасной работе конвертора), является поддержание постоянной концентрации NH_3 в смеси. Количество аммиака и воздуха измеряется при помощи диафрагм, показания которых поступают в прибор, фиксирующий их соотношение, причем на линиях аммиака и воздуха установлены регулирующие клапаны, меняющие количество поступающих газов. Из этих двух потоков — воздуха и аммиака — ведущим является воздух. Его количество задается аппаратчиком с диспетчерского пункта с помощью задвижки с электроприводом. Прибор, поддерживающий соотношение количеств, посылает указания клапану-регулятору, установленному на аммиачной линии перед подогревателем. Клапан-регулятор пропускает столько аммиака, чтобы его содержание в смеси с воздухом было постоянным.

В случае внезапных и резких отклонений от заданного количества поступающих аммиака и воздуха, могущих привести к обогащению газовой смеси аммиаком (что неизбежно связано со взрывом или повышением температуры в конверторе до плавления катализаторных сеток), срабатывает клапан-отсекатель, быстро перекрывающий доступ аммиака в смеситель 2. Количество кон-

денсата, подаваемого на орошение абсорбционной колонны 8, тесно связано с нагрузкой на агрегат, т. е. с количеством основного потока воздуха, поступающего в конвертор 5. Поэтому показания о количествах воздуха и конденсата передаются также в регулятор соотношения. Последний посылает команду клапану-регулятору, установленному на линии конденсата и пропускающему столько конденсата в колонну, сколько требуется при данной нагрузке для получения кислоты нужной концентрации.

Аналогичным способом организована подача питательной воды в котел-утилизатор 6, что позволяет поддерживать постоянными температурный режим нитрозных газов, температуру и давление получаемого пара.

Ряд показателей технологического режима фиксируется самозаписывающими приборами, вынесенными в диспетчерский пункт, или указывающими приборами, установленными по месту. Так, непрерывно записывается температура аммиачно-воздушной смеси, подогретого воздуха, каталитических сеток, нитрозных газов после котла-утилизатора 6, окислителя 4, воздушного подогревателя 3, конденсатора-холодильника 7, а также на входе в абсорбционную колонну 8 и по выходе из нее.

Количество пара, получаемого из котла-утилизатора 6, и его температура и давление фиксируются самозаписывающими приборами диспетчерского пункта. Кроме того, измеряется перепад давления в смесителе 2, воздушном подогревателе 3 и в абсорбционной колонне 8. Показывающие приборы устанавливаются по месту.

В нижней части абсорбционной колонны замеряется и автоматически поддерживается уровень кислоты, чтобы исключить возможный прорыв газа в линию кислоты. На выходе из колонны измеряется температура кислоты и ее количество, показания записываются на ленту.

Таким образом, с помощью указанных приборов возможно стабилизировать основные параметры процесса: нагрузку, содержание NH_3 в смеси, концентрацию продукционной кислоты, режим котла-утилизатора, а также температурный режим абсорбции. Кроме того, можно автоматически регулировать подачу охлаждающей воды в абсорбционную колонну в зависимости от температуры кислоты. Такая стабилизация технологического режима повышает экономическую эффективность установки. Степень оснащения цеха автоматическими приборами может быть различна; иногда ограничиваются автоматическим управлением основных процессов (как это приведено выше), но можно проводить автоматизацию до уровня «цех-автомат». В последнем случае необходимо устанавливать большое количество различных приборов, которое потребует такого увеличения штата обслуживающего персонала, что экономическая эффективность будет сильно снижена или даже станет отрицательной. Поэтому степень автоматизации цеха должна быть экономически обоснована.

14. О ПОДХОДЕ К ВЫБОРУ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ И АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ

Азотная кислота концентрацией 47—65% не является конечным продуктом, это только сырье для производства аммиачной селитры путем нейтрализации ее газообразным аммиаком. Для получения таким способом аммиачной селитры при рентабельном режиме работы требуется кислота концентрацией не ниже 60—62%. В этом случае плав селитры (содержание 99,5%) сразу же без упарки может быть использован для производства гранулированной сухой соли или потребуется лишь одна ступень упарки путем продувки плава горячим воздухом.

Однако для получения 62%-ной азотной кислоты вместо 47—55%-ной нужно устанавливать добавочное оборудование, т. е. необходимы дополнительные капитальные вложения, которые повысят стоимость кислоты, а в конечном счете и стоимость удобрения, поэтому экономия по цеху аммиачной селитры может оказаться только кажущейся.

Таким образом, при выборе наиболее экономичного метода получения азотной кислоты следует исходить из конечного продукта, в частности азотного удобрения, и решать задачу так, чтобы готовый продукт имел минимальную стоимость.

Системы, работающие при атмосферном давлении, наряду с производством разбавленной азотной кислоты (полупродукция) выдают и готовый продукт в виде натриевой селитры, которая тоже является азотным удобрением. Следовательно, при экономической оценке метода получения азотной кислоты следует учитывать затраты на производство натриевой селитры. Во многих случаях неизбежность выделения этой соли делает нежелательным строительство цеха азотной кислоты, работающего при атмосферном давлении.

Однако следует отметить, что это положение нельзя считать правилом, и в некоторых случаях получение натриевой селитры не является нежелательным с экономической точки зрения, поэтому производство азотной кислоты при атмосферном давлении, как потребляющее сравнительно мало энергии, может вполне конкурировать с комбинированной системой или системой, работающей под давлением. В последних случаях получают не натриевую селитру, а аммиачную — тук с богатым содержанием азота и, несомненно, более выгодный для применения его в сельском хозяйстве. Так, по данным одного из заводов, где азотная кислота производится параллельно двумя способами — комбинированным и без давления, при этом концентрация кислоты в обоих случаях одинакова, — легко этот вопрос проанализировать. Для сравнения сопоставим только затраты на переработку аммиака до селитры по двум вариантам (в расчете на 1 т связанного азота):

1) разбавленная азотная кислота → аммиачная селитра + натриевая селитра из выхлопных газов;

2) разбавленная азотная кислота → аммиачная селитра.

	Затраты, руб.	
	в системе без давлений	в комбинированной системе ($P = 3,5 \text{ ат}$)
Платина	0,27	0,32
Фильтрующие материалы	0,6	0,01
Энергия, вода	1,89	3,11
Зарплата	0,20	0,28
Всего	2,42	3,72
Отходы пара	2,15	2,15
Итого (за вычетом отходов)	0,27	1,57

	Затраты, руб.	
	на аммиачную селитру	на натриевую селитру
Энергия, вода	2,22	10,53
Зарплата	0,47	1,67
Всего	2,69	12,20
Отходы конденсата	0,04	0,36
Итого (за вычетом отходов)	2,65	11,84

Для удобства сравнения пересчитаем затраты на 1 т связанного азота. В результате получаем:

Переработка	Стоимость, руб.
$\text{NH}_3 \rightarrow \text{HNO}_3$ (без давлений)	1,21
$\text{NH}_3 \rightarrow \text{HNO}_3$ (комбинированная система)	7,07
$\text{NO} \rightarrow \text{NaNO}_3$	71,7
NH_3 и $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$	7,57

Если переработать 1000 кг азота, содержащегося в аммиаке, этими двумя способами, можно получить следующее распределение азота в продуктах:

без щелочного поглощения окислов азота:

Содержание азота, кг	
в аммиаке	500
в азотной кислоте	500
в аммиачной селитре	1000

со щелочным поглощением окислов азота:

Содержание азота, кг	
в азотной кислоте	$520 \cdot 0,92 = 479$
в натриевой селитре	$520 \cdot 0,08 = 41$
в аммиаке	479
в аммиачной селитре	$479 + 479 = 958$

Сравниваем затраты в денежном выражении (в руб.):

Переработка	Затраты	
	без NaNO_3	с NaNO_3
$\text{NH}_3 \rightarrow \text{HNO}_3$	$0,5 \cdot 7,07 = 3,58$	$0,479 \cdot 1,21 = 0,58$
$\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$	$1,0 \cdot 7,57 = 7,57$	$0,958 \cdot 7,57 = 7,26$
$\text{NH}_3 \rightarrow \text{NaNO}_3$	—	$0,041 \cdot 71,7 = 2,94$
Итого . . .	11,15	10,78

Из приведенных данных видно, что суммарные затраты на переработку аммиака в азотные удобрения (производство азотной кислоты без давления со щелочной абсорбцией) ниже примерно на 3% затрат на получение HNO_3 комбинированным способом.

Таким образом следует, что суммарные затраты на переработку аммиака в соли в обоих случаях практически одинаковы и отказ от строительства предприятий азотной кислоты со щелочным поглощением отходящих газов объясняется высокой стоимостью соды и громоздкостью схемы.

Определенные для данных условий показатели не нужно принимать за абсолютные истины, их следует рассматривать как метод подхода к решению вопроса об экономичности того или другого способа производства азотной кислоты.

В случае получения концентрированной кислоты или при использовании ее другим способом соответствующим образом изменятся и числовые результаты, и выводы.

ЛИТЕРАТУРА

- Bahari E. P., Получение азотной кислоты по методу Кюльмана, *Industrial chemist*, № 5, 2 (1964).
- Оптимальное рабочее давление на азотнокислотной установке, *Nitrogen*, 31, № 9, 28 (1964).
- Andersen H. C., Green W. J., Steele D. R., Каталитическая очистка хвостовых газов производства азотной кислоты, *Ind. Eng. Chem.*, 53, № 3, 199 (1961).
- Salsos Serra F., Новейшие усовершенствования комбинированного способа производства серной и азотной кислоты, *Chimie et Industrie*, 58, № 5, 433 (1947).
- Витухновская М. С., Определение экономически целесообразной концентрации азотной кислоты, применяемой в производстве аммиачной селитры, *Журн. хим. пром.*, 38, № 5, 67 (1965).
- Производство азотной кислоты, усовершенствованный метод СБА; *Nitrogen*, 34, № 3, 35 (1965).
- Рубцова Г. К., Автоматизация производства слабой азотной кислоты, в сб. «Автоматизация химических и коксохимических производств», Металлургиздат, 1958.
- Рашкаван Л. В., Фаин Г. З., Райсфельд А. А., Шелястин М. В., Опытная автоматизация производства слабой азотной кислоты, *Хим. пром.*, № 1, 73 (1959).
- Черномордик Л. И. и др., авт. свид. СССР 197530, 9/IX 1961 г.; Бюлл. изобр., № 13 (1967).
- Matasa C., Matasa E., *L'industrie moderne des produits azdis*, Paris, 1968.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

1. УСЛОВИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РАЗБАВЛЕННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Получить концентрированную азотную кислоту путем непосредственной перегонки разбавленного водного раствора кислоты невозможно (рис. VII-1 и VII-2, табл. 43).

Таблица 43. Температура кипения водных растворов азотной кислоты
и состав паровой и жидкой фаз при атмосферном давлении
(по данным С. Эллис)

Температура кипения, °C	Содержание HNO_3 , вес. %		Температура кипения, °C	Содержание HNO_3 , вес. %	
	в жидкой фазе	в парах		в жидкой фазе	в парах
100,0	0	0	120,05	68,4	68,4
104	18,5	1,25	116,1	76,8	90,4
107,8	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

Как следует из данных таблицы и приведенных рисунков, при кипении раствора, содержащего менее 68,4% HNO_3 , в газовой фазе будет находиться больше паров воды и меньше паров азотной кислоты. Если концентрация азотной кислоты в растворе выше 68,4%, то при кипении в газовой фазе будет больше паров азотной кислоты, чем воды. Таким образом, при кипении и перегонке разбавленной азотной кислоты ее можно упарить лишь до содержания 68,4% HNO_3 (азеотропная смесь), после чего состав перегоняемой смеси не изменится. Максимальная температура кипения такой кислоты равна 120,05° С.

Изменение давления при перегонке водного раствора азотной кислоты почти не влияет на соотношение составов паровой и жидкой фаз. Так, повышение давления со 110 до 760 мм рт. ст. приводит к изменению состава азеотропной смеси с 66,8 до 68,4% HNO_3 .

Непосредственная перегонка разбавленных растворов азотной кислоты применяется в промышленности в тех случаях, когда из кислоты, содержащей не более 42% HNO_3 , хотят получить 59—

63%-ную азотную кислоту. Легко подсчитать количество укрепленной кислоты, получаемой посредством перегонки.

Допустим, что концентрация исходной кислоты составляет a (в вес. %), содержание HNO_3 в паровой фазе b (в %), а неперегонанный остаток содержит c (в %) HNO_3 . Обозначим количество отгоняемой азотной кислоты через x . Тогда, принимая начальное

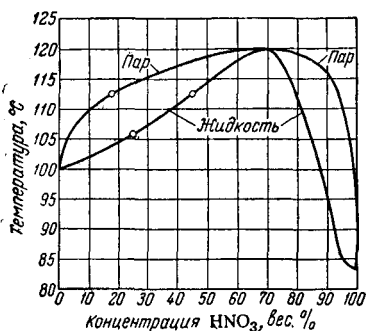


Рис. VII-1. Диаграмма кипения системы $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$.

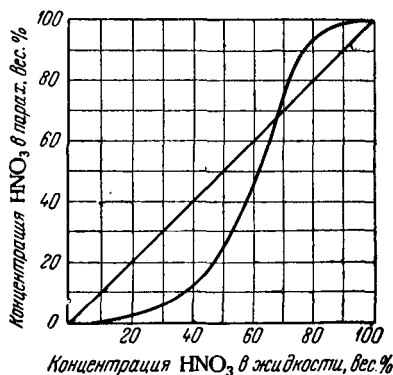


Рис. VII-2. Зависимость состава пара от соотношения азотной кислоты и воды в жидкой смеси.

количество разбавленной азотной кислоты за 100, напомним уравнение материального баланса:

$$xb + (100 - x)c = 100a$$

$$x = \frac{100(c - a)}{c - b}$$

В соответствии с диаграммой кипения азотной кислоты при нагревании 25%-ной HNO_3 до $106,5^\circ\text{C}$ будем иметь:

$$a = 25\% \quad b = 18\% \quad c = 45\%$$

Тогда

$$x = \frac{100(45 - 25)}{45 - 18} = 74\%$$

Следовательно, из 100 кг исходной разбавленной азотной кислоты при кипении удаляется 74 кг кислоты и остается 26 кг в виде 45%-ной.

2. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ПОМОЩИ ВОДООТНИМАЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Исследования А. В. Сапожникова и П. Паскаля показали, что при перегонке разбавленных водных растворов азотной кислоты в присутствии водоотнимающих веществ (концентрированная серная кислота, фосфорная кислота, концентрированные растворы нитратов

и др.) давление паров воды над смесью сильно снижается. Результаты исследования свойств смеси азотной кислоты, серной кислоты и воды приведены на рис. VII-3 и VII-4.

На рис. VII-3 представлена зависимость температуры кипения от состава тройной смеси, на рис. VII-4 — зависимость состава паров, выделяющихся при кипении тройной смеси при атмосферном давлении, от состава жидкой смеси. Построение таких диаграмм в виде треугольника основано на том, что сумма перпендикуляров, опущенных из любой точки внутри равностороннего треугольника

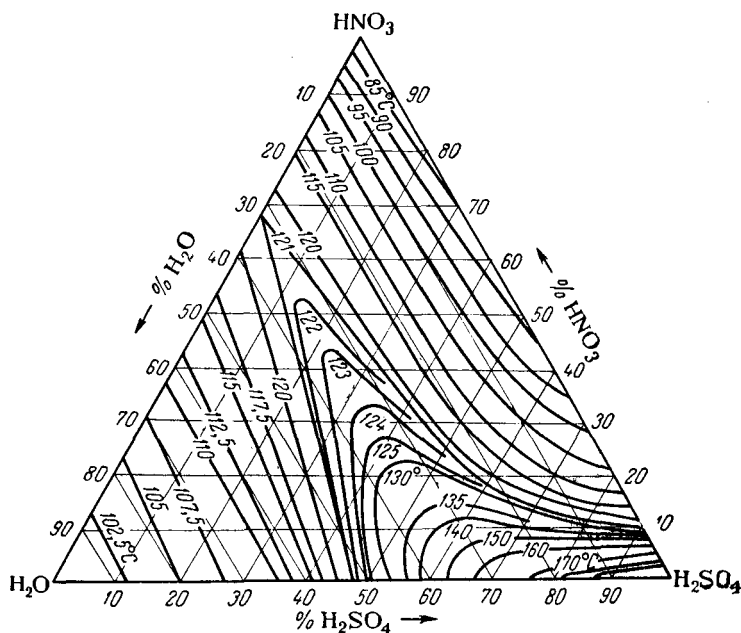


Рис. VII-3. Температура кипения тройной смеси $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O—H}_2\text{SO}_4$.

на его стороны, равна высоте треугольника. Пользуясь этими диаграммами, можно определить состав паровой фазы, содержащей азотную кислоту и воду, и температуру кипения в зависимости от исходного состава жидкой тройной смеси.

Например, если исходная смесь содержит 40% серной кислоты, 30% азотной кислоты и 30% воды (точка А, рис. VII-4), то в парах будут находиться азотная кислота и вода, которые при конденсации образуют раствор 90%-ной HNO_3 . На рис. VII-3 находим, что такая смесь кипит при температуре около 120°C (атмосферное давление). Если задаться определенной конечной концентрацией азотной кислоты, то для каждой исходной концентрации HNO_3 , подвергаемой концентрированию, должен существовать минимальный расход серной кислоты. Очевидно, требуемое количе-

ство H_2SO_4 будет наименьшим в том случае, когда при перегонке применяют не разбавленную, а безводную серную кислоту (вершина треугольника).

Определим состав тройной смеси, состоящей из 50%-ной азотной кислоты и 100%-ной серной кислоты, при условии получения при перегонке 95%-ной HNO_3 . Соединяем прямой линией вершину треугольника (H_2SO_4) на рис. VII-4 с точкой на противоположной стороне, соответствующей 50%-ной HNO_3 . Прямая пересекает кривую 95%-ной HNO_3 в парах в точке *Б*, которой соответствует содержание 48% H_2SO_4 в исходной смеси. Следовательно, на долю

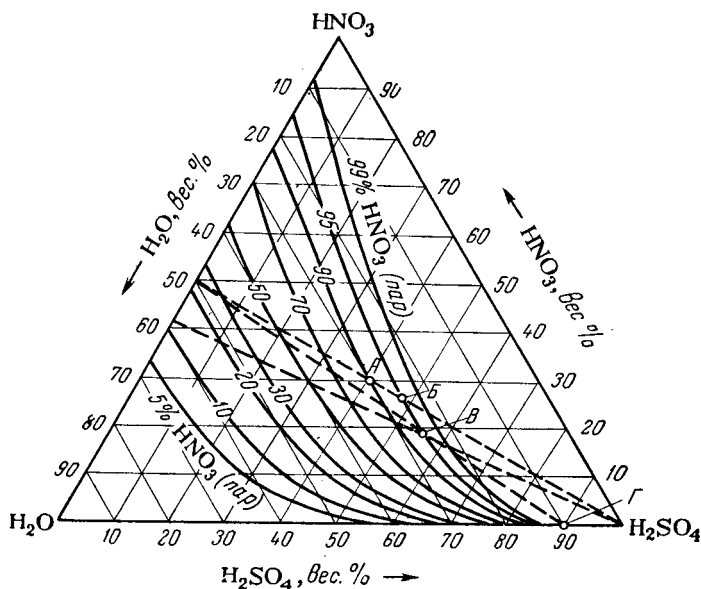


Рис. VII-4. Равновесная концентрация паров азотной кислоты над тройной смесью $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O—H}_2\text{SO}_4$.

азотной кислоты и воды приходится 52%, тогда начальная тройная смесь должна состоять из 48% H_2SO_4 , 26% HNO_3 и 26% H_2O . Таким образом, пользуясь диаграммами, можно определить минимальный расход серной кислоты при определенных условиях.

Если для смешения используют разбавленную серную кислоту, ее минимальный расход изменяется. Например, определим состав тройной смеси, содержащей 90%-ную серную кислоту и 50%-ную разбавленную азотную кислоту. Серной кислоте такого состава соответствует точка *Г* (см. рис. VII-4), лежащая на стороне треугольника $\text{H}_2\text{O—H}_2\text{SO}_4$. Эту точку соединяем с точкой, соответствующей 50%-ной азотной кислоте, на стороне $\text{H}_2\text{O—HNO}_3$. Прямая, соединяющая обе точки, пересекает кривую 95%-ной HNO_3

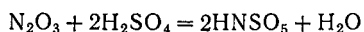
в парах в точке *B*, которой отвечает следующий состав: 55% серной кислоты, 19% азотной кислоты и 26% воды.

Тройная смесь такого же состава может быть получена прибавлением безводной серной кислоты к раствору, содержащему 40% HNO_3 и 60% H_2O .

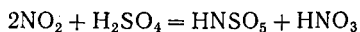
При отгонке концентрированной азотной кислоты определенного состава расход безводной серной кислоты зависит от содержания HNO_3 в разбавленной азотной кислоте, при этом расход H_2SO_4 будет тем больше, чем сильнее разбавлена азотная кислота. Для одной и той же исходной разбавленной азотной кислоты расход серной кислоты обратно пропорционален ее концентрации: чем меньше концентрация H_2SO_4 , тем больше ее расход.

При переменных концентрациях разбавленной азотной и концентрированной серной кислот следует подобрать такую смесь, при перегонке которой образуются пары нужного состава. Через точку *B* можно провести множество прямых, которые зафиксируют определенные точки на сторонах треугольника H_2O — H_2SO_4 и H_2O — HNO_3 . Кроме того, при перемещении точки *B* по кривой, соответствующей постоянной концентрации паров, состав исходной смеси пройдет через множество различных значений. Это доказывает, что при перегонке смеси различного состава можно получать азотную кислоту одной и той же концентрации.

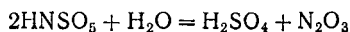
Расход серной кислоты сильно уменьшается при снижении содержания воды в исходной разбавленной азотной кислоте, поэтому целесообразно проводить концентрирование разбавленных растворов азотной кислоты в две стадии: сначала отгонкой воды при нагревании до получения 60—65% HNO_3 , затем перегонкой раствора в присутствии серной кислоты. В процессе перегонки разбавленных растворов HNO_3 в смеси с H_2SO_4 серная кислота разбавляется водой и насыщается азотной кислотой и окислами азота, образующимися вследствие частичного разложения азотной кислоты. При взаимодействии окислов азота (N_2O_3) с не менее чем 75%-ной серной кислотой процесс протекает с образованием нитрозилсерной кислоты:



Двуокись или четырехокись азота реагирует с концентрированной серной кислотой с образованием нитрозилсерной и азотной кислот:



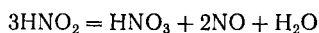
Нитрозилсерная кислота, содержащаяся в отработанной серной кислоте, сильно корродирует аппаратуру. При разбавлении серной кислоты водой происходит гидролиз нитрозилсерной кислоты:



поэтому в растворах концентрацией ниже 57,5% H_2SO_4 нитрозилсерная кислота полностью отсутствует:

Концентрация серной кислоты, вес. %	93,0	95,6	92,0	87,0	80,0	70,0	57,5
Содержание нитрозилсерной кислоты в серной кислоте, мол. %	93,0	96,6	92,7	80,6	72,3	50,2	0,0

Азотистая кислота, образующаяся при гидролизе, неустойчива и распадается в серной кислоте концентрацией ниже 75%:



С увеличением температуры степень гидролиза нитрозилсерной кислоты возрастает. Образующаяся в результате разложения азотистой кислоты окись азота растворяется, хотя и незначительно, в разбавленной серной кислоте:

Содержание серной кислоты, %	100	68,5	45	33	24	0
Содержание окиси азота в растворе, % · 10 ⁴	2,55	1,425	2,03	2,78	5,19	9,65

Таким образом, окись азота наименее растворима в серной кислоте, содержащей 68,5% H_2SO_4 .

Для денитрации отработанной серной кислоты ее следует нагревать паром (лучше всего острым) с таким расчетом, чтобы тепло, вводимое с паром, было достаточным для нагревания смеси до 150—160° С. Кроме того, кислота должна разбавляться конденсатом таким образом, чтобы ее конечная концентрация составляла 68—70%. Если в колонну подавать пар, перегретый до 250° С, и поддерживать концентрацию отработанной серной кислоты около 68%, содержание нитрозилсерной кислоты будет изменяться в пределах 0,05—0,1%. Если отработанную серную кислоту нагревать глухим паром, то содержание нитрозилсерной кислоты составит около 1—2%. В этом случае расход пара на денитрацию будет больше, а расход концентрированной серной кислоты на концентрирование разбавленной азотной кислоты меньше, чем при нагревании острым паром.

По данным А. Я. Крайней, скорость денитрации может быть выражена следующим уравнением:

$$G = kFC_{\text{N}_2\text{O}_3}^n C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^m \tau$$

где G — количество выделившихся окислов азота, кг;
 k — константа скорости денитрации;
 F — поверхность денитрации, м²;
 $C_{\text{N}_2\text{O}_3}$ и $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ — средние концентрации окислов азота и серной кислоты в нитрозе, мол. доли;
 τ — время, ч.

Показатели степени: для концентрированной серной кислоты (выше 75% H_2SO_4) $n = 2$ и $m = -8,5$, для более разбавленных растворов серной кислоты (ниже 70% H_2SO_4) $n = 1$ и $m = -10$.

При денитрации отработанной серной кислоты в колонне барботажного типа и разбавлении ее до концентрации 68—70% H_2SO_4

продолжительность денитрации можно определить по уравнению:

$$\tau = \frac{1}{k} \lg \frac{1}{1-a}$$

где τ — время денитрации, мин;

k — константа скорости денитрации, мин⁻¹;

a — степень денитрации, доли единицы.

Зависимость константы скорости денитрации k от температуры (T , °K) выражается уравнением:

$$\lg k = 9,049 - \frac{3700}{T}$$

3. ПРОМЫШЛЕННЫЕ СХЕМЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

В промышленности достаточно широко распространены методы концентрирования азотной кислоты путем простой отгонки воды (предварительное концентрирование) и перегонкой HNO_3 в присутствии серной кислоты.

На рис. VII-5 приведена одна из схем предварительного концентрирования. Азотная 40—45%-ная кислота непрерывно подается в перегонную колонну 2 с насадкой из колец, нижняя часть которой соединена с кипятильником 1, обогреваемым паром (температура 110°С). Кислота кипит в нижней части колонны при разрежении 660—700 мм рт. ст. (т. кип. около 70°С); выделяющиеся пары HNO_3 содержат большое количество воды, обмениваются на насадке теплом со стекающей навстречу кислотой и еще более обогащаются водяными парами. Далее пары поднимаются вверх по колонне, промываются во втором слое колец небольшим количеством холодной воды и с малым содержанием паров азотной кислоты поступают в трубчатый конденсатор 3, где конденсируются с образованием 2—5%-ной азотной кислоты. На дне колонны собирается 59%-ная кислота, непрерывно отводимая из аппарата.

Ниже приведены расходные коэффициенты на 1 т 59%-ной HNO_3 :

Пар, Гкал	0,83
Вода	
на промывку паров, л . . .	168—170
на конденсацию, м ³	25
Электроэнергия, кВт·ч	5—6

Аппаратура выполняется из хромоникелевой или хромистой стали. Для концентрирования кислоты от 40 до 59% путем одноступенчатой перегонки 1 т HNO_3 необходимо, чтобы объем колонны составлял 0,25 м³, поверхность теплообмена в кипятильнике 1 м², поверхность теплообмена в конденсаторе 1,5 м².

В установку можно включать последовательно две колонны предварительного концентрирования, т. е. 59%-ную кислоту, полу-

ченную в первой колонне, направляют во вторую колонну, работающую по той же схеме, но с промывкой паров горячей 59%-ной кислотой. Режим работы во второй колонне должен быть организован таким образом, чтобы пары, выходящие из нее, содержали 45—48% HNO_3 (тогда они могут подаваться в среднюю часть первой колонны), из куба второй колонны можно отводить кислоту, содержащую 60—63% HNO_3 . Поскольку при 120—125°С и под действием 59—63%-ной HNO_3 нержавеющая сталь будет подвергаться сильной коррозии, вторую колонну следует изготовлять из ферросилида.

Концентрирование разбавленных растворов азотной кислоты с использованием серной кислоты проводится в колонне барботажного типа или в башне с насадкой из колец. Выделяющиеся пары азотной кислоты конденсируются в холодильнике, охлаждаемом водой, а разбавленная (отработанная) серная кислота после денитрации поступает на упаривание до 92—95% H_2SO_4 и вновь используется для концентрирования азотной кислоты. Таким образом, серная кислота циркулирует в замкнутом цикле, и расход ее обусловлен только производственными потерями.

Из всех известных схем концентрирования разбавленной азотной кислоты широкое распространение получила система, представленная на рис. VII-6.

Разбавленная азотная кислота из напорного бака 1 подается в колонну 6 через два фонаря расходомера 3, включенные параллельно. Часть азотной кислоты проходит через испаритель 5 и подается в виде смеси жидкости и пара на десятую тарелку колонны, другая часть, холодная, подается на вышележащую тарелку.

Серная кислота поступает из напорного бака 2 через регулировочную коробку 4 на шестнадцатую тарелку колонны. В нижнюю часть колонны (под первую тарелку) вводится острый пар для денитрации отработанной серной кислоты. Пары азотной кислоты уходят через штуцер в крышке колонны (выше 20-й тарелки) и конденсируются в холодильнике 7. Кислый конденсат содержит большое количество растворенных окислов азота, поэтому его возвращают на верхнюю тарелку колонны и продувают парами азот-

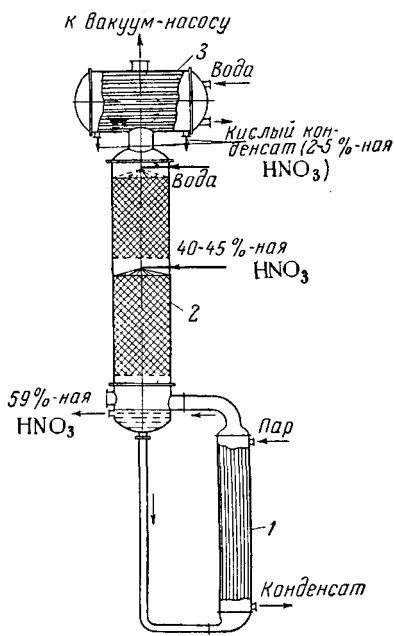


Рис. VII-5. Схема установки предварительного концентрирования разбавленной азотной кислоты:

1 — кипятильник; 2 — перегонная колонна; 3 — трубчатый конденсатор.

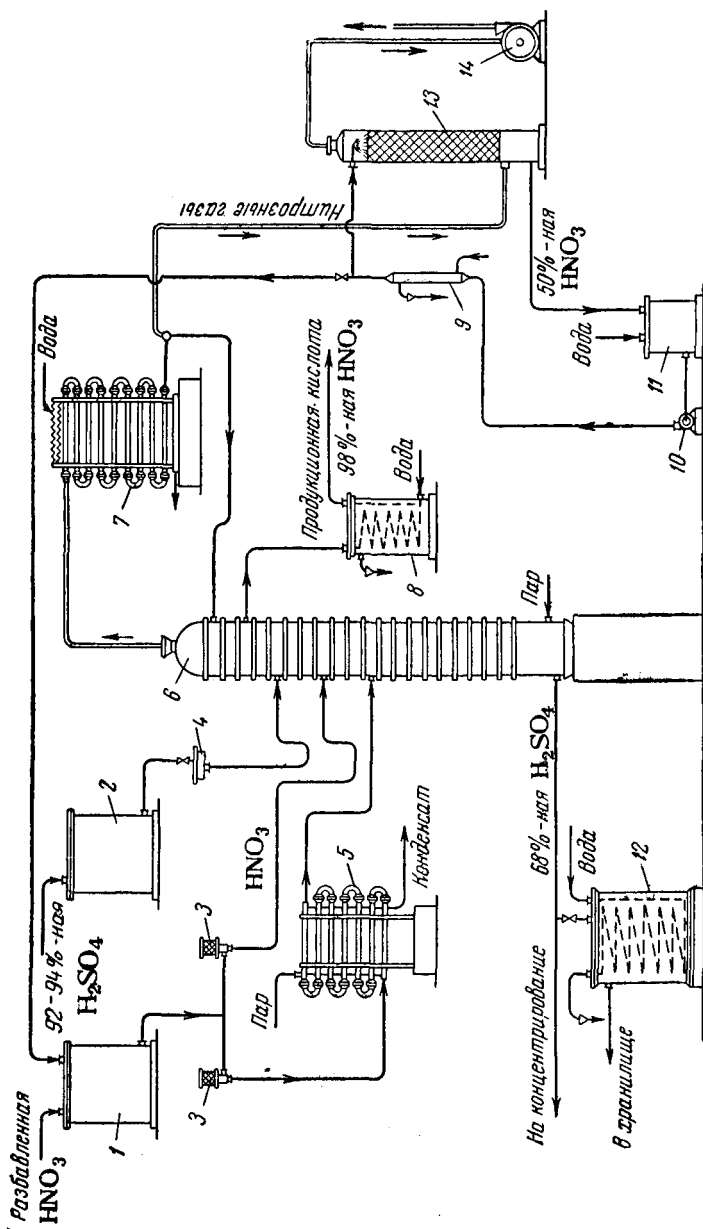


Рис. VII-6. Схема концентрирования разбавленной азотной кислоты в присутствии серной кислоты:

1, 2 — напорные баки для азотной и серной кислот; 3 — контрольные фонари; 4 — коробка для регулирования подачи кислот; 5 — испаритель разбавленной азотной кислоты; 6 — концентрационная колонна; 7 — холодильник-конденсатор; 8 — холодильник концентрированной азотной кислоты; 9 — холодильник азотной кислоты, циркулирующей в башне; 10 — насос; 11 — сборник; 12 — холодильник отработанной серной кислоты; 13 — поглотительная башня; 14 — вентилятор.

ной кислоты, поступающими из колонны в конденсатор. Концентрированная кислота проходит две отбелочные тарелки, где освобождается от окислов азота и выводится из колонны. После охлаждения в холодильнике 8 она поступает на склад готовой продукции.

Смесь паров азотной кислоты, несконденсировавшихся в холодильнике 7, окислов азота и воздуха, проникающего в систему через неплотности в аппаратуре, поглощается водой в башне 13 с образованием 50%-ной азотной кислоты. Раствор циркулирует в башне при помощи насоса 10 через водяной холодильник 9 (в некоторых случаях без него). Разбавленная азотная кислота, полученная в башне 13, поступает на концентрирование, инертные газы выбрасываются в атмосферу вентилятором 14. Отработанная серная кислота по выходе из колонны 6 направляется в концентрационные аппараты или охлаждается водой в холодильнике 12 и затем направляется в промежуточные хранилища.

Как показано на рис. VII-6, кислоты подаются на три тарелки колонны: на одну — серная кислота, на две — азотная. На некоторых заводах кислоты подаются на пять тарелок. Например, на 4-ю тарелку (считая сверху) подается холодная серная кислота, на 8-ю холодная азотная; затем на 10-ю горячая серная, на 12-ю парообразная азотная и на 14-ю горячая жидкая азотная кислота. Такое распределение кислот увеличивает зону выделения тепла по высоте колонны и делает режим более ровным и устойчивым.

Температура паров HNO_3 на выходе из колонны 6 составляет 70—85° С, после конденсатора 7 около 30° С. В верхней части колонны поддерживают вакуум в пределах 20—30 мм. рт. ст. Отработанная 65—70%-ная серная кислота, содержащая не более 0,03% окислов азота и азотной кислоты, выходит из колонны при 150—170° С. Абсолютное давление перегретого пара на входе в колонну не превышает 1,5 ат, температура его около 250° С. Давление насыщенного пара, поступающего в испаритель 5, равно 4—6 ат.

Ниже приведены расходные коэффициенты процесса концентрирования азотной кислоты:

	На 1 т HNO_3	На 1 т N
Разбавленная азотная кислота (в пересчете на моногидрат HNO_3), т	1,01—1,015	4,55—4,57
91—92%-ная H_2SO_4 (в т) при начальной концентрации		
48—50%	4,0—4,5	18,0—20,2
58—60%	3,0—3,3	13,5—14,9
67—68%	2,1—2,3	9,5—10,4
Охлаждающая вода, м ³	20—50	225—90
Пар, Гкал		
перегретый	0,27—0,35	1,3—1,8
насыщенный	0,2	0,9
Электроэнергия, квт·ч	8—10	36—45

Удельная поверхность нагрева и охлаждения в аппаратах установки с тарельчатой колонной диаметром 850 мм (в м²/т HNO₃):

Испаритель разбавленной HNO ₃	0,16—0,2
Конденсатор HNO ₃	0,5—0,55
Холодильник концентрированной HNO ₃	0,1—0,12
Холодильник отработанной H ₂ SO ₄	0,5—0,55

Режим работы колонны для концентрирования азотной кислоты представлен в виде диаграммы на рис. VII-10 (см. стр. 261).

4. АППАРАТУРА ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Испаритель разбавленной азотной кислоты, показанный на рис. VII-7, служит для подогрева и частичного испарения азотной кислоты, поступающей в перегонную колонну. Он представляет

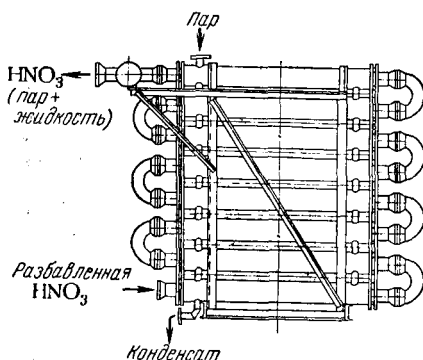


Рис. VII-7. Испаритель разбавленной азотной кислоты.

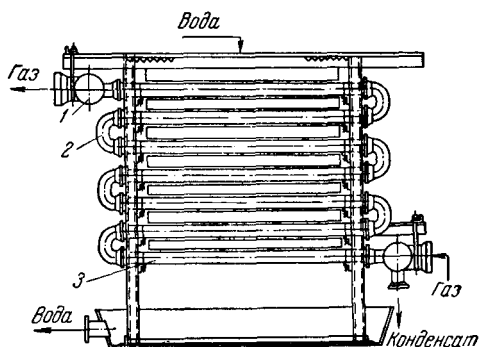


Рис. VII-8. Конденсатор оросительного типа:

1 — коллектор; 2 — колено; 3 — алюминиевая труба.

собой набор плоских змеевиков из ферросилидовых труб диаметром 80 мм и длиной 2000 мм. Паровые рубашки, изготовленные из труб углеродистой стали (диаметр 165 мм), соединены между собой переходными штуцерами для пара. Каждый змеевик состоит из 8 труб, 4 секции соединены между собой входными и выходными коллекторами. Холодная азотная кислота подается в нижние трубы, паро-жидкостная смесь выходит через верхний коллектор при температуре 120° С. Во избежание потерь тепла в окружающую среду и для улучшения условий труда, трубы подогревателя покрываются совелитом или другими теплоизоляционными материалами.

Конденсатор оросительного типа, предназначенный для конденсации паров азотной кислоты (рис. VII-8), выполняется из алюминиевых труб диаметром 90 × 5 мм и длиной 2,3 м; трубы расположены в виде 6 секций по 7 шт. в каждой. Вода, орошающая

трубы, подается сверху через распределительные лотки. В аппарате конденсируется 99% поступающих в него паров азотной кислоты. Пары кислоты при 82—85° С поступают обычно в верхний коллектор, концентрированная кислота, содержащая растворенные в ней окислы азота, выходит при 30—35° С через нижний коллектор. На некоторых установках конденсаторы работают по принципу противотока. При использовании принципа параллельного тока гидравлическое сопротивление в конденсаторах уменьшается, поэтому производительность аппарата увеличивается.

Контрольный фонарь служит для наблюдения за равномерной подачей азотной кислоты в концентрационную колонну.

Азотная кислота подается в открытую сверху центральную трубу диаметром 57 мм. В верхней части трубы имеется продольная щель шириной 6 мм и глубиной 150 мм. Кислота из центральной трубы переливается через щель в кольцевое пространство, образованное внешней трубой. Верхняя часть подающей трубы помещена в стеклянный цилиндр, зажатый между фланцами. Для отсчета высоты струи наблюдательное стекло снабжено шкалой с делениями, каждому делению соответствует определенный расход жидкости в единицу времени.

Концентрационная колонна барботажного типа (рис. VII-9) состоит из отдельных царг, изготовленных из ферросилида. Каждая царга отливается вместе с днищем (тарелкой), переходящим в центре в горловину. Горловина тарелки закрывается круглым зубчатым колпаком для барботирования паров через слой жидкости. На горловине сделаны приливы, в барботажных колпаках им соответствуют пазы, которые при повороте в горизонтальной плоскости зацепляются и таким образом фиксируют положение колпака на тарелке, не давая ему смещаться при движении паров. Жидкость перетекает с тарелки на тарелку через переточные трубки, расположенные поочередно с противоположных сторон от центра тарелки.

Некоторые царги отливаются вместе со штуцерами для ввода и вывода из них азотной и концентрированной серной кислот. Нижняя царга является одновременно промежуточным сборником отработанной кислоты. В эту же царгу подается острый пар для денитрации разбавленной серной кислоты. Царги колонны собираются на прокладках из асбеста или клингеритовых, пропитанных каменноугольным лаком (ГОСТ 1709—60), и зажимаются фланцами при помощи длинных болтов. Колонны из ферросилида могут собираться без прокладок после взаимной притирки на специальных станках плоскостей соприкосновения царг.

Обычно колонна состоит из 20—22 царг. Габаритная высота ее 8800—9500 мм, диаметр 1000 мм. Высота одной царги 360 мм (кроме нижней и верхней царг, имеющих высоту 760 мм). Толщина стенки царги 25 мм, диаметр горловины тарелки 350 мм, диаметр колпака 660 мм.

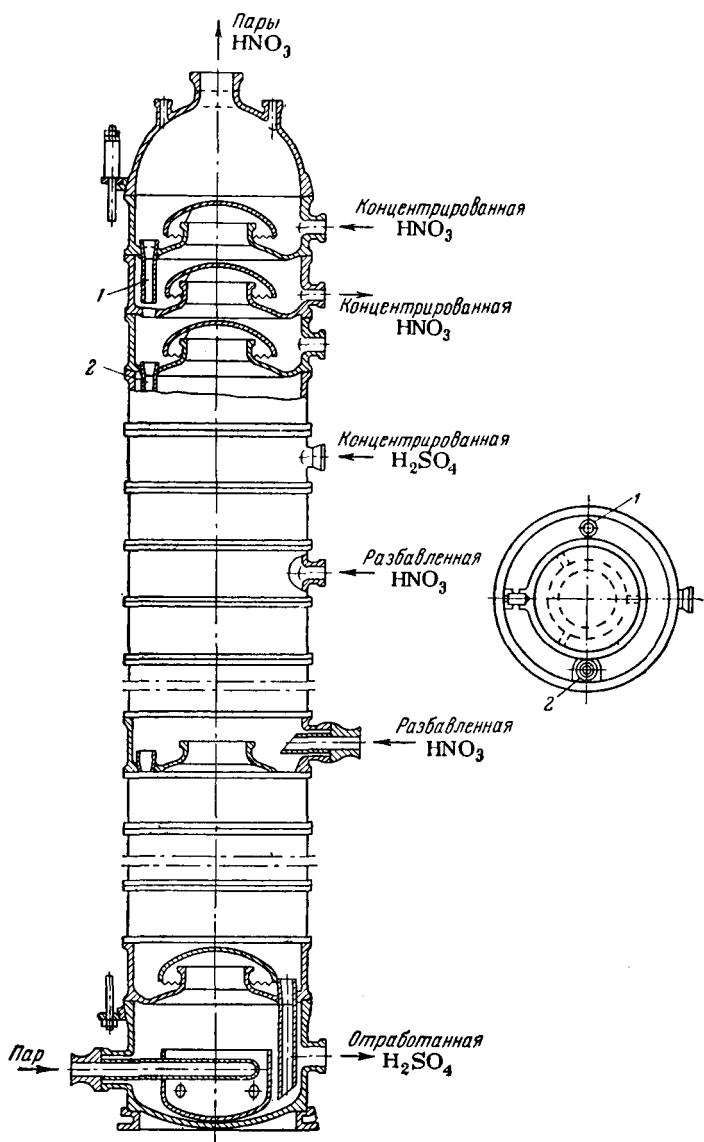


Рис. VII-9. Колонна барботажного типа для концентрирования азотной кислоты:

1, 2 — переточные трубки.

Концентрационные колонны изготовляют самых разнообразных типов и размеров. Иногда вместо одного колпака, как описано выше, ставят семь барботажных колпаков или один колпак звездобразной формы, что увеличивает линию барботажу и уменьшает сопротивление аппарата. Колонны снаружи покрывают теплоизоляционным материалом.

Перед пуском агрегата колонну разогревают паро-воздушной смесью. Затем включают выхлопной вентилятор, создают в колонне

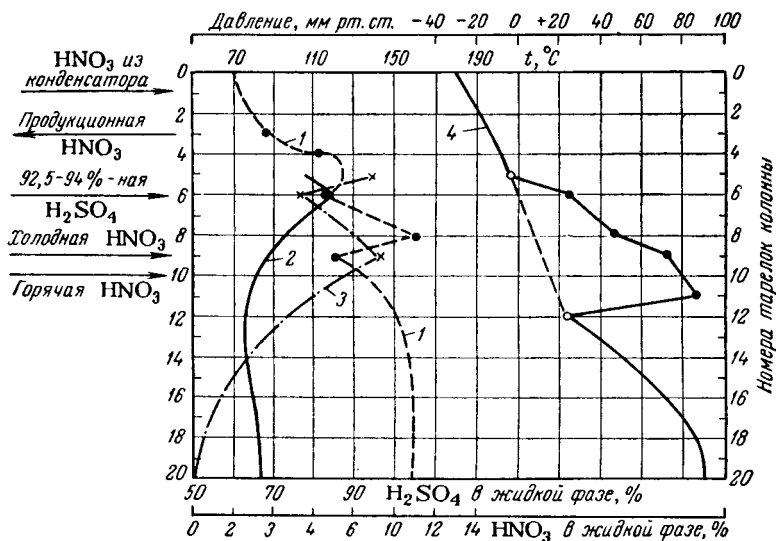


Рис. VII-10. Изменение температуры, давления и концентрации азотной и серной кислот на тарелках концентрационной колонны (по данным В. Н. Крайнова и М. И. Рябого):

1 — температура; 2 — концентрация H_2SO_4 в жидкой фазе; 3 — концентрация HNO_3 в жидкой фазе; 4 — давление.

вакуум порядка 15—20 мм рт. ст. и через нижний штуцер подают пар низкого давления и атмосферный воздух. Начальная температура такой паро-воздушной смеси не должна превышать $50^\circ C$. Дальнейшее повышение температуры смеси проводится равномерно, без скачков, со скоростью $10^\circ C$ за 15 мин. Через 2—3 ч нагревания в верхней царге достигается температура $80\text{--}90^\circ C$, при этом температура паро-воздушной смеси должна быть около $150^\circ C$. Затем уменьшают подсос воздуха и повышают температуру смеси. В колонну для промывки парового конденсата подают концентрированную серную кислоту. Тепло, выделяющееся при разбавлении H_2SO_4 конденсатом, а также физическое тепло пара расходуется на поддержание в верхней части колонны температуры не ниже $80^\circ C$.

В разогретую колонну постепенно подают разбавленную азотную кислоту, доводя нагрузку агрегата до нормальной. Период пуска агрегата до установления полной нагрузки и нормального режима составляет от 4,5 до 6 ч для колонны небольшого размера (одноколпачковой) и до 10 ч для колонны большого размера (многоколпачковой). Такой длительный пусковой период обусловлен хрупкостью ферросилида и большой чувствительностью его к изменениям температуры.

При остановке агрегата прекращают подачу азотной кислоты и уменьшают подачу серной кислоты. Через полчаса прекращают ввод пара в испаритель и колонну. За это время азотная кислота будет удалена из колонны и испарителя, после чего можно прекратить подачу серной кислоты.

По данным исследований В. Н. Крайнова и М. И. Рябого, результаты которых представлены на рис. VII-10, температура на тарелках колонны для перегонки разбавленной азотной кислоты в смеси с концентрированной серной кислотой ниже температуры кипения жидкой тройной смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{SO}_4$, находящейся на данной тарелке. Наибольшая концентрация серной кислоты в жидкой фазе наблюдается в точке ввода H_2SO_4 . Выше и ниже ввода серной кислоты содержание H_2SO_4 в жидкой фазе уменьшается, однако минимальная концентрация серной кислоты соответствует не нижней, а примерно 13—11-й тарелке.

В нижней части колонны происходит концентрирование серной кислоты за счет испарения азотной кислоты.

Острый пар подается в нижнюю часть колонны и при прохождении до 13—11-й тарелки отдает тепло перегрева, на вышележащих тарелках передается тепло конденсации.

Температура плавно снижается по высоте концентрационной колонны: начиная от нижней тарелки до места ввода холодной кислоты. Все показатели режима в диапазоне 6—10 тарелок, т. е. в зоне ввода концентрированной H_2SO_4 , а также горячей и холодной азотной кислоты, имеют скачкообразный характер. Это можно объяснить бурным протеканием процесса, обусловленным поступлением большого количества тепла с подогретой азотной кислотой и выделением тепла разбавления концентрированной H_2SO_4 при смешении ее с разбавленной азотной кислотой. Такой характер протекания процесса сказывается и на давлении, которое в этой зоне резко увеличивается. Для создания спокойного, устойчивого режима в средней части колонны, по-видимому, азотную и серную кислоты следует вводить на несколько тарелок параллельно.

Данные о характере изменения режима в колонне, полученные В. Н. Крайновым и М. И. Рябым, характеризуют дистилляцию азотной кислоты в смеси с серной кислотой как процесс с резко выраженным тепловым характером, определяющим общий ход процесса. В соответствии с этой особенностью процесса следует решать вопросы, связанные с гидравликой системы и конструкцией аппаратов.

5. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА РАБОТУ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ КОЛОННЫ

Увеличение подачи острого пара выше нормы вызывает уменьшение концентраций продукционной азотной и отработанной серной кислот, причем концентрация HNO_3 снижается в значительно большей степени, чем концентрация H_2SO_4 . Содержание азотной кислоты в отработанной серной кислоте заметно уменьшается. Температура в нижней части колонны почти не меняется, поскольку избыточный острый пар, подаваемый на нижние тарелки колонны в небольшом количестве, отдает смеси только тепло перегрева.

В зоне ввода концентрированной H_2SO_4 избыток острого пара поглощается серной кислотой, при этом выделяется теплота разбавления кислоты и теплота конденсации пара, вследствие чего температура в зоне заметно повышается. Избыток конденсата острого пара разбавляет стекающую вниз отработанную серную кислоту и главным образом способствует увеличению содержания водяных паров в поднимающихся вверх парах азотной кислоты, т. е. приводит к заметному снижению концентрации продукционной кислоты и сравнительно небольшому разбавлению отработанной серной кислоты. Вследствие уменьшения концентрации кислот снижается также содержание окислов азота в азотной кислоте, что объясняется уменьшением растворимости окислов азота в разбавленных кислотах.

Увеличение подачи концентрированной серной кислоты приводит к образованию в месте ввода ее в колонну тройной смеси с большей поглотительной способностью по отношению к воде. Стекая вниз, смесь поглощает большое количество воды, что вызывает повышение температуры на тарелках, расположенных ниже ввода 91—92%-ной H_2SO_4 , и, следовательно, усиливает испарение азотной кислоты на этих тарелках. Количество водяных паров в месте ввода H_2SO_4 снижается, вследствие чего понижается и температура на этой тарелке. Одновременно в месте ввода H_2SO_4 увеличивается концентрация серной кислоты, что приводит к повышению содержания азотной кислоты в парах, т. е. к увеличению концентрации продукционной кислоты и содержания в ней окислов азота.

Концентрация отработанной серной кислоты на выходе ее из колонны возрастает с увеличением подачи свежей H_2SO_4 . Одновременно с этим повышается температура в нижней части колонны вследствие перемещения сюда процесса дегидратации азотной кислоты. Влияние температуры здесь сказывается сильнее, чем влияние повышения концентрации отработанной кислоты, так как в результате понижается ее нитрозность.

Увеличение подачи пара в испаритель азотной кислоты приводит к повышению температуры во всей колонне, причем в большей степени на тарелках, расположенных выше ввода подогретой азотной кислоты, и в меньшей степени внизу, в зоне денитрации. За счет повышения температуры в зоне осушки паров азотной

кислоты (зона контакта азотной кислоты с концентрированной серной кислотой) возрастает давление насыщенных водяных паров. Происходит их «проскок», вызывающий снижение концентрации продукционной азотной кислоты и одновременное уменьшение содержания в ней окислов азота.

С увеличением доли испарившейся азотной кислоты облегчаются условия работы нижней, денитрационной, части колонны (уменьшается нагрузка по нитрозе) и понижается содержание нитрозы в отработанной кислоте. Этому способствует также некоторое повышение температуры в нижней части колонны. Концентрация отработанной серной кислоты возрастает.

Уменьшение подачи разбавленной азотной кислоты через испаритель приводит к повышению температуры по всей колонне, сравнительно небольшому снижению концентрации продукционной кислоты и увеличению концентрации отработанной кислоты при некотором уменьшении содержания в ней нитрозы.

Решающее значение в данных условиях имеет также температура, так как ее повышение в зоне осушки газов приводит к увеличению давления насыщенных водяных паров, что в свою очередь вызывает разбавление азотной кислоты и уменьшение содержания в ней окислов азота.

Концентрация отработанной серной кислоты возрастает вследствие частичного «проскока» водяных паров в азотную кислоту.

Увеличение концентрации разбавленной азотной кислоты вызывает снижение температуры по всей колонне с одновременным возрастанием концентраций отработанной серной и азотной кислот. Кроме того, увеличивается содержание окислов азота в азотной кислоте и количество нитрозы в отработанной серной кислоте. Температура в колонне понижается также за счет уменьшения количества тепла, которое выделяется при разбавлении серной кислоты водой, содержащейся в разбавленной азотной кислоте, и вследствие увеличения расхода тепла на испарение возросшего количества моногидрата азотной кислоты.

Уменьшение подачи охлаждающей воды в конденсатор паров азотной кислоты приводит к тому, что из конденсатора поступает более горячая кислота, в результате возрастает температура в верхней части колонны (в зоне продувки кислоты). С уменьшением конденсации паров азотной кислоты возрастает сопротивление конденсатора, уменьшается нагрузка на колонну и непропорционально возрастает температура в зоне подачи 91—92%-ной серной кислоты.

Повышение температуры в зоне отдувки азотной кислоты способствует уменьшению содержания N_2O_4 в продукционной кислоте. Увеличение температуры в конденсаторе ухудшает условия конденсации паров HNO_3 и понижается концентрация продукционной кислоты, поэтому нагрузка должна быть уменьшена. Наоборот, интенсивное охлаждение конденсатора вызывает обратные явления.

Из приведенных выше условий отклонения от нормального режима работы дистилляционной колонны следует, что температура имеет решающее значение в процессе концентрирования кислоты. Повышение температуры в верхней части колонны всегда приводит к снижению концентрации продукционной азотной кислоты, понижение температуры — к увеличению ее концентрации. С понижением температуры в нижней, денитрационной, части колонны уменьшается концентрация отработанной серной кислоты, и только при условии подачи в колонну более концентрированной азотной кислоты одновременно со снижением температуры возрастает и концентрация отработанной кислоты.

В. Н. Крайнов и М. И. Рябой наблюдали также скорость изменения температуры по тарелкам колонны. Они нашли, что эта скорость неодинакова в нижней и верхней частях колонны, считая от места ввода концентрированной серной кислоты. Это можно объяснить следующим образом: температура в верхней части колонны определяется температурой паровой фазы, где скорость движения паров выше скорости жидкости; температура в нижней части колонны зависит от температуры жидкой фазы, скорость движения которой значительно меньше скорости движения паров.

6. АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Схема автоматизации процесса концентрирования разбавленной азотной кислоты методом ее перегонки в присутствии серной кислоты разработана на основе закономерностей, изложенных выше. В качестве постоянных параметров принимают концентрацию продукционной кислоты и концентрацию отработанной серной кислоты. В качестве параметров, изменение которых вызывает необходимость регулирования других факторов, выбирают температуру в верхней части колонны (на 7-й тарелке) и температуру в нижней части колонны (на 17-й тарелке). Температуры именно на этих тарелках выбраны в качестве симптоматических параметров регулирования процесса, потому что все возмущения в системе агрегата наиболее резко и быстро (по времени) сказываются на изменении температуры 7-й и 17-й тарелок.

Объектами регулирования являются количество перегретого пара, поступающего в нижнюю часть колонны, в зависимости от температуры на 7-й тарелке; количество 91—92%-ной H_2SO_4 , поступающей в колонну, в зависимости от изменения температуры на 17-й тарелке; количество охлаждающей воды, подаваемой в конденсатор паров азотной кислоты, в зависимости от температуры выхлопных газов или (что то же самое) от температуры кислоты, вытекающей из конденсатора.

Количества острого пара, концентрированной серной кислоты и охлаждающей воды регулируются автоматически при помощи

регулятора ЭМД-237 *. Остальные параметры регулируются вручную, дистанционно с пульта управления. К ним относятся количества воды, подаваемой в холодильник отработанной серной кислоты и пара, вводимого в испаритель разбавленной азотной кислоты. Эти величины могут регулироваться автоматически, в зависимости от температур отработанной серной кислоты и разбавленной азотной кислоты, выходящей из подогревателя.

В качестве независимой переменной принята нагрузка агрегата по азотной кислоте с распределением ее количества, поступающего через подогреватель и подаваемого непосредственно в колонну. Величина нагрузки задается аппаратчиком вручную, дистанционно с пульта управления. Таким образом, при определенной нагрузке агрегата по разбавленной азотной кислоте, с распределением ее на холодную и горячую ветви, остальные параметры процесса (расход H_2SO_4 , острого пара, пара, подаваемого в подогреватель, количество воды на охлаждение конденсатора, отработанной серной кислоты и продукционной азотной кислоты) регулируются автоматически, поддерживая нормальный технологический режим.

Для устойчивой работы описанного автоматизированного агрегата необходимо стабилизировать входные параметры системы, т. е. исключить колебания температуры и давления острого и насыщенного паров, температуры 91—92%-ной H_2SO_4 и разбавленной азотной кислоты. Изменение концентрации азотной кислоты, поступающей на концентрирование, в пределах 0,5—1% не имеет существенного значения. Такие колебания очень редки и носят суточный или даже сезонный характер. Если несколько увеличить концентрацию поступающей азотной кислоты, это вызовет понижение температуры в верхней и нижней частях колонны и, следовательно, автоматическое увеличение подачи острого пара в нижнюю часть колонны и свежей серной кислоты на шестую тарелку. При значительном изменении концентрации разбавленной азотной кислоты необходимо уменьшить нагрузку на агрегат, так как возрастает температура как в верхней, так и в нижней частях колонны, и в результате автоматически уменьшается подача острого пара и серной кислоты. В обоих случаях режим концентрационной колонны выравнивается и автоматически поддерживается в заданных пределах.

В качестве первичных датчиков для поддержания требуемой температуры на тарелках колонны применяются платиновые термомпары в стеклянных чехлах. Для регулирования температуры кислоты, выходящей из холодильника-конденсатора, и температуры в нижней и верхней частях колонны используются изодромные пневматические регуляторы типа ЭМД-237.

* Электронный мост, самопишущий с дисковой диафрагмой, работает в комплекте с медным или платиновым термометром сопротивления с изодромным регулятором.

Количества пара и воды регулируются при помощи исполнительных механизмов мембранного типа МИМ. Количество концентрированной серной и разбавленной азотной кислот измеряются расходомерами типа 04-ДП-410 (дифманометр поплавковый с ртутным заполнением) с диафрагмой, имеющей острые края.

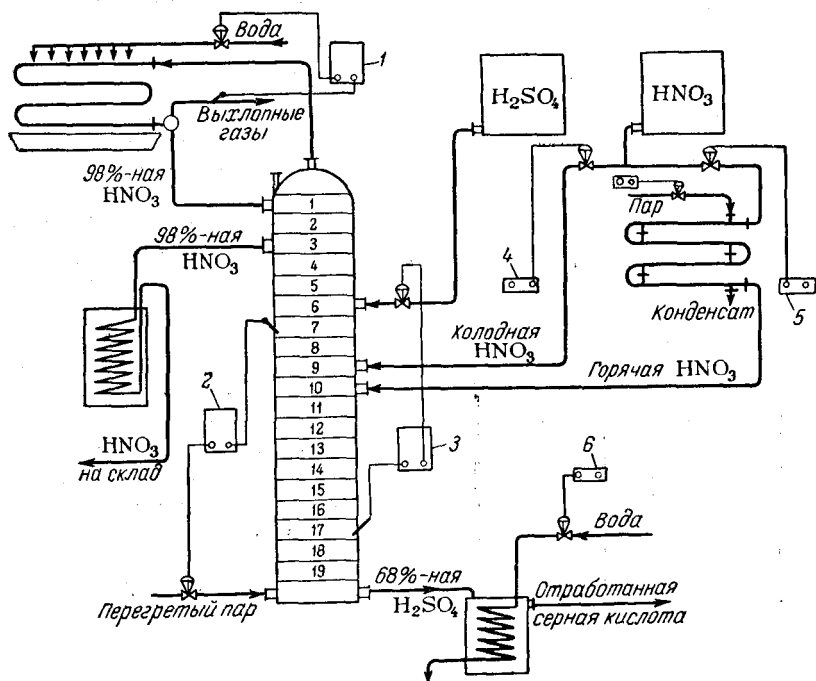


Рис. VII-11. Схема автоматического управления агрегатом концентрирования разбавленной азотной кислоты:

1 — регулятор подачи охлаждающей воды в конденсатор; 2 — регулятор подачи острого пара; 3 — регулятор подачи концентрированной H_2SO_4 ; 4 — ручное управление подачи холодной азотной кислоты; 5 — ручное управление подачи азотной кислоты в испаритель; 6 — ручное управление подачи воды на охлаждение отработанной серной кислоты; 1—19 — номера тарелок концентрационной колонны.

Для регулирования количества воды, поступающей в холодильник отработанной серной кислоты, и пара, подаваемого в подогреватель разбавленной азотной кислоты, применяют мембранные исполнительные механизмы МИМ с дистанционным управлением (с рабочего места). Питание регуляторов осуществляется сжатым воздухом (до 7 ат), очищенным и осушенным на силикагеле, или азотом из баллона.

На рис. VII-11 приведена схема автоматического управления агрегатом концентрирования разбавленной азотной кислоты. В схеме предусмотрено автоматическое регулирование подачи охлаждающей воды в конденсатор в зависимости от температуры

выхлопных газов, подачи острого пара в зависимости от температуры на седьмой тарелке колонны, подачи концентрированной серной кислоты в зависимости от температуры на семнадцатой тарелке колонны. Подача холодной азотной кислоты в систему, подача азотной кислоты в испаритель и воды на охлаждение отработанной серной регулируется при помощи дистанционного ручного управления.

7. НОВЫЕ МЕТОДЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Представляет интерес метод получения 80%-ной азотной кислоты, описанный в патенте США 2761761 от 4/IX 1956 г. Сущность метода заключается в обработке разбавленной кислоты в смеси с избытком N_2O_4 кислородом, воздухом, обогащенным кислородом, или просто атмосферным воздухом (рис. VII-12). Процесс проходит при 60—70° С и абсолютном давлении до 6,5 ат.

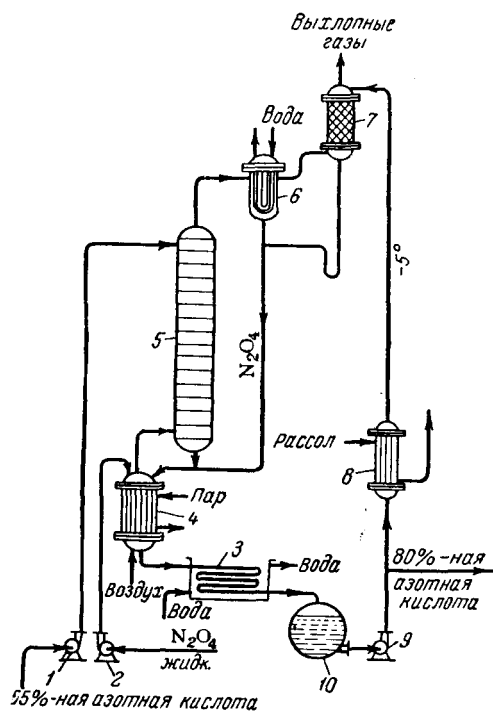


Рис. VII-12. Схема получения 80%-ной азотной кислоты из 55%-ной:

1 — насос 55%-ной азотной кислоты; 2 — насос жидкой N_2O_4 ; 3 — водяной холодильник; 4 — испаритель; 5 — абсорбционная колонна; 6 — конденсатор окислов азота; 7 — промыватель газов; 8 — рассольный холодильник; 9 — насос; 10 — промежуточный сборник 80%-ной азотной кислоты.

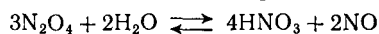
и после охлаждения в водяном холодильнике 3 собирается в промежуточном сборнике 10, откуда ее выводят в качестве продукционной кислоты.

Смесь газообразных окислов азота, кислорода и азота воздуха поступает из испарителя на нижнюю тарелку абсорбционной ко-

лонны. Смесь подогревается паром в трубчатом испарителе 4 до 100—140° С и одновременно продувается воздухом. При этом 80%-ная азотная кислота освобождается от окислов азота

Разбавленная 55%-ная азотная кислота насосом 1 подается на верхнюю тарелку абсорбционной колонны 5, нижняя часть колонны соединена с кипятильником-испарителем 4. В испаритель одновременно поступают свежая жидкая четырехокись азота, подаваемая насосом 2, четырехокись азота из конденсатора 6, а также вытекающая из абсорбционной колонны 80%-ная азотная кислота, содержащая N_2O_4 , и кислота из промывателя 7. Смесь подогревается паром в трубчатом испарителе 4 до 100—140° С и одновременно продувается воздухом. При этом 80%-ная азотная кислота освобождается от окислов азота

лонны 5, орошаемой 55%-ной азотной кислотой. Для образования азотной кислоты повышенной концентрации по реакции



необходимо, чтобы отношение парциальных давлений четырехоксида азота и окиси азота ($p_{\text{N}_2\text{O}_4} : p_{\text{NO}}$) было очень велико. Поэтому процесс проводят при большом избытке N_2O_4 (не менее 2,5—3-кратного по сравнению с теоретическим количеством) и повышенных давлении и температуре.

Значительная часть окиси азота, выделяющейся в процессе образования азотной кислоты, окисляется до двуокиси азота в колонне 5. Оставшееся количество NO в смеси с азотом, непрореагировавшим кислородом и избытком N_2O_4 поступает в охлаждаемый водой конденсатор 6. Здесь окись азота практически полностью окисляется кислородом до NO_2 , затем окислы азота конденсируются при 35°C и возвращаются в испаритель 4.

Из аппарата 6 нитрозные газы, содержащие NO_2 в количестве, соответствующем парциальному давлению ее паров над жидкой N_2O_4 , поступают в промыватель 7, заполненный насадкой из колец и орошаемый 80%-ной азотной кислотой, которая предварительно охлаждена до -5°C в рассольном холодильнике 8. При промывке газов в кислоте растворяется газообразная двуокись азота. Непоглощенные азот и кислород, содержащие следы окислов азота и паров HNO_3 , выводятся в атмосферу. Раствор окислов азота в азотной кислоте из промывателя 7 возвращают в испаритель 4.

В качестве водоотнимающего средства вместо серной кислоты могут применяться азотнокислые магний или цинк. Способ с использованием солей магния нашел применение в Англии и других странах *. Установка для концентрирования азотной кислоты с помощью нитрата магния состоит из отпарной и дистилляционной колонн, конденсатора концентрированной азотной кислоты и концентратора раствора нитрата магния (рис. VII-13).

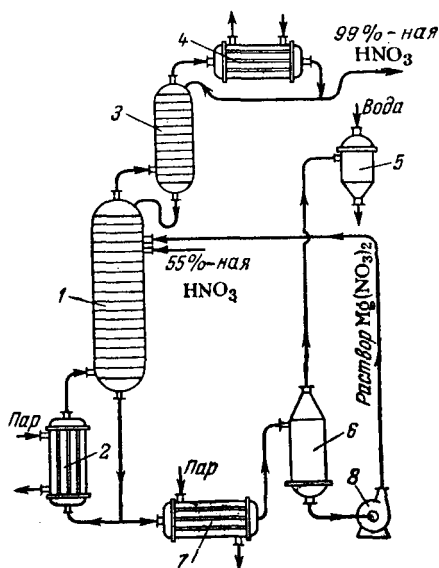


Рис. VII-13. Принципиальная схема получения концентрированной кислоты при помощи нитрата магния:

1 — отпарная колонна; 2 — кипятыльник; 3 — дистилляционная колонна; 4 — конденсатор кислоты; 5 — барометрический конденсатор; 6 — вакуум-испаритель; 7 — кипятыльник раствора нитрата магния; 8 — насос.

* В СССР этот способ разрабатывался К. Т. Кожиновой и др.

Разбавленная азотная кислота концентрацией 55—65% поступает в отпарную колонну 1 тарельчатого типа. Сюда же на 1—2-ю тарелки, выше места ввода азотной кислоты, поступает 72—80%-ный раствор нитрата магния, подогретый до температуры не ниже 100° С. В нижней части отпарной колонны поддерживается при помощи кипятильника 2 температура раствора порядка 160—180° С. Выходящие из колонны пары, содержащие около 87% HNO_3 и 13% H_2O , направляются в дистилляционную колонну 3. Раствор нитрата магния, содержащий 55—70% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, поступает на концентрирование в кипятильник 7 и вакуум-испаритель 6 до получения примерно 80%-ного раствора $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

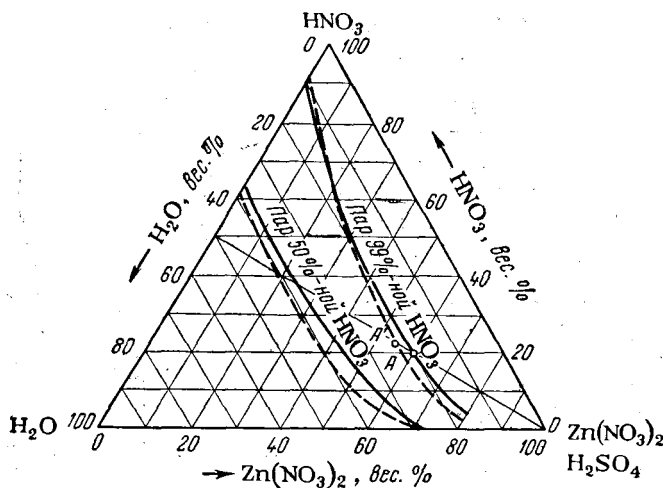


Рис. VII-14. Равновесная концентрация паров азотной кислоты над тройной смесью HNO_3 — H_2O — $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (сплошные линии относятся к смеси HNO_3 — H_2O — H_2SO_4).

В дистилляционной колонне 87%-ная азотная кислота концентрируется до 99%-ной. Пары концентрированной кислоты поступают при 86° С в конденсатор 4. Отсюда часть кислоты в качестве флегмы возвращается в колонну 3, остальное ее количество направляется на склад готовой продукции. Образующаяся в нижней части дистилляционной колонны 75%-ная азотная кислота стекает в отпарную колонну 1.

На рис. VII-14 приведена треугольная диаграмма равновесных концентраций азотной кислоты в парах над тройными смесями, содержащими в одном случае HNO_3 — H_2O — $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (сплошные линии), в другом случае HNO_3 — H_2O — H_2SO_4 (пунктирные линии).

Если исходить из 50%-ной азотной кислоты и безводной соли, то состав тройной смеси для паров, содержащих 99% HNO_3 , определяется точкой А: 60% $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 20% HNO_3 , 20% H_2O . Следова-

тельно, минимальное отношение количества соли к кислоте составляет $60 : 2 = 3$.

Если исходить из 50%-ной азотной и безводной серной кислот, то состав тройной смеси для паров, содержащих 99% HNO_3 , определяется точкой A' . В этом случае состав тройной смеси будет следующим: 55% H_2SO_4 , 22,5% HNO_3 , 22,5% H_2O , минимальное отношение $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3$ составит $55 : 22,5 = 2,44$. Следовательно, при замене серной кислоты солью в цикл концентрирования надо ввести большее количество соли по сравнению с серной кислотой. Это изменение неизбежно вызовет повышение расхода пара для нагревания массы и других расходов, зависящих от количества перерабатываемой массы, а также увеличение объема аппаратуры.

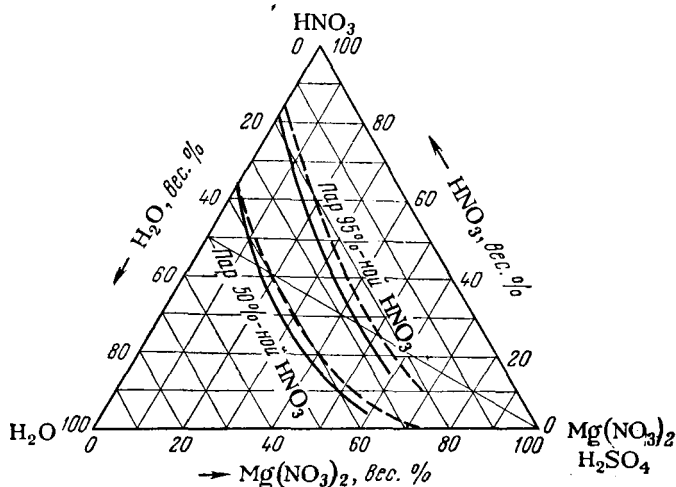


Рис. VII-15. Равновесная концентрация паров азотной кислоты над тройной смесью $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O—Mg(NO}_3)_2$ (пунктирные линии относятся к смеси $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O—H}_2\text{SO}_4$).

В случае применения нитратов магния (рис. VII-15) или кальция соотношение меняется в пользу солей, так как отношение количества соли к количеству перегоняемой азотной кислоты (моногидрата) уменьшается по сравнению с серной кислотой.

Конденсат водяных паров, выходящих из вакуум-испарителя, необходимо нейтрализовать, так как он содержит азотную кислоту.

Преимущество способа концентрирования разбавленной азотной кислоты при помощи солей заключается главным образом в получении чистого концентрированного продукта (без примеси серной кислоты). Кроме того, предотвращается загрязнение атмосферы сернокислотным туманом, образующимся обычно при концентрировании отработанной серной кислоты. Применение этого способа рационально прежде всего в местах, где имеется дешевый пар.

8. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ОТРАБОТАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

В процессе перегонки разбавленной азотной кислоты концентрация серной кислоты снижается до 65—70%, поэтому для повторного применения серной кислоты ее упаривают до содержания 92—95% H_2SO_4 .

На рис. VII-16 приведена диаграмма кипения водных растворов серной кислоты. Нижняя кривая характеризует зависимость температуры кипения водных растворов серной кислоты от их состава, верхняя кривая — зависимость содержания серной кислоты в парах от температуры кипения кислоты. Из диаграммы видно, что

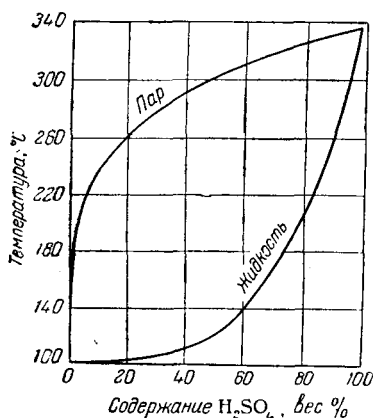


Рис. VII-16. Диаграмма кипения водных растворов серной кислоты.

содержание серной кислоты в парах всегда меньше, чем в жидкости. Давление водяных паров над смесями во много раз выше давления паров серной кислоты. Только при кипении 98%-ной серной кислоты (азеотропная смесь, температура 338°С) паровая и жидкая фазы имеют одинаковый состав и она перегоняется без изменения состава. Отсюда следует, что разбавленные растворы серной кислоты можно концентрировать простым упариванием. Процесс концентрирования серной кислоты является чисто тепловым процессом, скорость которого определяется скоростью восприятия тепла раствором серной кислоты.

Существуют установки различного типа для получения концентрированной серной кислоты из разбавленных

растворов простым упариванием их при нагревании. По способу передачи тепла их можно разделить на две основные группы. К первой группе относятся установки, в которых упариваемая кислота соприкасается непосредственно с горячими газами, ко второй группе — установки, в которых кислота нагревается через стенку аппарата.

В промышленности широко распространены наиболее простые производительные установки с непосредственным соприкосновением горячих газов и серной кислоты. Схема такой установки для упаривания серной кислоты приведена на рис. VI-17.

Природный газ (в старых установках применяли мазут) поступает в топку 1 через горелку. Сюда же вентилятором 2 подается воздух, необходимый для сжигания метана. Температуру горячих газов регулируют изменением количества воздуха, подаваемого в камеру смешения, которая расположена в торце топки. Топочные газы поступают по газопроводу во вторую по ходу кислоты камеру концентратора 3, барботируют через кислоту, нагревают ее и одно-

временно насыщаются парами воды. Затем газы переходят в камеру, первую по ходу кислоты, в которой также барботируют через кислоту, охлаждаясь и дополнительно насыщаясь парами воды. Охлажденные до 150—170° С газы по трубопроводу поступают в электрофильтр 4.

Некоторые установки оборудованы трехкамерными концентраторами либо дополнительным скруббером (полочным или с насадкой из колец), который устанавливается на участке между концентратором и электрофильтром. Через скруббер проходит свежая

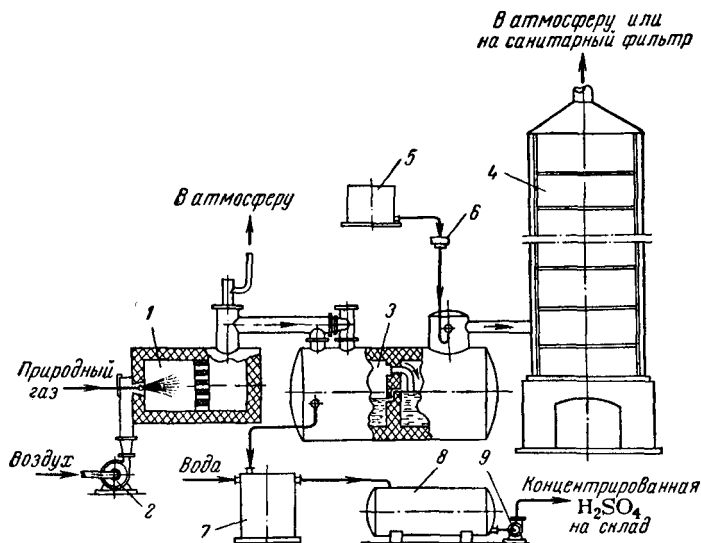


Рис. VII-17. Схема установки концентрирования серной кислоты; 1 — тонка; 2 — воздуходувка; 3 — концентратор; 4 — электрофильтр; 5 — напорный бак отработанной серной кислоты; 6 — регуляторная коробка; 7 — холодильник концентрированной H_2SO_4 ; 8 — сборник кислоты; 9 — насос.

кислота, здесь она нагревается до 100—120° С и концентрируется на 5—6%.

В электрофильтре улавливается туман 70—75%-ной серной кислоты, собирающейся на дне фильтра. Конденсат кислоты возвращается в первую камеру концентратора. Сюда же из напорного бака 5 поступает отработанная серная кислота, подлежащая упариванию. По пути кислота проходит регуляторную коробку 6. После предварительного упаривания в первой камере серная кислота через внутренний или внешний переток поступает во вторую камеру, где концентрируется до 91—95% H_2SO_4 , далее самотеком поступает в холодильник 7, а затем направляется на склад или непосредственно потребителю.

В электрофильтре 4 газы не полностью освобождаются от тумана серной кислоты, поэтому в некоторых случаях устанавливают

второй, так называемый санитарный, электрофильтр, в котором газ смачивается водой. Отработанные газы вентилятором 8 выбрасываются в атмосферу.

Ниже приведен температурный режим установки (в °С):

В топке	1000—1050
На входе	
в первую камеру	700—900
во вторую камеру	230
На выходе	130—170

Температура концентрированной серной кислоты на выходе из аппарата примерно 220° С, на выходе из холодильника 45—55° С. Напор воздуха перед топками составляет 1000—1500 мм вод. ст. Содержание туманообразной кислоты на выходе газов из первого электрофильтра достигает 0,3 г/м³ газа.

Расходные коэффициенты на 1 т безводной серной кислоты для описанной установки составляют:

Природный газ, м³	Около 60
Электроэнергия, кВт·ч	20—15
Воздух, м³	1400—1500
Охлаждающая вода, м³	Около 8

Потери серной кислоты составляют примерно 0,2—0,5%.

Перед пуском агрегата концентратор заполняют серной кислотой и нагревают до 70° С. Затем зажигают форсунку, топочные газы удаляют в атмосферу. По установлении нормального режима горения газов продукты горения направляют в концентратор. После этого подают воду в холодильник серной кислоты и постепенно повышают нагрузку на агрегат, устанавливая нормальный технологический режим. Напряжение на электрофильтре создают после розжига топки. Пуск агрегата занимает от 2 до 4 ч.

9. АППАРАТУРА ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Топка концентратора (рис. VII-18) представляет собой цилиндр из листовой стали, его диаметр 2820 мм, длина 6000 мм. Стальной кожух футеруют листовым асбестом (толщина 5 мм), затем динасовым кирпичом (толщина 65 мм) и, наконец, двумя слоями шамотного огнеупорного кирпича (толщина 345 мм).

В передней части топки имеется отверстие, закрываемое металлической коробкой, в которое при помощи вентилятора подается воздух. В центре коробки вмонтирована горелка для подачи газа. Здесь же расположено смотровое окно (с водяным охлаждением) для наблюдения за горением топлива. В топке имеется перегородка из шамотного кирпича, в которой сделаны каналы для прохода газа.

В камеру смещения по каналам, проложенным внутри кирпичной кладки вдоль топки, подается добавочный воздух, необходимый для создания нужной температуры газовой смеси. Рабочий

объем камеры горения равен $9,5 \text{ м}^3$, допускаемое тепловое напряжение до $350\,000 \text{ ккал}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$.

Концентратор (рис. VII-19) представляет собой горизонтальный сварной цилиндр диаметром 2820 мм и длиной 7230 мм , футерованный изнутри слоем асбестового картона на жидком стекле, листовым свинцом (или без него), снова слоем асбестового картона и затем андезитом. Цилиндр разделен поперечной перегородкой из андезитового камня, в которой имеются два отверстия (диаметр

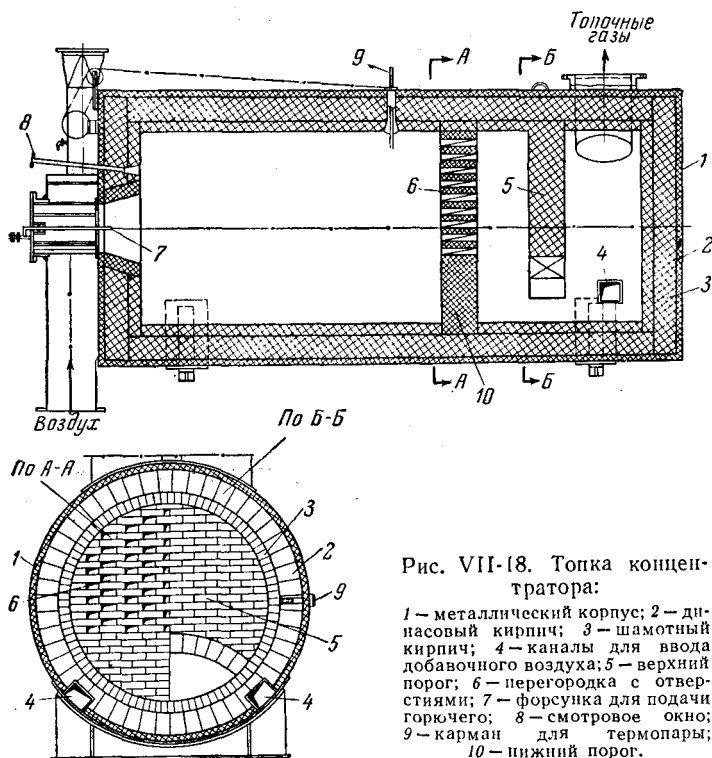


Рис. VII-18. Топка концентратора:

1 — металлический корпус; 2 — ди-
насовый кирпич; 3 — шамотный
кирпич; 4 — каналы для ввода
добавочного воздуха; 5 — верхний
порог; 6 — перегородка с отвер-
стиями; 7 — форсунка для подачи
горючего; 8 — смотровое окно;
9 — карман для термомпары;
10 — нижний порог.

каждого отверстия 400 мм) для газовых барботажных колен, выполненных из чугуна, и одно отверстие для перетока кислоты. Первая по ходу газов камера в концентраторе называется сатуратором, вторая рекуператором. В своде каждой камеры концентратора имеются два штуцера для входа и выхода газов и люк для чистки аппарата (диаметр 520 мм). Концентратор работает при повышенном давлении, поэтому для предупреждения выхода газов наружу подача и отвод кислоты производятся через гидравлические затворы.

В последние годы для концентрирования серной кислоты стали применять трехкамерные аппараты. Производительность трехкамерного концентратора объемом 15 м^3 составляет 225 т/сутки

100%-ной серной кислоты. Преимущества трехкамерного концентратора заключаются в том, что содержание туманообразной серной кислоты в газе, выходящем из аппарата, в 2—3 раза ниже, чем в случае применения двухкамерного аппарата. Как показывают

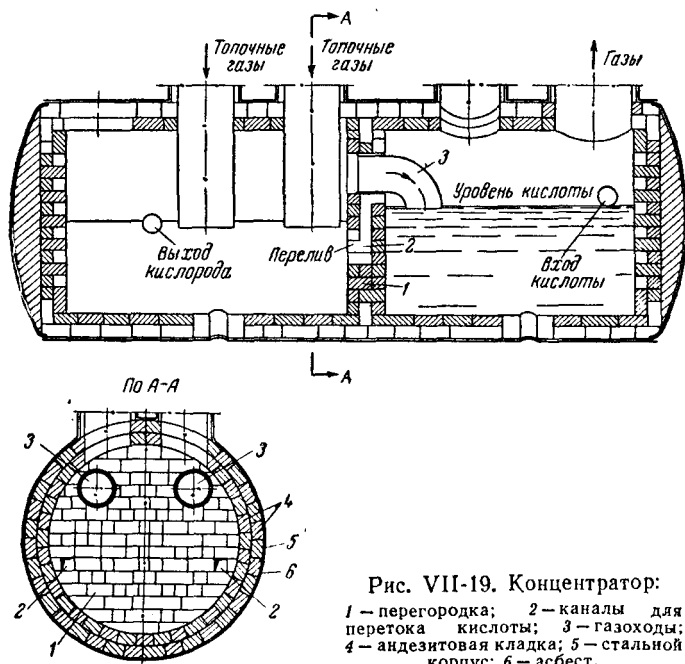


Рис. VII-19. Концентратор:

1 — перегородка; 2 — каналы для перетока кислоты; 3 — газоходы; 4 — андезитовая кладка; 5 — стальной корпус; 6 — асбест.

наблюдения, большая доля тепла топочных газов используется в первой камере, причем одновременно с испарением воды частично испаряется серная кислота.

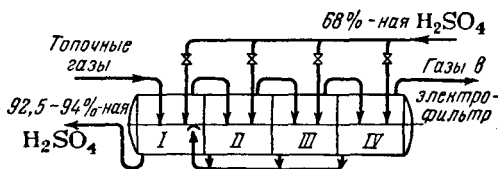


Рис. VII-20. Схема четырехкамерного концентратора серной кислоты.

Смесь паров кислоты и газов переходит во вторую камеру, где температура ниже, чем в первой, но достаточна для продолжения испарения воды. Во второй камере не происходит испарение серной кислоты, наоборот, при прохождении пузырьков газа через слой кислоты даже идет частичная конденсация газов в объеме с образованием тумана. А. Г. Амелин и др., изучавшие процесс образо-

вания тумана, нашли, что максимальное перенасыщение газов парами серной кислоты наблюдается во второй камере при 140,7° С. Авторы, исследовавшие возможность уменьшения туманообразования, предлагают концентрировать серную кислоту в трех- или четырехкамерных концентраторах, схема которых приведена на рис. VII-20, при следующих условиях:

	Камера			
	I	II	III	IV
Температура, °С				
газов на входе	800	240,7	211	201
газов на выходе	240,7	211	201	181
кислоты в камерах	232	210	200	180
Количество кислоты, поступающей в камеры, %	83,6	10,4	1,2	4,8

Кислота, прошедшая II, III и IV камеры, затем проходит камеру I.

Как указывают авторы, при таком режиме работы содержание H_2SO_4 в отходящих из концентратора газах может быть не более 2,2 г/м³.

Согласно опытным данным И. Г. Лаврентьева, Л. А. Агаса и др., показатели процесса в трехкамерном концентраторе могут быть следующими:

	Камера		
	I	II	III
Температура газа, °С			
на входе	820	255	185
на выходе	255	185	153
Концентрация H_2SO_4 , %			
на входе	80	76	68,5
на выходе	94	80	76
Температура кислоты в камерах, °С	250	163	140
Давление насыщенных паров H_2SO_4 на входе, мм рт. ст.	11,5	0,2	0,018

Общее содержание серной кислоты в газах (в виде тумана или паров), выходящих из трехкамерного концентратора, составляет примерно 12 г/м³, а на выходе из двухкамерного концентратора оно достигает 35 г/м³.

Наиболее выгодное распределение глубины барботеров по камерам (в мм):

I камера	60
II камера	100
III камера	60

10. АППАРАТЫ ДЛЯ УЛАВЛИВАНИЯ ТУМАНА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Электрофильтр (рис. VII-21) представляет собой башню квадратного сечения, выполненную из андезитовых камней, размером 5000 × 5000 мм (высота 10 500 мм). Газ поступает под колосниковую решетку и, проходя кварцевую насадку высотой 1300 мм, равномерным потоком распределяется по всему сечению башни.

В верхней (большей) части башни находятся осадительные и коронирующие электроды. В качестве осадительных электродов

служат графитовые или ферросилидовые трубы, собранные в пучок, который располагается строго вертикально и закрепляется верхним концом в опорной раме. Электрофильтр имеет 64 и более осадительных электрода. Коронирующим электродом является обычно провод из ферросилида, проходящий внутри каждого осадительного электрода. На нижних концах коронирующих электродов подвешивают грузы, расстояние между концами электродов строго фиксируется при сцеплении грузов между собой. Газы проходят внутри труб — осадительных электродов, на стенках которых оседают капельки серной кислоты.

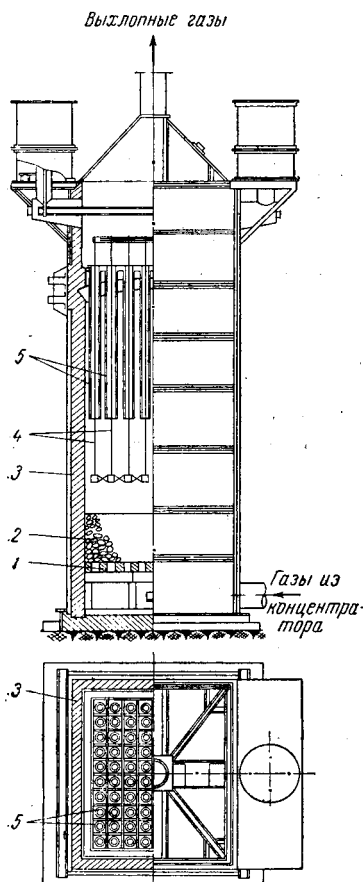


Рис. VII-21. Электрофильтр:

1 — колошниковая решетка; 2 — кварц; 3 — андезитовая кладка; 4 — коронирующие электроды; 5 — осадительные электроды.

И. П. Мухленов, К. К. Кильштедт и др. изучали процесс улавливания тумана серной кислоты путем пропускания газов через тарелку со вспененной жидкостью — серной кислотой, начальная концентрация которой составляла 70%. Скорость газа в аппарате поддерживалась около 3,5 м/сек, в прорезях тарелки до 15 м/сек. Во избежание конденсации паров воды при соприкосновении газов с 70%-ной серной кислотой ее подогревали до 100—130°С. В этих условиях степень улавливания тумана достигала 85% (рис. VII-22).

Интересные результаты получили Н. С. Торочешников и др., применявшие твердые адсорбенты для улавливания тумана серной кислоты и окислов азота из отходящих газов башенной сернокислотной системы. В погложительных колоннах применялась насадка в виде битого кварца, кускового известняка, шлака из вагранок и медной окисленной руды.

Лучшие результаты были получены при использовании шлака. Ниже приведены данные об изменении степени улавливания кислоты в зависимости от высоты слоя насадки и размера кусков шлака:

Высота слоя насадки, см	14	14	14	28	56
Примерный размер кусков шлака, мм	3	5	7	5	7
Степень улавливания тумана, %	77,5	49	31	92,5	96,7

При таком способе очистки отходящих газов промышленных установок рекомендуемая линейная скорость газа должна быть около 0,2 м/сек в пересчете на свободное пространство насадки.

Амелин А. Г. и др. с успехом применяли для улавливания тумана серной кислоты фильтры с насадкой из стекловолокна. Так, на промышленном фильтре диаметром 5520 мм и высотой 3000 мм с одним слоем стекловолокна при нагрузке по газу 18 тыс. м³/ч и первоначальным содержанием тумана 45,9 г/м³ была достигнута степень очистки 99,7%, т. е. содержание тумана снизилось до 0,12 г/м³. Сопротивление фильтра было в пределах 160—390 мм рт. ст. Дисперсность тумана на входе в фильтр составляла 0,32 мк, на выходе 0,19 мк. Следует отметить, что дисперсность тумана на выходе из обычного электрофильтра равна 0,12—0,13 мк, следовательно, если после фильтра из стекловолокна поставить электрофильтр, то таким путем можно практически

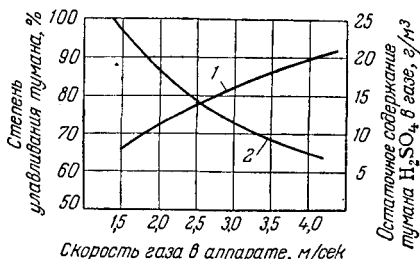


Рис. VII-22. Эффективность улавливания туманообразной H_2SO_4 в аппаратах пенного типа при 100—130°С: 1 — степень улавливания тумана; 2 — остаточное содержание тумана в газе.

полностью освободить выхлопные газы от вредных примесей. Однако расход энергии на преодоление сопротивления фильтра с насадкой из стекловолокна больше, чем в электрофильтре, но значительно снижаются капитальные затраты и упрощается эксплуатация.

Холодильник концентрированной H_2SO_4 представляет собой четырехугольный стальной ящик (размером 1800 × 2900 × 2550 мм), футерованный кислотоупорным кирпичом. Внутри ящика расположены свинцовые змеевики, по которым протекает охлаждающая вода, а между змеевиками — серная кислота. Поверхность теплообмена в таком холодильнике равна ~50 м² при диаметре труб 60 мм. Были попытки заменить свинец при изготовлении холодильника чугуном, однако удачного решения пока не найдено.

11. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ В ТРУБАХ ВЕНТУРИ

По предложению М. Я. Полякова, В. В. Мусатова и др. был разработан способ концентрирования отработанной серной кислоты в трубах Вентури (рис. VII-23).

Отработанная серная кислота через напорный бак 7 и дозатор 6 при 150°С поступает в туманоуловитель 4, представляющий собой трубу Вентури. Здесь кислота встречается с газами, идущими из основного концентратора 2, температура газов в зоне соприкосновения их с кислотой около 180—200°С. Частицы тумана серной кислоты, содержащейся в газах, в момент смешения с каплеобразной

кислотой, которая имеет более низкую температуру, коагулируют в циклоне-сепараторе 5 и отделяются от газов. Газы, содержащие еще некоторое количество тумана серной кислоты, поступают в электрофильтр (на схеме не показан) и удаляются в атмосферу. Отделившаяся в циклоне 5 серная кислота самотеком направляется во вторую трубу Вентури 2, являющуюся собственно концентратором.

Топочные газы из топки 1 входят при 800—900° С в концентратор 2 с большой скоростью (скорость в горловине трубы в рабочих

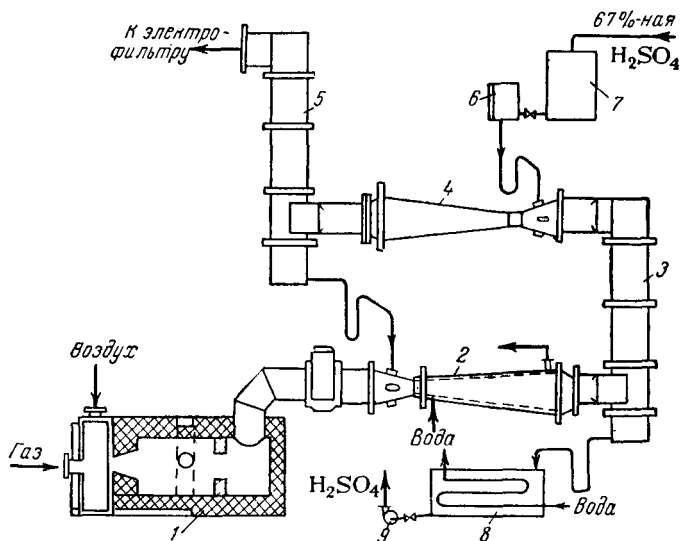


Рис. VII-23. Схема процесса капельного концентрирования серной кислоты в трубках Вентури:

1 — топка; 2 — трубка-концентратор; 3, 5 — циклоны-брызгоуловители; 4 — трубка-туманоуловитель; 6 — дозатор; 7 — напорный бак; 8 — холодильник кислоты; 9 — насос.

условиях достигает 160 м/сек) и распыляют серную кислоту. Образующиеся капли размером от 75 до 700 мк нагреваются при прохождении через диффузор трубы до 200—250° С. Вода, содержащаяся в каплях, испаряется, и концентрация серной кислоты повышается до 91—96%. Газовая смесь и каплеобразная серная кислота поступают в циклон-сепаратор 3, где жидкость (91—96%-ная серная кислота) отделяется от газов, затем стекает в водяной холодильник 8 и при температуре 100—110° С поступает на промежуточный склад. Газы и пары при 180—200° С проходят туманоуловитель — трубу Вентури 4 и идут далее, как было описано выше. Труба Вентури 2 имеет водяную рубашку для охлаждения стенок, туманоуловитель 4 работает без охлаждения.

Приведенная установка отличается высокой производительностью. Так, установка с трубой Вентури длиной 2500 мм и диа-

метром 300 × 650 мм работает со следующими техническими показателями:

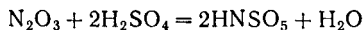
Производительность по серной кислоте, т/сутки	350—450
Концентрация кислоты, %	
отработанной	68—70
серной (готового продукта)	91—93
Содержание тумана, г/м ³	
после концентратора	2—5
» второго циклона	0,6—0,8
» электрофильтра	0,3
Потери серной кислоты, %	0,2—0,3
Степень улавливания тумана, %	
при скорости газа 100 м/сек	65
при скорости газа 160 м/сек	92
Сопrotивление системы, мм вод. ст.	
общее	1700—2050
в том числе концентратора	880—950
Расходные коэффициенты на 1 т Н ₂ SO ₄	
газа, м ³	32
воды, м ³	2
электроэнергии, кВт·ч	16,5

Установки такого типа выгодно отличаются от концентраторов барабанной формы тем, что содержание туманообразной кислоты на входе в электрофильтр после трубы Вентури составляет 0,6—0,8 г/м³ вместо 20—35 г/м³ (после барабанных концентраторов). При дальнейшем усовершенствовании трубы-туманоуловителя необходимость в электроfiltре может отпасть, что значительно упростит и удешевит установку. Кроме того, трубы Вентури отличаются небольшими габаритами и быстро охлаждаются, поэтому уже через 2 ч после остановки их можно ремонтировать. Пуск установки и наладка режима занимает всего 0,5—1 ч. Управление агрегатом легко поддается автоматизации.

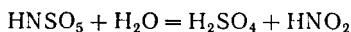
12. СОВМЕСТНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ СЕРНОЙ И АЗОТНОЙ КИСЛОТ ПО МЕТОДУ КАШКАРОВА — МАТИНЬОНА

На рис. VII-24 приведена принципиальная схема совместного производства серной и азотной кислот по методу П. Кашкарова и К. Матиньона.

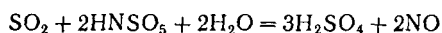
Если нитрозные газы, содержащие NO и NO₂, промывать серной кислотой концентрацией не ниже 75%, то окислы поглощаются с образованием нитрозилсерной кислоты



которая при нагревании или добавлении воды распадается по реакции



до азотистой и серной кислот. В присутствии H₂O нитрозилсерная кислота взаимодействует с двуокисью серы с образованием серной кислоты и выделением NO:



Следовательно, если газовую смесь, содержащую O_2 , NO , NO_2 и SO_2 , обработать серной кислотой в присутствии воды, то наряду с регенерацией серной кислоты происходит частичное окисление NO до NO_2 , образование азотной, азотистой и нитрозилсерной кислот. В состав отходящих газов входят азот, кислород и небольшое количество не вступивших в реакцию NO , NO_2 и SO_2 . Полученная нитроза при обработке паром может быть разделена на 76—77%-ную кислоту и газообразную фракцию, содержащую пары

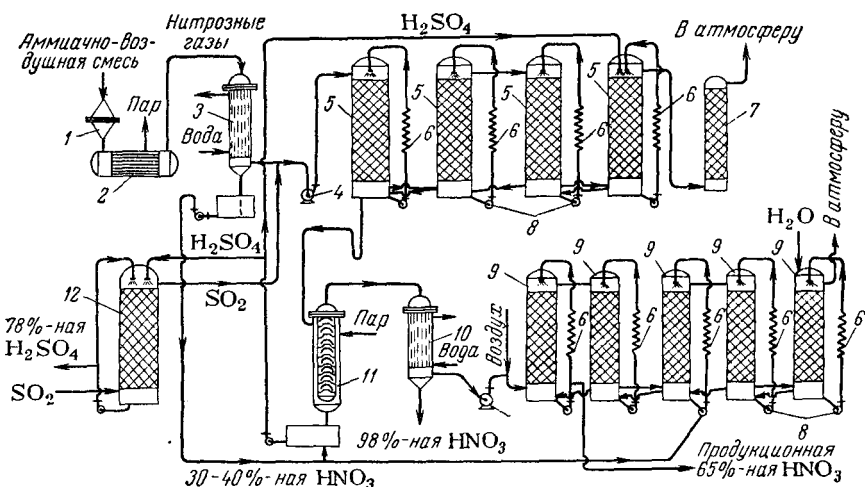


Рис. VII-24. Схема совместного производства серной и азотной кислот по Кашкарову — Матиньону:

1 — конвертор аммиака; 2 — котел-утилизатор; 3 — газовый холодильник; 4 — газодувка; 5 — сернокислотные абсорбционные башни; 6 — кислотные холодильники; 7 — фильтр; 8 — насосы; 9 — азотнокислотные абсорбционные башни; 10 — холодильник-конденсатор; 11 — денитрационная башня; 12 — башня Гловера.

HNO_3 , NO_2 и NO . Последняя представляет собой 100%-ные нитрозные газы, легко перерабатываемые в 65—98%-ную азотную кислоту.

Примерная схема технологического процесса может быть представлена в следующем виде.

Нитрозные газы, выходящие из контактного аппарата 1, охлаждаются в котле-утилизаторе 2 (образующийся пар используется далее при денитрации кислой смеси), затем в холодильнике 3. При этом отделяется примерно 30—40%-ная азотная кислота, а газы, частично окисленные до NO_2 , смешиваются с сернистым газом.

Сернистый газ после обжиговых печей проходит башню Гловера 12, где взаимодействует с денитрированной серной кислотой, концентрация которой увеличивается до 78%. Выделенные из кислоты остатки окислов азота и охлажденный сернистый газ далее смешиваются с нитрозными газами и с помощью газодувки 4 по-

даются в башни 5 сернокислотной абсорбции, орошаемые денитрированной серной кислотой. В башнях происходит образование H_2SO_4 , окисление NO до NO_2 , получение HNO_3 и взаимодействие N_2O_3 с H_2SO_4 до нитрозилсерной кислоты. В результате этого сложного процесса из нитрозных и сернистых газов в жидкую фазу переходят как окислы азота, так и SO_2 . Отходящие газы состоят из азота, кислорода и небольших количеств окислов азота и SO_2 . После очистки в фильтре 7 они выбрасываются в атмосферу.

Серная кислота, полученная в башнях 5 и содержащая нитрозилсерную кислоту и частично растворенные окислы азота, подвергается денитрации в колонне 11 при нагревании паром. В парогазовую фазу переходят окислы азота и азотная кислота, серная кислота частично возвращается в систему абсорбции 5 для поглощения SO_2 и N_2O_3 , частично отводится в башню Гловера 12, где концентрируется до 78% H_2SO_4 , окончательно освобождается от окислов азота и поступает на склад в качестве товарного продукта.

Паро-газовая фракция после денитратора 11 охлаждается водой в аппарате 10, где конденсируется 98%-ная азотная кислота. Оставшиеся газы представляют собой чистые окислы азота и могут быть легко переработаны в разбавленную или в концентрированную азотную кислоту. В первом случае (показано на схеме) к окислам азота добавляют соответствующее количество воздуха и в аппаратах 9 из смеси выделяют кислоту концентрацией до 65% HNO_3 .

Для получения 98%-ной кислоты нитрозные газы окисляют кислородом, конденсируют при -10°C и в жидком виде обрабатывают кислородом под давлением 50 ат.

Соотношение количеств серной и азотной кислот, получаемых этим методом, зависит от концентрации HNO_3 и H_2SO_4 . Если концентрация серной кислоты составляет 78—80%, а азотной кислоты — 64—66%, их соотношение равно 2. Если концентрация серной кислоты та же, а концентрация азотной кислоты 96—98%, соотношение будет $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 = 3,5$.

Согласно практическим данным, установки, работающие по этому методу, имеют следующие технические показатели:

Производительность башенной системы, кг H_2SO_4 /сутки с 1 м ³ башен	До 75
Удельный абсорбционный объем колонны, м ³ /т HNO_3 в сутки	5—6
Выход, %	
по абсорбции SO_2	Около 100
» абсорбции окислов азота	93
Расход HNO_3 на 1 т H_2SO_4 , кг	Около 16
Расход охлаждающей воды, м ³	
на 1 т H_2SO_4	115
» 1 т HNO_3	125
Расход электроэнергии, кВт · ч	
на 1 т H_2SO_4	39
» 1 т HNO_3	35

На рис. VII-25 показана схема совместного получения азотной и серной кислот по методу, предложенному нами совместно с А. Н. Цейтлиным, А. Я. Крайней и др.

Нитрозные газы, полученные после сжигания аммиака, при температуре 800°C проходят сначала концентратор 9, где их тепло используется для частичного упаривания серной кислоты до получения 90%-ной H_2SO_4 . Затем они охлаждаются водой в холодильнике 10. Здесь выделяется большая часть реакционной воды в виде раствора азотной кислоты. Охлажденные и частично обезвоженные

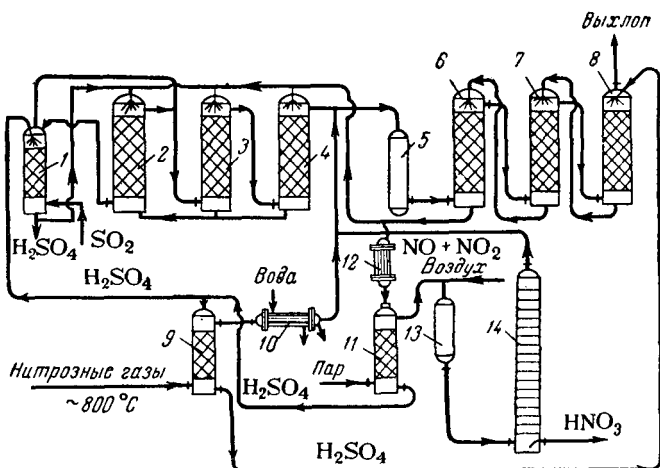


Рис. VII-25. Схема совместного получения серной и азотной кислот по методу В. И. Атрошенко, А. Н. Цейтлина и А. Я. Крайней:

1 — денистратор сернистым газом; 2, 3, 4 — производственные башни серной кислоты; 5, 13 — окислители NO; 6, 7, 8 — поглотительные башни (нитрозы); 9 — концентратор серной кислоты; 10 — холодильник-конденсатор; 11 — денистратор острого пара; 12 — подогреватель нитрозов; 14 — абсорбционная башня.

нитрозные газы смешиваются далее с «богатыми» отходящими газами после абсорбционной колонны 14 и газами, выходящими из башен 2, 3 и 4, — производственной части сернокислотной системы.

В пустотелом сосуде 5 кислород, присутствующий в газовой смеси, окисляет окись азота до соотношения $\text{NO}:\text{NO}_2 = 1$. В башнях 6, 7 и 8 смесь окислов азота поглощается серной кислотой с образованием нитрозы, а инертные газы выбрасываются в атмосферу. Часть нитрозы отводится в продуцирующие башни 2, 3 и 4, а другая часть после подогрева в нагревателе 12 подвергается денистрации острым паром в башне 11. Серная кислота, выходящая из денистратора, также разделяется на два потока — один упаривается в башне 9 за счет тепла нитрозных газов и затем подается на орошение в последнюю из поглотительных башен 8, второй поток кислоты поступает в денистратор 1, работающий на горячем сернистом газе, и идет на орошение продуцирующих башен 2, 3 и 4.

Газы, выходящие из денитратора 11, представляют собой смесь окислов азота в виде N_2O_3 и примерно 5% воды. Они подвергаются окислению кислородом воздуха в пустотелом сосуде 13 и в колонне 14 перерабатываются в 60—65%-ную азотную кислоту.

Степень денитрации кислоты в аппарате 11 составляет только 90% от равновесной, поэтому расход острого пара невысок и разбавление незначительное. Процесс проходит интенсивно, баланс воды удовлетворительный.

Степень кислотной абсорбции в колонне 14 не превышает 80%, следовательно, процесс проводится главным образом с концентрированными нитрозными газами, почему удельный объем системы не превышает 1 м³/т HNO_3 в сутки. Если окислы азота, полученные в денитраторе 11, перевести в жидкое состояние и обработать кислородом под давлением, вместо 60—65%-ной можно получить 96—98%-ную азотную кислоту.

ЛИТЕРАТУРА

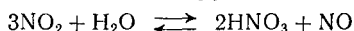
- Cigna R., Cave S. D., Diona A. R., Mariani E., Влияние нитратов щелочных и щелочноземельных металлов на паро-жидкостное равновесие системы вода — азотная кислота, *Chimica e ind.*, 46, № 1, 36 (1964).
- Амелин А. Г. и др., Стекловолоконные фильтры для улавливания тумана серной кислоты, *Журн. хим. пром.*, № 3, 36 (1965).
- Баранов А. В., Концентрация слабой HNO_3 в присутствии $Mg(NO_3)_2$ и других солей, *Труды Сиб. технологического института*, № 36, 1966, стр. 50.
- Жебровский С. П., Электрофильтры, Госэнергоиздат, 1950.
- Шнеерсон Б. Л., Электрическая очистка газов, *Металлургиздат*, 1950.
- Англ. пат. 724229 16/II 1955 г.
- Шнеерсон А. Л. и др., Равновесие жидкость — пар систем $HNO_3-H_2O-Mg(NO_3)_2$; $HNO_3-H_2O-Ca(NO_3)_2$; $HNO_3-H_2O-Mg(NO_3)_2-Ca(NO_3)_2$, *Журн. физ. хим.*, 39, № 6, 1403 (1965).

ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ НЕПОСРЕДСТВЕННО ИЗ ОКИСЛОВ АЗОТА

1. ОБЩИЕ УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ОКИСЛОВ АЗОТА

Как было показано выше, получение азотной кислоты, содержащей более 65% HNO_3 , из нитрозных газов обычной малой концентрации очень затруднительно.

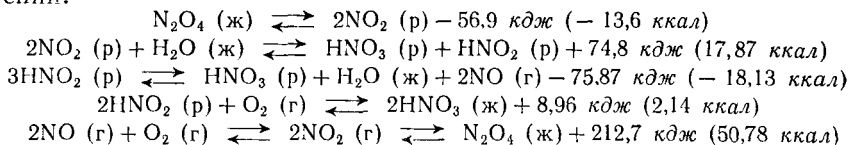
Достаточно незначительного количества окиси азота в нитрозных газах, чтобы в соответствии с уравнением равновесия реакции



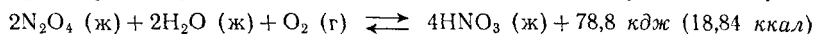
практически прекратилось поглощение двуокиси азота и, следовательно, образование азотной кислоты. Окись азота всегда содержится как в газовой, так и в жидкой фазе (в смеси N_2O_3 , H_2O , HNO_3) вследствие разложения азотистой кислоты, образующейся при поглощении окислов азота. Главным препятствием для получения концентрированной азотной кислоты (выше 65% HNO_3) является малая скорость окисления окиси азота низкой концентрации.

Способы преодоления этих трудностей при получении концентрированной азотной кислоты непосредственно из окислов азота заключаются в применении высококонцентрированной жидкой четырехокиси азота, создании высокого давления кислорода при взаимодействии окислов азота с водой и проведении этого процесса при повышенной температуре.

Механизм образования концентрированной азотной кислоты методом прямого синтеза можно представить в виде следующих уравнений:



Суммарную реакцию можно изобразить следующим образом:



Технологический режим процесса получения концентрированной азотной кислоты должен быть выбран таким образом, чтобы достигались высокая степень превращения компонентов реакции и большая скорость реакции. Поскольку присутствие небольшого ко-

количества окиси азота сильно тормозит скорость образования азотной кислоты, следует прежде всего максимально ускорить процесс окисления NO. Это вызывает необходимость создания высокого парциального давления кислорода и проведения процесса под давлением до 40 ат. Одновременно с применением высокого давления для синтеза концентрированной кислоты требуется повышение температуры, так как при низких температурах общая скорость процесса определяется скоростью реакции разложения или окисления азотистой кислоты. С повышением температуры увеличивается степень превращения четырехокси азота в NO₂ и возрастает скорость гидролиза двуокси азота водой. Кроме того, для смещения равновесия и повышения скорости реакции необходим значительный избыток четырехокси азота по сравнению с теоретическим количеством. В этих условиях возможно образование 98—99%-ной азотной кислоты с относительно большой скоростью.

Общая схема производства азотной кислоты путем взаимодействия жидкой четырехокси азота с водой включает операции, изменяющиеся в зависимости от того, какие нитрозные газы применяются для получения жидкой четырехокси азота: газы, полученные окислением аммиака воздухом (или кислородом); газы, образовавшиеся при инверсии азотистокислых солей, или полученные при денитрации нитрозы.

В случае применения нитрозных газов, образовавшихся при окислении аммиака воздухом, непосредственное получение концентрированной азотной кислоты состоит из следующих стадий:

1. Охлаждение нитрозных газов и отделение избытка воды.
2. Окисление окиси азота до двуокси.
3. Поглощение двуокси азота концентрированной азотной кислотой.
4. Разложение полученного раствора и выделение из него чистой двуокси азота; на этой же стадии производится отбелка полученной концентрированной азотной кислоты от окислов азота.
5. Конденсация четырехокси азота.
6. Переработка смеси четырехокси азота и разбавленной азотной кислоты под давлением в присутствии кислорода.

Первая стадия — охлаждение нитрозных газов — проводится обычно вначале в скоростном холодильнике, затем в обычном холодильнике-конденсаторе. Этот метод охлаждения связан с необходимостью отвода из нитрозных газов части ненужной для процесса реакционной воды.

При использовании нитрозных газов инверсионных установок для получения концентрированной азотной кислоты необходимо, наоборот, вводить воду извне.

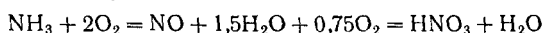
В случае применения концентрированных окислов азота меняется последовательность проведения операций процесса получения концентрированной азотной кислоты. При этом процесс производства концентрированной азотной кислоты будет состоять из следующих стадий:

1. Охлаждение нитрозных газов и отделение избытка воды.
2. Окисление окиси азота, полимеризация двуокиси азота и конденсация четырехокси азота.
3. Поглощение остатков окислов азота концентрированной азотной кислотой.
4. Переработка под давлением смеси жидкой четырехокси азота, конденсата и продуктов поглощения окислов азота в концентрированную азотную кислоту.
5. Отбелка полученной азотной кислоты и конденсация отогнанных окислов азота.

2. ВЫДЕЛЕНИЕ ИЗ НИТРОЗНЫХ ГАЗОВ ИЗБЫТОЧНОЙ ВОДЫ

В нитрозных газах, полученных контактным окислением аммиака, содержится большое количество паров воды.

В соответствии с реакциями



для получения 100%-ной азотной кислоты требуется примерно $\frac{1}{3}$ реакционной воды, остальные же $\frac{2}{3}$ воды следует удалить из нитрозных газов.

Одновременно с конденсацией водяных паров происходит образование двуокиси азота и ее поглощение; следовательно, чтобы уменьшить потери азотной кислоты с выводимым конденсатом, необходимо возможно быстрее отделить избыток воды. Это легко выполнимо, если окисление аммиака проводится при атмосферном давлении. В этом случае конденсат может содержать 2—3% кислоты. При давлении 7 ат конденсат содержит уже не менее 30% HNO_3 и парциальное давление окислов азота в нитрозных газах снижается на 15—20%, что затрудняет процесс дальнейшего получения концентрированных окислов азота.

Для удаления из горячих нитрозных газов $\frac{1}{3}$ реакционной воды и водяных паров, вносимых в систему воздухом, устанавливают скоростные холодильники, рассчитанные на интенсивное охлаждение смеси до температуры, соответствующей давлению насыщенных паров $\frac{1}{3}$ воды, оставляемой в газах. В этом случае количество образующихся NO_2 и HNO_3 будет значительно меньше, чем в обычных холодильниках.

Интенсивное охлаждение достигается созданием развитой поверхности охлаждения при малом окислительном объеме, созданием высоких скоростей газового потока и большой разности температур газа и охлаждающей воды. При охлаждении газа от 150—190 до 28° С и нагревании охлаждающей воды от 23 до 27° С в холодильнике с трубками диаметром 13 × 17 мм зависимость между концентрацией кислоты, образующейся при охлаждении газа, содержащего 8,12% NO и 1,9% O_2 , и временем пребывания газа в трубках скоростного холодильника выражается уравнением

$$C = 8,9\tau + 0,4$$

где C — концентрация кислоты в конденсате, вес. %;

τ — время пребывания газа в скоростном холодильнике, сек.

По нашим с А. Р. Ястребенецким данным, тепловая нагрузка в этих условиях составляет $5700 \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. В течение около 0,2 сек 60% паров воды выделяется в виде конденсата, содержащего 2% HNO_3 , давление газа при этом снижается примерно на 70 мм вод. ст.

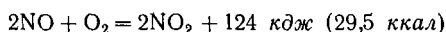
Зависимость концентрации азотной кислоты в конденсате от времени пребывания газа в холодильнике в аналогичных условиях, но при охлаждении газа, содержащего 7,6—15,5% окиси азота, 69—85% паров воды и 8—13% кислорода, выражается уравнением:

$$C = -7,88\tau + 242,2\tau^2$$

Конденсат, образующийся в скоростных холодильниках, может быть использован в производстве разбавленной азотной кислоты. Конденсат, полученный при последующем охлаждении нитрозных газов в холодильнике-конденсаторе, содержит 15—25% HNO_3 и поступает на производство концентрированной азотной кислоты.

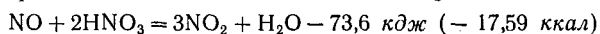
3. ОКИСЛЕНИЕ ОКИСИ АЗОТА АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

Особенностью реакции гомогенного окисления окиси азота кислородом



является уменьшение скорости окисления при повышении температуры и снижении концентрации окиси азота. Время, необходимое для окисления 50, 90, 95 и 98% окиси азота, содержащейся в нитрозных газах, полученных контактным окислением аммиака, увеличивается в соотношении примерно 1 : 20 : 120 : 230.

Окисление окиси азота, полученной при окислении аммиака воздухом, проводят в нескольких башнях, орошаемых азотной кислотой такой концентрации, при которой не происходит активного поглощения окислов азота. Циркулирующая в башнях кислота отводит тепло окисления NO , что способствует ускорению реакций образования высших окислов азота. Однако полного окисления NO кислородом воздуха трудно достигнуть вследствие резкого уменьшения скорости реакции по мере понижения концентрации окиси азота. Степень конденсации окислов азота, или степень их растворения в концентрированной азотной кислоте, зависит от степени окисления NO . Поэтому оставшуюся после прохождения окислительных башен окись азота превращают в NO_2 при взаимодействии с концентрированной азотной кислотой по реакции



При этом азотная кислота разбавляется, а нитрозные газы обогащаются двуокисью азота. Из приведенных на стр. 124 данных о равновесии этой реакции следует, что она протекает в сторону

образования NO_2 вплоть до снижения концентрации азотной кислоты до 68% HNO_3 , а при повышенных температурах — до еще более низкой концентрации. Это следует из уравнения равновесия

$$k = \frac{p_{\text{NO}}}{p_{\text{NO}_2}^3}$$

в котором частные константы имеют постоянное значение в области концентраций азотной кислоты от 68 до 100%. Равновесная концентрация окиси азота над кислотой, содержащей от 68 до 100% HNO_3 , очень мала, для двуокиси азота она очень велика. При использовании концентрированной азотной кислоты можно довольно легко достигнуть окисления окиси азота на 98—99%.

Гетерогенное окисление окиси азота концентрированной азотной кислотой связано с растворением NO в азотной кислоте, взаимодействием с нею окиси азота, а также с образованием азотистой кислоты, ее разложением на NO_2 и H_2O и десорбцией двуокиси азота при понижении концентрации азотной кислоты и повышении температуры.

По нашим с Е. Г. Седашевой данным, стадией, определяющей скорость процесса гетерогенного окисления окиси азота, является взаимодействие NO с HNO_3 . Скорость реакции выражается уравнением

$$-\frac{dp_{\text{NO}}}{d\tau} = kp_{\text{NO}}$$

Время, необходимое для доокисления NO концентрированной азотной кислотой, можно определить по уравнению

$$\tau = \frac{\rho}{k} \ln \frac{p^0}{p^\tau}$$

где ρ — гидравлический радиус насадки, равный отношению свободного объема насадки к ее поверхности, см;

p^0 и p^τ — парциальное давление NO в исходном и конечном газе, ат;

τ — время окисления, сек;

k — константа скорости реакции, см/сек.

Значение константы скорости k в зависимости от концентрации азотной кислоты и температуры приведено на рис. VIII-1. В пределах изменения концентрации HNO_3 от 98 до 70% при линейной скорости газа в свободном сечении 0,2 м/сек значения k можно определить по уравнениям:

$$\text{при } 15^\circ \text{C } k = 1,43 - 0,033(100 - z)$$

$$\text{при } 25^\circ \text{C } k = 1,76 - 0,0407(100 - z)$$

$$\text{при } 35^\circ \text{C } k = 2,03 - 0,0467(100 - z)$$

где z — средняя концентрация азотной кислоты, вес. %.

Скорость реакции и степень смещения равновесия реакции окисления NO вправо увеличиваются с повышением температуры. Скорость окисления NO возрастает с повышением концентрации азот-

ной кислоты. О скорости окисления NO парами HNO₃ опубликованы данные, свидетельствующие о том, что по мере накопления продуктов реакции скорость окисления постепенно повышается. Это объясняется автокаталитическим действием NO₂ и H₂O.

Скорость реакции гомогенного окисления NO парами азотной кислоты выражается уравнением

$$\frac{dC_{\text{NO}_2}}{d\tau} = kC_{\text{NO}}C_{\text{HNO}_3}C_{\text{NO}_2}$$

Если рассчитать значение константы скорости реакции по уравнению первого порядка, то при 25° С и $C_{\text{HNO}_3} = 3,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л значение k равно $1,22 \cdot 10^{-3}$. Сравнивая константы скорости окисления NO растворами азотной кислоты и парами азотной кислоты, можно прийти к следующему выводу. Скорость гетерогенного окисления окиси азота концентрированной азотной кислотой больше скорости гомогенного окисления ее парами в 100—1000 раз, в зависимости от концентрации окиси азота и кислоты.

В табл. 44 представлен равновесный состав газа над кислотой, содержащей от 68 до 98% HNO₃ при 25° С и различных давлениях, подсчитанный по уравнению (IV, 5).

Указанная в таблице наибольшая степень окисления газа (99,1%) при атмосферном давлении относится к нитрозному газу, поступающему на окисление с содержанием окислов азота 5,44%. При давлении 7 ат окислить окись азота более чем на 94,8% невозможно даже при действии концентрированной азотной кислоты.

Процесс окисления окиси азота проводят в небольшой башне с кольцевой насадкой. Газ соприкасается в башне с орошающей 98%-ной азотной кислотой, которая в ходе реакции разбавляется до 70—75% HNO₃.

Таблица 44. Равновесный состав газа над 68—98%-ной HNO₃ при 25° С

Давление, атм	Состав газа, объемн. %			Степень окисления NO, %	Давление, атм	Состав газа, объемн. %			Степень окисления NO, %
	NO ₂	N ₂ O ₄	NO			NO ₂	N ₂ O ₄	NO	
1	3,58	0,908	0,046	99,1	5	2,03	1,46	0,209	96,1
2	2,90	1,195	0,097	98,3	6	1,88	1,50	0,237	95,5
3	2,49	1,31	0,14	97,4	7	1,75	1,52	0,263	94,8
4	2,22	1,40	0,176	96,6	8	1,64	1,54	0,284	94,3

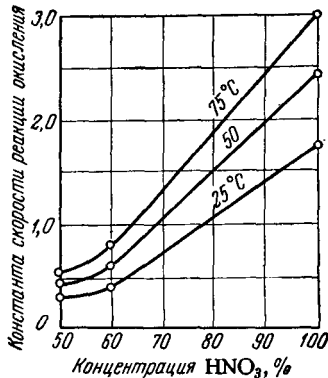
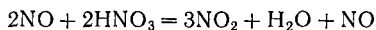


Рис. VIII-1. Зависимость константы скорости реакции окисления окиси азота азотной кислотой от концентрации кислоты и температуры (концентрация окиси азота 10%).

По данным Л. И. Кузнецова-Фетисова, можно применять и более разбавленную азотную кислоту. Так, на одной из установок окисление NO производилось 53 %-ной азотной кислотой при 100° С, отходящая кислота при этом содержала 47% HNO₃.

Однако такая кислота окисляла только половину окиси азота по реакции



При последующем растворении окислов азота в концентрированной азотной кислоте оставшаяся в газе окись азота будет восстанавливать азотную кислоту, снижая ее концентрацию. Это вызовет снижение скорости реакции, поэтому предварительное окисление окиси азота должно быть проведено возможно более полно.

В случае применения окислов азота повышенной концентрации или проведения процесса окисления окиси азота под давлением можно достаточно полно окислить окись азота кислородом воздуха, без применения концентрированной азотной кислоты.

Продолжительность процесса гетерогенного окисления окиси азота исчисляется секундами, однако на его осуществление расходуется часть концентрированной азотной кислоты. Несмотря на некоторое снижение скорости окисления NO концентрированной азотной кислотой с уменьшением температуры, целесообразно вести процесс именно при пониженной температуре газа, так как при этом уменьшается количество паров HNO₃, уносимых нитрозными газами.

Вследствие этого снижается удельный расход азотной кислоты на проведение процесса (с 490 кг при 45° С до 310 кг при 25° С на 1 т продукции).

Оптимальное соотношение доли NO, окисленной кислородом, и доли NO, окисленной азотной кислотой, зависит от концентрации окислов азота, температуры и давления. При атмосферном давлении в обычных условиях степень окисления NO кислородом достигает 92—94 %, при давлении 4 ат она возрастает до 94—96 %.

Остальное количество окиси азота окисляют азотной кислотой.

4. УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКИХ ОКИСЛОВ АЗОТА

В промышленной практике применяются нитрозные газы различного состава. При окислении аммиака кислородом воздуха концентрация окислов азота в нитрозных газах не может превысить 11 %, при окислении аммиака кислородом в присутствии водяного пара концентрация окислов после отделения паров воды достигает 60—70 %.

Примерный состав газов при окислении аммиака паро-кислородной смесью приведен в табл. 45.

В зависимости от концентрации окислов азота выбирается метод их выделения, одним из которых является конденсация окислов азота — обычный процесс сжижения, основанный на изменении давления насыщенного пара в зависимости от температуры. Сведе-

Таблица 45. Состав газа (в %) при паро-кислородном окислении аммиака

Компоненты газовой смеси	Перед катализатором	После катализатора	После скоростного холодильника	После охлаждения и окисления газа
NH ₃	14,2	—	—	—
O ₂	28,4	10,4	30,2	22,5
NO	—	13,4	38,5	10,8
NO ₂	—	—	—	48,0
N ₂	3,0	3,0	8,9	16,7
H ₂ O	54,4	73,2	22,4	2,0

ния об условиях конденсации окислов азота были приведены на стр. 107.

Определим по данным П. И. Пронина степень конденсации окислов азота, исходя из 100 *моль* газовой смеси. Допустим, что содержание двуокиси азота в исходном газе составляет 10 *моль*, содержание остальных (инертных) газов 90 *моль*. В состоянии равновесия при температуре конденсации газ будет содержать *a* *моль* NO₂ и *b* *моль* N₂O₄.

Если четырехокись азота пересчитать в двуокись азота, общее содержание окислов азота в газе составит $(a + 2b)$ *моль* NO₂. Тогда степень конденсации (в %) можно определить по уравнению:

$$\eta = \frac{10 - (a + 2b)}{10} \cdot 100$$

Если общее давление газовой смеси обозначить через *P*, давление паров двуокиси азота через *p*_{NO₂} и четырехокиси азота через *p*_{N₂O₄}, то парциальное давление инертных газов будет равно:

$$p_{\text{ин}} = P - (p_{\text{NO}_2} + p_{\text{N}_2\text{O}_4})$$

Поскольку объем инертных газов есть величина постоянная, справедлива следующая пропорция:

$$\frac{a}{p_{\text{NO}_2}} = \frac{90}{P - (p_{\text{NO}_2} + p_{\text{N}_2\text{O}_4})}$$

Отсюда

$$a = 90 \frac{p_{\text{NO}_2}}{P - (p_{\text{NO}_2} + p_{\text{N}_2\text{O}_4})} \quad b = 90 \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P - (p_{\text{NO}_2} + p_{\text{N}_2\text{O}_4})}$$

Формула для определения количества несконденсировавшихся окислов азота содержит в качестве множителя объем инертных газов:

$$V_{\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4} = V_{\text{ин}} \frac{p_{\text{NO}_2} + p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P - (p_{\text{NO}_2} + p_{\text{N}_2\text{O}_4})}$$

где *V*_{NO₂ + N₂O₄} — объем двуокиси и четырехокиси азота, уходящих из конденсатора с инертными газами;

*V*_{ин} — объем инертных газов;

p_{NO_2} и $p_{\text{N}_2\text{O}_4}$ — парциальное давление двуокиси и четырехокиси азота над жидкой N_2O_4 при температуре конденсации;

P — общее давление газовой смеси.

Следовательно, количество окислов азота, уходящих с газами, прямо пропорционально количеству инертных газов.

Приведем пример расчета для следующих условий:

Содержание двуокиси азота в газе, %	10
Общее давление газовой смеси, атм	10
Температура конденсации, °C	-10

Степень диссоциации четырехокиси азота α при -10°C (стр. 105) равна 0,09. Давление паров над жидкой четырехокисью азота составляет 152 мм рт. ст. (рис. III-9, стр. 108).

Парциальные давления окислов азота в насыщенном паре определяются по уравнениям:

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} P = \frac{2 \cdot 0,09}{1+0,09} \cdot 152 = 25,1 \text{ мм рт. ст.}$$

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} P = \frac{1-0,09}{1+0,09} \cdot 152 = 126,9 \text{ мм рт. ст.}$$

Отсюда давление инертного газа будет равно

$$p_{\text{ин}} = P - (p_{\text{NO}_2} + p_{\text{N}_2\text{O}_4}) = 760 \cdot 10 - (25,1 + 126,9) = 7448 \text{ мм рт. ст.}$$

Количество окислов азота, уходящих с инертными газами, составит:

$$90 \cdot \frac{25,2}{7448} = 0,30 \text{ моль NO}_2$$

$$90 \cdot \frac{126,9}{7448} = 1,53 \text{ моль N}_2\text{O}_4$$

или всего в пересчете на двуокись азота:

$$a + 2b = 0,30 + 2 \cdot 1,53 = 3,36 \text{ моль}$$

Тогда степень конденсации будет составлять:

$$\frac{10 - (a + 2b)}{10} \cdot 100 = \frac{10 - 3,36}{10} \cdot 100 = 66,4\%$$

В некоторых случаях целесообразно проводить конденсацию окислов азота таким образом, чтобы в жидкой фазе получалась не четырехокись азота, а смесь четырехокиси и трехокиси азота.

Величины давления паров над раствором, содержащим четырех-

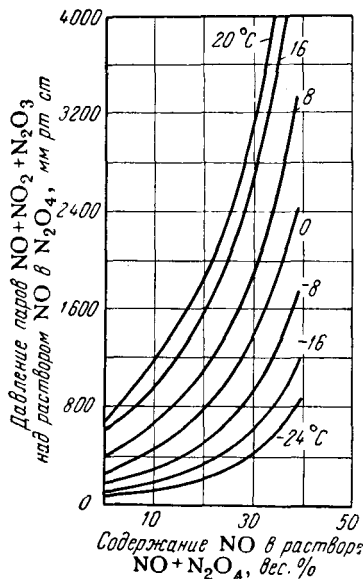


Рис. VIII-2. Парциальное давление паров окислов азота над жидкой смесью четырехокиси и трехокиси азота.

окись и трехокись азота, при различных температурах приведены на рис. VIII-2 и в таблице* (по данным Г. Боле и М. Роберта):

Температура, °C	0 вес. % N ₂ O ₃	20 вес. % N ₂ O ₃	40 вес. % N ₂ O ₃	60 вес. % N ₂ O ₃	80 вес. % N ₂ O ₃	100 вес. % N ₂ O ₃
	Давление паров, 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

Как и при определении степени конденсации четырехокси азота, в этом случае следует учитывать степень полимеризации двуокси азота. Кроме того, необходимо проверить соответствие состава жидкой и газообразной фаз и давление паров окислов азота в отходящих газах.

Парциальное давление паров над раствором N₂O₄ + N₂O₃ выше, чем над жидкой четырехокисью азота.

Ф. Гийе и Ж. Дрейнин приводят парциальное давление паров над жидкой трехокисью азота:

Температура, °C	3,5	0	-10	-20	-40	-60	-70
Давление, мм рт. ст.	760	455	310	264	200	176	171

Понижение температуры кристаллизации смеси N₂O₄ + N₂O₃ характеризуется следующими данными:

Содержание N ₂ O ₃ в смеси с N ₂ O ₄ , %	0	3,8	5,7	9,1	12,8
Температура замерзания, °C	-10,5	-13,7	-17	-19	-23,2

Двуокись азота (100%-ную) можно полностью превратить в жидкость при атмосферном давлении, охладив NO₂ до 21,5° С. Однако получить 100%-ную двуокись азота практически почти невозможно. Поэтому процесс конденсации в большинстве случаев проводят в две ступени: в первом конденсаторе, охлаждаемом водой, и во втором, охлаждаемом рассолом при температуре около -15° С, доводя температуру конденсации до -10° С. Охлаждать нитрозные газы ниже -10° С не рекомендуется, так как кристаллизующаяся четырехокись азота закупоривает трубы аппаратов.

Нитрозные газы, полученные при окислении аммиака воздухом, содержат не более 11% окислов азота, что соответствует их парциальному давлению 83,5 мм рт. ст., тогда как давление паров над жидкостью при -10° С равно 152 мм рт. ст. Следовательно, без применения повышенного давления получить жидкую четырехокись азота из этих газов нельзя.

* На рис. VIII-2 состав жидкой фазы приведен в пересчете на смесь NO + N₂O₄.

Принимая степень диссоциации N_2O_4 при -10°C равной 9% определим давление окислов азота при концентрации их 11% в пересчете на NO_2 :

$$p_{\text{NO}_2} + p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 760 \left[0,11 \cdot 0,09 + \frac{0,11 \cdot 0,91}{2} \right] = 45,6 \text{ мм рт. ст.}$$

Для повышения парциального давления окислов азота до давления насыщенных паров (152 мм рт. ст.) общее давление газа нужно увеличить до

$$\frac{152}{45,6} = 3,33 \text{ атм}$$

При дальнейшем повышении давления окислы азота будут конденсироваться. Чем выше давление, тем больше степень конденсации N_2O_4 .

Экспериментальные данные П. И. Пронина о степени конденсации окислов азота в зависимости от температуры и давления приведены в табл. 46.

Таблица 46. Степень конденсации NO_2 (в %) при концентрации 10%

Давление газа, атм	Температура, $^\circ\text{C}$				
	+ 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

Присутствие в нитрозных газах небольшого количества паров воды улучшает условия конденсации окислов азота, способствуя понижению температуры замерзания жидкости. Ниже приведены температура замерзания смеси четырехоксида азота и воды при различном содержании в ней воды:

Содержание воды в смеси,						
вес. %	2	3	5,5	10	15	19
Температура замерзания, $^\circ\text{C}$. .	-13,4	-14,2	-16,0	-19,0	-22,2	-25

5. ВЫДЕЛЕНИЕ ЧЕТЫРЕХОКИСИ АЗОТА ИЗ НИТРОЗНЫХ ГАЗОВ ПУТЕМ РАСТВОРЕНИЯ ЕЕ В КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ

Второй метод получения четырехоксида азота в чистом виде основан на хорошей растворимости двуоксида азота в концентрированной азотной кислоте при пониженной температуре. При этом концентрированная азотная кислота может поглощать двуокись азота из разбавленных газов, а при последующем разложении полученного раствора возможно получение почти 100%-ной двуоксида азота. Растворимость NO_2 в безводной азотной кислоте при повышенных температурах:

Температура, $^\circ\text{C}$	78,5	70	60	50	40	33
Растворимость, вес. %	0	3,1	7,8	14,2	21,5	27,0

По данным И. А. Михайлова, растворимость окислов азота в 97%-ной HNO_3 при -10°C составляет:

Содержание NO_2 в газе, объемн. %	10	15	20	25	30
Содержание NO_2 в растворе $\text{HNO}_3 + \text{NO}_2$, вес. %	29,4	34,0	37,2	41,0	45,0

Давление паров над растворами $\text{HNO}_3 + \text{NO}_2$ (по данным А. Потье) приведено в табл. 47 и на рис. VIII-3, общее давление паров над растворами $\text{HNO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (по данным Р. Бумпа и др.) представлено на рис. VIII-4.

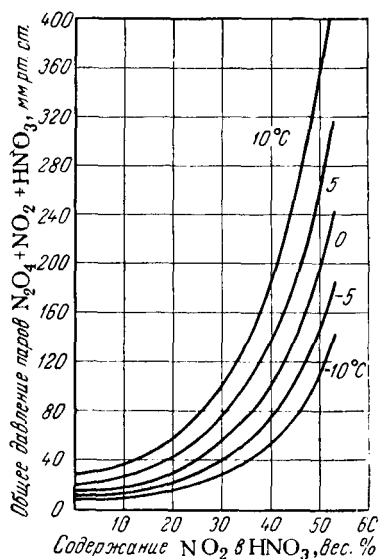


Рис. VIII-3. Общее давление паров $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{NO}_2 + \text{HNO}_3$ над раствором четырехоксида азота в 100%-ной HNO_3 .

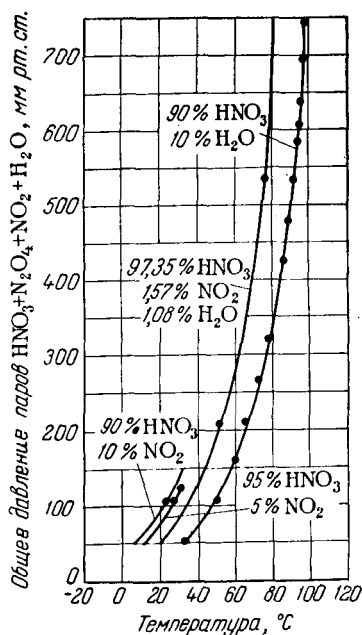


Рис. VIII-4. Общее давление паров над растворами $\text{HNO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Как видно из рис. VIII-3, растворимость NO_2 в безводной азотной кислоте может достигать 54 вес.%. При более высоком содержании NO_2 в растворе происходит его расслоение, вплоть до увеличения содержания N_2O_4 в смеси с HNO_3 до 97 вес.%.

С понижением концентрации азотной кислоты растворимость NO_2 в системе $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{NO}_2$ резко снижается. Состав жидких слоев в системе $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_4$ приведен в табл. 48.

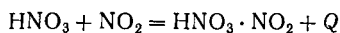
Таблица 47. Парциальное давление паров p над растворами окислов азота в азотной кислоте
(по данным А. Потье)

Содержание NO_2 в смеси $\text{HNO}_3 + \text{NO}_2$, вес. %	Парциальное давление паров, мм рт. ст.								
	$p_{\text{N}_2\text{O}_4}$	p_{NO_2}	p_{HNO_3}	$p_{\text{N}_2\text{O}_4}$	p_{NO_2}	p_{HNO_3}	$p_{\text{N}_2\text{O}_4}$	p_{NO_2}	p_{HNO_3}
	При -10°C			При 0°C			При 10°C		
0	0	0	6,94	0	0	14,15	0	0	26,73
5	0,200	1,180	6,52	0,34	2,122	13,74	0,50	3,93	26,47
10	2,050	2,050	5,27	1,31	4,170	12,92	2,45	8,702	24,85
15	2,820	3,128	5,80	3,54	6,855	11,74	6,25	13,90	22,85
20	4,390	4,860	5,15	7,94	10,270	10,39	14,10	20,88	20,32
25	8,580	6,800	4,62	16,20	14,680	9,12	27,20	29,00	17,30
30	15,200	9,060	4,00	26,80	18,870	7,99	46,65	37,97	15,38
35	23,320	11,200	3,40	42,66	23,530	7,00	74,15	47,88	12,97
40	37,450	14,280	2,77	67,52	29,960	5,72	116,20	59,67	10,63
45	58,400	18,000	2,10	101,60	36,720	4,68	165,40	71,505	8,30
50	89,000	21,900	1,40	149,70	44,650	2,65	232,40	84,530	6,30
52	105,200	—	—	172,64	46,90	(2,50)	—	—	—
54	122,300	—	—	199,40	49,50	(1,90)	308,50	97,66	1,50
97	122,5	—	—	203,6	50,9	0	326,7	100,5	0
98,5	123,3	—	—	206,32	51,88	0	330,9	101,2	0
100,0	124,1	—	—	209,7	52,70	0	339,6	102,9	0

Плотность растворов окислов азота в азотной кислоте при 15°C :

Содержание NO_2 в растворе $\text{NO}_2 + \text{HNO}_3$, %	Плотность, г/см^3	Содержание NO_2 в растворе $\text{NO}_2 + \text{HNO}_3$, %	Плотность, г/см^3
0	1,524	50	1,6442
5	1,5442	54	1,6376
10	1,5642	95	1,4633
20	1,6049	97	1,4614
30	1,6338	98,5	1,4593
40	1,6467	100	1,4575
45	1,6476		

Максимальная плотность раствора соответствует содержанию в нем примерно 42% окислов в виде NO_2 или N_2O_4 . Это позволяет утверждать, что при поглощении двуокиси азота азотной кислотой происходит не просто растворение, а образуется соединение $\text{HNO}_3 \cdot \text{NO}_2$:



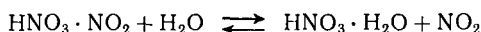
В этом соединении содержание NO_2 составляет 42%, плотность такого раствора достигает максимума.

Если разбавлять водой раствор NO_2 в HNO_3 , то вследствие большой растворимости воды в азотной кислоте молекулы NO_2 вы-

Таблица 48. Состав жидких слоев в системе $\text{HNO}_3\text{--N}_2\text{O}_4$

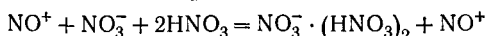
Температура, °C	Содержание N_2O_4 , %		Температура, °C	Содержание N_2O_4 , %	
	в нижнем слое	в верхнем слое		в нижнем слое	в верхнем слое
-15	47,3	97,3	25	57,9	92,2
-10	48,1	96,5	30	60,2	91,5
-5	49,1	95,8	35	62,5	90,8
0	50,3	95,3	40	64,9	90,0
+5	51,8	94,8	45	67,4	88,0
10	53,3	94,2	50	70,0	84,7
15	54,9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

тесняются молекулой H_2O ; в результате устанавливается равновесие



Этим объясняется малая растворимость NO_2 в разбавленной азотной кислоте.

М. Мезон, А. Петкер и С. Венго считают, что возрастание плотности и вязкости раствора $\text{HNO}_3 + \text{NO}_2$ с увеличением содержания в нем NO_2 от 0 до 45% связано с ионизацией двуокиси азота и ассоциацией ионов с молекулой HNO_3 :



При помощи спектров комбинационного рассеяния в растворах $\text{NO}_2 + \text{HNO}_3$ были идентифицированы ионы нитрозония NO^+ и нитрат-ионы NO_3^- . Весовое содержание NO_2 в ассоциированном соединении $\text{NO}^+ + \text{NO}_3^- \cdot (\text{HNO}_3)_2$ соответствует 42%-ной концентрации двуокиси азота в растворе.

Скорость поглощения NO_2 растворами азотной кислоты изучалась нами с В. М. Каут, исследования проводили в орошаемой трубке. Константы скорости поглощения (в см/сек) определялись из уравнения:

$$k = \frac{\rho}{\tau} \ln \frac{p_g^0 - p_i^\tau}{p_g^\tau - p_i^0}$$

где ρ — средний радиус насадки, равный отношению свободного объема насадки к ее поверхности;

τ — время поглощения, сек;

p_g^0 и p_g^τ — парциальное давление окислов азота в газе на входе и на выходе из трубки, мм рт. ст.;

p_i^0 и p_i^τ — парциальное давление окислов азота над кислотой на входе и на выходе из трубки, мм рт. ст.

Зависимость константы скорости поглощения NO_2 чистой азотной кислотой от основных параметров процесса определяется уравнением

$$\lg k = 1,655 + 0,3 \lg \omega - 1,37 \lg T + 0,0149z$$

где w — линейная скорость газа (в пределах 0,2—0,6 м/сек);
 T — температура (в пределах 263—283° K);
 z — концентрация азотной кислоты (в пределах 85—98 %).

При увеличении содержания NO_2 в растворе азотной кислоты скорость поглощения уменьшается.

Константы скорости k для 98 %-ной азотной кислоты при линейной скорости газа $w = 0,4$ м/сек можно определить из уравнений:

$$\text{при } 0^\circ \text{C } \lg (0,812 - k) = 0,0139x - 0,44$$

$$\text{при } -10^\circ \text{C } \lg (0,564 - k) = 0,0251x - 1,018$$

где x — содержание NO_2 в кислоте, вес. %.

Значения константы скорости поглощения NO_2 растворами азотной кислоты приведены на рис. VIII-5 и в табл. 49.

При поглощении 98 %-ной азотной кислотой двуокиси азота из обычных нитрозных газов, полученных окислением аммиака воздухом, при атмосферном давлении и -10°C удается практически довести содержание NO_2 в растворе до 30—32 %, а при 0°C до 26—28 %.

Под давлением 6 ат содержание NO_2 в растворе при 0°C можно довести до 36—50 %.

Отходящие после поглощения газы содержат не более 0,1—0,2 % двуокиси азота, но насыщены парами кислоты в соответствии с их давлением при данной температуре (см. Приложение).

Во избежание потерь паров азотной кислоты с отходящими газами последние промывают в поглотительной башне водой или разбавленной азотной кислотой, полученной в начале системы.

При поглощении окислов азота концентрированной азотной кислотой под давлением целесообразно вместо абсорбционной башни с насадкой применять абсорбционную колонну с ситчатыми тарелками. По данным В. М. Каут и Н. Е. Воробьевой, степень абсорб-

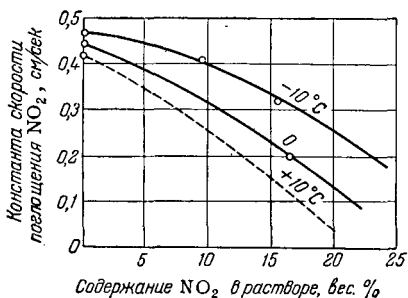


Рис. VIII-5. Зависимость константы скорости поглощения двуокиси азота 98 %-ным раствором HNO_3 от содержания N_2O_4 в растворе при концентрации NO_2 в газе 10 % и линейной скорости газа 0,4 м/сек.

Таблица 49. Значения k при $w = 0,4$ м/сек

Температура, °C	Значения k (в см/сек) при содержании NO_2 в 98 %-ной азотной кислоте				
	0,3 %	5 %	10 %	15 %	20 %
10	0,430	0,335	0,240	0,130	—
0	0,455	0,385	0,310	0,230	0,125
-10	0,480	0,435	0,390	0,330	0,240

ции окислов азота в этом случае будет определяться числом тарелок и поверхностью змеевиков для отвода тепла реакции. Ситчатые тарелки имеют отверстия диаметром 2 мм, площадь свободного сечения их равна 3,1%; расстояние между тарелками 0,3 м.

Процесс абсорбции проводили под давлением 4,9 ат, при линейной скорости газа 0,22 м/сек и температуре -10°C . Для орошения колонны на верхнюю тарелку подавали 98%-ную азотную кислоту. Изменение содержания окислов азота в жидкой и газовой фазах по высоте абсорбера показано на рис. VIII-6 и VIII-7.

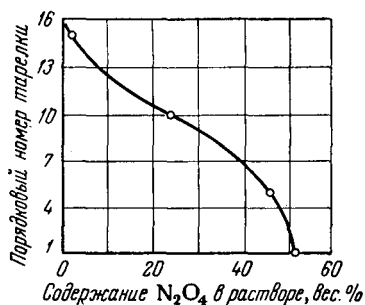


Рис. VIII-6. Содержание N_2O_4 в жидкости по высоте абсорбера.

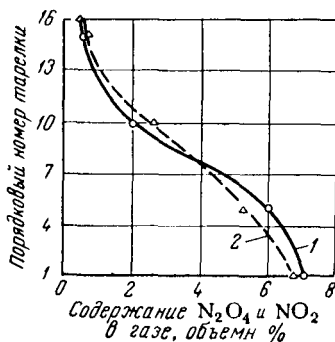


Рис. VIII-7. Содержание $\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$ (в пересчете на NO_2) в газе по высоте абсорбера при поглощении их концентрированной азотной кислотой: 1 — по данным анализа жидкой фазы (в пересчете на NO_2); 2 — по данным анализа газов.

К. п. д. тарелок зависит от содержания окислов азота в растворе:

Концентрация NO_2 , %	0—1	1—6	6—36
К. п. д.	0,7	0,45	0,35

По данным авторов, при скорости газа 0,22 м/сек для получения раствора, содержащего до 51% NO_2 , достаточно 19 ситчатых тарелок. Наибольшее количество тепла выделяется на средних тарелках.

6. СКОРОСТЬ ВЫДЕЛЕНИЯ ОКИСЛОВ АЗОТА ИЗ РАСТВОРА В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ

Окислы азота выделяют из их растворов в азотной кислоте путем нагревания. Протекающая при этом реакция



связана с поглощением тепла и смещается вправо с повышением температуры. В результате получают концентрированную азотную

кислоту, свободную от окислов азота, и газообразные окислы азота, которые при охлаждении конденсируются.

Л. И. Кузнецовым-Фетисовым исследованы парциальные давления компонентов паровой фазы (состоящей из двуокиси и четырех-

Таблица 50. Парциальные давления паров p (в мм рт. ст.) над растворами окислов азота в HNO_3 при различном давлении

Содержание NO_2 в растворе, мол. %	Общее давление паров, мм рт. ст.								
	760			600			350		
	P_{HNO_3}	P_{NO_2}	$P_{\text{N}_2\text{O}_4}$	P_{HNO_3}	P_{NO_2}	$P_{\text{N}_2\text{O}_4}$	P_{HNO_3}	P_{NO_2}	$P_{\text{N}_2\text{O}_4}$
3	492	257	11	340	252	8	237	110	3
4	360	316	84	264	284	52	196	140	14
6	264	348	148	212	306	82	162	160	28
8	196	374	190	172	317	111	140	174	36
10	148	390	222	139	327	134	122	188	40
12	118	400	242	114	336	150	108	198	44
14	100	408	252	96	342	162	96	206	48
16	85	416	259	84	348	168	86	212	52
18	75	423	262	75	353	172	76	218	56
20	68	428	264	67	357	176	66	222	62
22	62	432	266	61	360	179	59	224	67
24	56	435	269	56	363	181	52	227	71
26	52	437	271	51	366	183	46	228	76
28	48	440	272	46	368	186	40	229	81
30	45	441	274	42	369	189	35	230	85
32	43	442	275	38	370	192	32	230	88
36	38	443	279	31	373	196	27	231	92

Таблица 51. Температуры кипения растворов окислов азота в HNO_3 и содержание окислов в парах при различном давлении

Содержа- ние NO ₂ в рас- творе, вес. %	Общее давление, мм рт. ст.						
	760		600		350		
	темпера- тура кипения, °C	содержание NO ₂ +N ₂ O ₄ в парах, вес. %	темпера- тура кипения, °C	Содержание NO ₂ +N ₂ O ₄ в парах, вес. %	темпера- тура кипения, °C	содержание NO ₂ +N ₂ O ₄ в парах, вес. %	
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 слоя	98
49	24,5	99	20	99	14		98

оксида азота и азотной кислоты) над растворами оксидов азота в азотной кислоте и определены температуры кипения растворов. Опыты проводились при 760, 600 и 350 мм рт. ст. Результаты исследований приведены в табл. 50 и 51.

Из данных табл. 50 видно, что по мере увеличения содержания оксидов азота в растворе давление паров азотной кислоты снижается, а давление паров оксидов азота возрастает. При содержании NO_2 в растворе больше 10 мол. % парциальное давление паров азотной кислоты с уменьшением давления от 760 до 350 мм рт. ст.

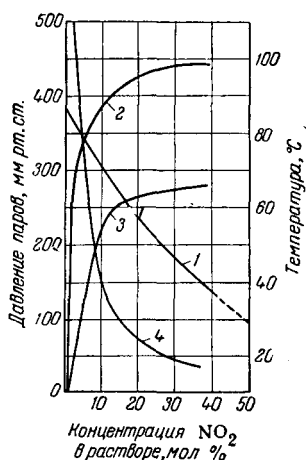


Рис. VIII-8. Парциальные давления паров оксидов азота и азотной кислоты над растворами NO_2 в азотной кислоте при температуре кипения:

1 — температура кипения; 2 — давление паров NO_2 ; 3 — давление паров N_2O_4 ; 4 — давление паров HNO_3 .

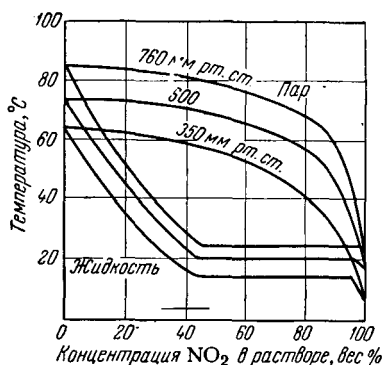


Рис. VIII-9. Диаграмма кипения растворов NO_2 в азотной кислоте при различном давлении.

изменяется незначительно, тогда как общее давление паров оксидов азота снижается довольно сильно. В связи с этим повышенное давление более благоприятно для разделения раствора на составные части, однако оно обуславливает более высокие температуры кипения и, следовательно, способствует усиленной коррозии аппаратуры промышленных установок.

На рис. VIII-8 показаны кривые парциального давления паров над растворами двуоксида азота в азотной кислоте при температуре кипения и общем давлении 760 мм рт. ст.

На рис. VIII-9 представлена диаграмма кипения системы HNO_3 — NO_2 при 760, 600 и 350 мм рт. ст.

Если нагревать азотную кислоту, содержащую 30% NO_2 , она закипит при 760 мм рт. ст. и температуре около 40°C и в парах будет содержаться 96,5% оксидов азота и 3,5% азотной кислоты.

При концентрации NO_2 выше 45% температура кипения раствора остается неизменной для каждого давления. При концентрациях NO_2 выше 95% температура кипения понижается до точки кипения четырехоксида азота. Жидкость при этих концентрациях состоит из двух слоев: слоя азотной кислоты, насыщенного окислами азота, и слоя четырехоксида азота, насыщенного азотной кислотой.

При нагревании раствора, содержащего 80% окислов азота, до тех пор пока содержание окислов не достигнет 45%, раствор будет кипеть при постоянной температуре и выделять пары постоянного состава (около 100% окислов азота). После этого температура начнет повышаться и пары будут обогащаться азотной кислотой. Если довести, например, 10%-ный раствор до температуры кипения при давлении 760 мм рт. ст., то в парах будет находиться 85% окислов азота и 15% азотной кислоты. При кипячении этого же раствора при 600 мм рт. ст. пары будут содержать 78% окислов азота и 22% азотной кислоты.

Процесс отгонки окислов азота из их раствора в азотной кислоте обычно проводят при температуре, близкой к 85°C , в колоннах, выполненных из чистого алюминия, с тарелками или с насадкой из колец. Свежий, охлажденный до 0°C раствор подают в верхнюю часть колонны; стекая вниз, раствор соприкасается на насадке с поднимающимися навстречу ему парами и нагревается путем теплообмена с ними, выделяя окислы азота и обогащаясь азотной кислотой. На выходе из колонны пары имеют температуру около 40°C и содержат до 97—98% окислов азота и 2—3% азотной кислоты. Кислота, стекающая из колонны в холодильник, имеет температуру 85°C и содержит около 0,1% окислов азота. Колонну обогревают через рубашку либо при помощи нагревательных паровых змеевиков.

В области повышенных температур скорость разложения раствора окислов азота в азотной кислоте очень велика. Следовательно, скорость удаления окислов из раствора (процесс отбелки) определяется в данном случае скоростью теплообмена.

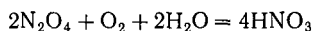
Отгонку окислов азота можно рассматривать как исключительно тепловой процесс, скорость которого определяется скоростью подвода тепла.

Во избежание потерь газов через неплотности в соединениях аппаратуры и коммуникаций колонны работают при небольшом разрежении. Полученные жидкие окислы азота можно хранить на складе в стальных резервуарах и перевозить по железной дороге обычным способом.

7. СКОРОСТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЖИДКИХ ОКИСЛОВ АЗОТА С ВОДОЙ

Жидкие окислы азота применяются прежде всего для непосредственного получения концентрированной азотной кислоты. Для этого их смешивают в определенной пропорции с водой и обрабатывают чистым кислородом в автоклаве под давлением. При про-

изводстве жидких окислов азота из нитрозных газов в качестве побочного продукта получается разбавленная азотная кислота, поэтому при составлении сырой смеси в автоклав вместо воды вводят разбавленную азотную кислоту. При этом азотная кислота не принимает участия в реакции, а окислы азота, вода и кислород вступают во взаимодействие. Суммарную реакцию можно представить в виде следующего уравнения:



Получение концентрированной азотной кислоты, как отмечалось выше, связано с гидролизом четырехоксида азота (по мнению авторов, двуоксида азота) водой и образованием наряду с азотной азотистой кислоты, которая в концентрированных растворах частично окисляется непосредственно в жидкой фазе, а в разбавленных растворах преимущественно разлагается с выделением NO. Окись азота при окислении кислородом образует двуокись и четырехокись азота.

В зависимости от условий процесса взаимодействия жидких окислов азота с водными растворами азотной кислоты и кислородом реакция, определяющая скорость процесса, может быть различной. При небольшом давлении и высокой температуре реакцией, определяющей скорость, является окисление окиси азота или азотистой кислоты, при низкой температуре — разложение азотистой кислоты, при большом давлении кислорода и получении концентрированных растворов азотной кислоты — скорость гидролиза окислов азота водой. В известной мере это подтверждается исследованиями Г. Франка и В. Ширмера, разграничившими сферы преобладания реакций в зависимости от концентрации азотной кислоты в растворе.

На рис. VIII-10 приведена диаграмма, характеризующая изменение концентрации HNO_3 в зависимости от условий протекания реакций, определяющих скорость процесса при давлении 20 ат.

Реакция взаимодействия четырехоксида азота с водой ускоряется с повышением содержания N_2O_4 в растворе разбавленной азотной кислоты. Этим определяется необходимость поддерживать в растворе большой избыток N_2O_4 для ускорения реакции образования концентрированной азотной кислоты.

Реакция разложения азотистой кислоты ускоряется с повышением температуры и при хорошем перемешивании раствора.

До последнего времени получение концентрированной азотной кислоты методом прямого синтеза проводили в автоклавах периодического действия. Ниже приводятся данные, характеризующие этот процесс. Относительное увеличение скорости реакции с повышением давления, по практическим данным, можно определить, пользуясь диаграммой, представленной на рис. VIII-11. Если принять скорость реакции при давлении 5 ат за единицу, то при 10 ат скорость реакции увеличивается в 2 раза, при 20 ат — в 3,8 раза и при 50 ат — в 5,3 раза. Увеличение давления свыше 50 ат мало

эффективно и связано с большими затратами энергии. Оптимальная температура процесса, проводимого при 50 ат, находится в пределах 60—80° С.

Дальнейшее повышение температуры, хотя и способствует увеличению скорости образования азотной кислоты, но приводит

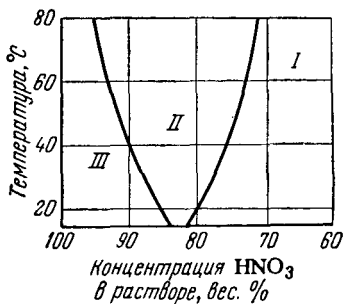


Рис. VIII-10. Изменение концентрации азотной кислоты в смеси $N_2O_4 + H_2O + HNO_3$ при протекании промежуточных реакций в процессе образования HNO_3 :

I — область преобладания реакции окисления окиси азота кислородом в газовой фазе; II — область преобладания реакции окисления азотистой кислоты; III — область преобладания реакции гидролиза четырехоксида азота или (по данным авторов) гидролиза двуоксида азота.

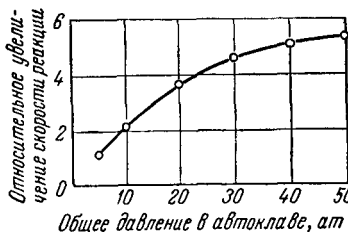


Рис. VIII-11. Относительное изменение скорости реакции в автоклаве в зависимости от общего давления.

к усиливающейся коррозии алюминиевого стакана автоклава и потере значительного количества окислов азота с отдувочными газами. Теоретическое повышение температуры в ходе реакции показано на рис. VIII-12, практически температура в автоклаве повышается в зависимости от продолжительности операции на 10—15% меньше, чем соответствует диаграмме.

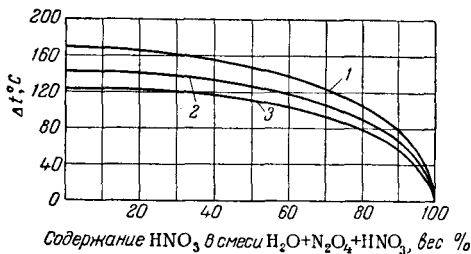


Рис. VIII-12. Теоретическое повышение температуры в автоклаве в зависимости от начального содержания HNO_3 в смеси: 1 — при эквимолекулярном отношении N_2O_4 и H_2O ; 2 — при 30%-ном избытке N_2O_4 ; 3 — при 50%-ном избытке N_2O_4 .

Поэтому желательный температурный режим может поддерживаться за счет тепла реакции, правда, с известными ограничениями. Как упоминалось выше, обычно для получения концентрированной азотной кислоты из жидких окислов азота применяют не воду, а разбавленную 50—60%-ную азотную кислоту, образующуюся в холодильнике-конденсаторе и окислительных башнях. В случае использования нитрозных газов, выделенных при инверсии нитритных щелоков, употребляют кислоту, полученную в цехе разбавленной азотной кислоты.

Поступающая в автоклав смесь HNO_3 , N_2O_4 и H_2O имеет температуру около 0°C , поэтому в случае применения 50—60%-ной кислоты примерно с 40%-ным избытком четырехокси азота по сравнению с ее количеством, необходимым для связывания воды, содержащейся в растворе, температура в автоклаве практически составляет около 80°C .

Одним из наиболее важных и эффективных способов достижения высокой производительности автоклава является увеличение избытка четырехокси азота в смеси.

Минимальное молярное соотношение $\text{N}_2\text{O}_4 : \text{H}_2\text{O}$ составляет 1 : 1, весовое $92 : 18 = 5,11 : 1$. Увеличение этого соотношения способствует возрастанию скорости реакции во много раз. Так, в первых установках, рассчитанных на получение 98%-ной азотной кислоты, при соотношении $\text{N}_2\text{O}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1$ продолжительность операции под давлением 50 ат составляет 4—6 ч. Введение избытка четырехокси азота в количестве 42—72% по отношению к теоретически необходимому (весовое соотношение $\text{N}_2\text{O}_4 : \text{H}_2\text{O} = 6,2—7,5$), позволило в заводских условиях сократить до 30—60 мин продолжительность переработки сырой смеси в концентрированную азотную кислоту.

Ниже приведена продолжительность операции переработки в 98%-ную азотную кислоту смеси четырехокси азота с 55%-ной азотной кислотой в присутствии кислорода при 50 ат и $60—80^\circ\text{C}$:

Весовое отношение $\text{N}_2\text{O}_4 : \text{H}_2\text{O}$	6,2	6,82	7,5	8,3	9,28
Избыток N_2O_4 по отношению к теоретическому, %	42	56	72	90	112
Продолжительность операции, мин	200	70	30	15	6
Содержание N_2O_4 в автоклавной кислоте после проведения операции, вес. %	25	33,2	42,8	53,8	66,7

Увеличение избытка четырехокси азота в смеси, подвергаемой переработке в концентрированную азотную кислоту, приводит к смещению равновесия реакции вправо и повышению скорости процесса. При большом избытке четырехокси азота в смеси можно вести процесс в автоклавах при более низком давлении. Однако в этом случае уменьшается выработка концентрированной азотной кислоты за одну операцию и увеличиваются затраты на отгонку избыточной четырехокси азота из продукционной кислоты, а также возрастает расход воды и холода на конденсацию избыточной N_2O_4 .

В табл. 52 приведены количества избыточной четырехокси азота в смеси в зависимости от соотношения $\text{N}_2\text{O}_4 : \text{H}_2\text{O}$, в табл. 53 — расход тепла на отбелку кислоты и холода на конденсацию четырехокси азота.

Оптимальное соотношение $\text{N}_2\text{O}_4 : \text{H}_2\text{O}$ определяется минимумом расходов собственно на переработку окислов азота в концентрированную азотную кислоту в автоклаве, на последующее выделение и конденсацию избыточного количества N_2O_4 в отбелочной колонне и конденсаторе. С учетом амортизационных отчислений и затрат

тепла и холода получим следующее соотношение общих расходов:

Соотношение $N_2O_4:H_2O$	6,2	6,82	7,5	8,3	9,28
Условные затраты на 1 т продукции	1	0,78	0,865	0,965	1,1

Из приведенных данных следует, что оптимальное соотношение N_2O_4 и H_2O , соответствующее минимальным затратам, равно 6,8—7,5.

В современных установках сырая смесь, поступающая в автоклав, содержит 70—57% N_2O_4 , 18—32% HNO_3 и 12—8% H_2O .

По мере возрастания концентрации продукционной кислоты общая скорость реакции быстро снижается. На рис. VIII-13 приведены данные, полученные нами с В. И. Конвисаром, о скорости поглощения кислорода в автоклавном процессе в зависимости от температуры и давления при $N_2O_4:H_2O=5,36$. Как видно из

Таблица 52. Состав сырой смеси $N_2O_4+H_2O+HNO_3$ и раствора, получаемого после переработки, в зависимости от соотношения $N_2O_4:H_2O$

(на 1 т 98 %-ной азотной кислоты)

Соотношение $N_2O_4:H_2O$	Сырая смесь, кг				Полученный раствор, кг		
	HNO_3	H_2O	O_2	N_2O_4	HNO_3	H_2O	N_2O_4
6,2	166	136	103	842	930	20	249
6,82	166	136	103	927	930	20	334
7,5	166	136	103	1023	980	20	430
8,3	166	136	103	1132	930	20	539
9,28	166	136	103	1262	980	20	669

Таблица 53. Расход тепла на отгонку избыточной четырехокси азота из продукционной кислоты и холода на конденсацию полученной четырехокси азота

(на 1 т 98 %-ной азотной кислоты)

Соотношение $N_2O_4:H_2O$	Расход, ккал	
	тепла на отгонку N_2O_4	холода на конденсацию N_2O_4
6,2	84 250	78 040
6,82	99 050	93 780
7,5	115 950	111 840
8,3	135 500	132 530
9,28	158 400	156 820

диаграммы, повышение давления и температуры способствует значительному увеличению скорости реакции.

Чем выше содержание HNO_3 в продукционной кислоте, тем большее время необходимо затратить на проведение операции. Если вместо 90 %-ной азотной кислоты получать 95 %-ную, продолжительность реакции увеличивается вдвое, при получении 98 %-ной кислоты — в четыре раза.

Ниже приведены производственные данные о влиянии количества пропускаемого через раствор кислорода и величины его пузырьков на скорость образования концентрированной азотной кислоты:

Расход кислорода на 100 г смеси, л/ч	4,5	15	40
Поверхность пузырьков кислорода, поступающего на 100 г смеси, $см^2/ч$	865	2400	4650
Относительное изменение скорости реакции в автоклаве при содержании четырехокси азота в смеси			
16%	0,26	0,96	1,9
28%	0,12	0,52	1,24
40%	0,06	0,34	0,80

Относительная скорость реакции, выраженная отношением $-\Delta N_2O_4/\Delta \tau = k$, показана на рис. VIII-14. Как видно из приведенных выше данных и диаграммы, скорость образования кислоты в автоклаве находится в линейной зависимости от расхода кислорода (сплошные линии) и поверхности пузырьков газа (пунктирные линии). Особенно велико влияние поверхности пузырьков кислорода для смесей с небольшим избытком четырехоксида азота. Скорость взаимодействия кислорода с раствором $N_2O_4 - H_2O$ зависит также от интенсивности перемешивания. По данным А. Клеменса и

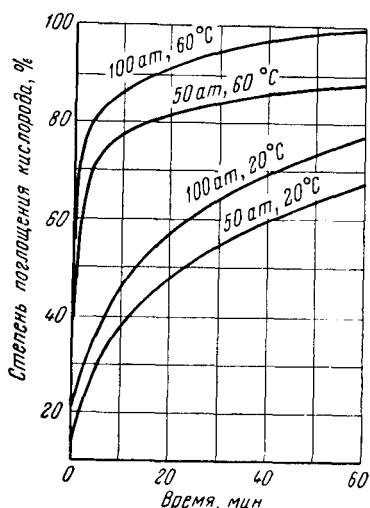


Рис. VIII-13. Скорость поглощения кислорода растворами окислов азота в азотной кислоте в зависимости от температуры и давления ($N_2O_4 : H_2O = 5,36$).

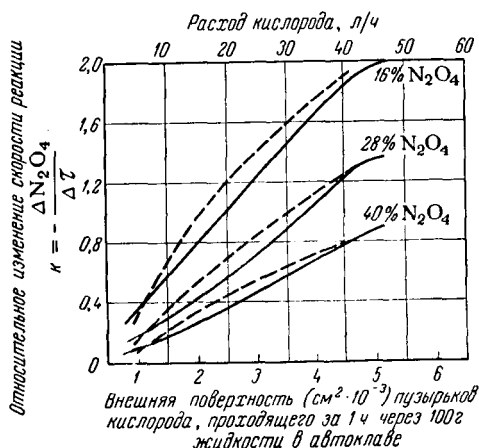


Рис. VIII-14. Зависимость скорости образования HNO_3 от количества пропускаемого кислорода и содержания четырехоксида азота в смеси.

И. Руппе, скорость поглощения кислорода раствором, содержащим 10,5% NO_2 , 26,3% H_2O и 63,2% HNO_3 , следующим образом зависит от скорости вращения мешалки:

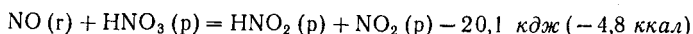
Скорость вращения мешалки, об/мин	500	1000	1500	2000
Скорость реакции ($-dG_{O_2}/d\tau$)	0,79	2,2	2,8	3,4

Повышение скорости реакции с увеличением поверхности пузырьков кислорода, пропускаемого через раствор $N_2O_4 - H_2O$, связано с большей скоростью окисления или разложения азотистой кислоты под действием интенсивного перемешивания и с возможным окислением окиси азота в жидкой фазе. На возможность протекания процесса гетерогенного окисления растворенной окиси азота указывают данные о растворимости NO в азотной кислоте. По совместным исследованиям авторов и В. И. Конвисара,

растворимость окиси азота в 50—69%-ной азотной кислоте под давлением 50 ат такова:

Температура, °С	0	20	40	60	80
Коэффициенты растворимости NO					
объем NO (приведенный к 20° С), поглощенный 1 объемом кислоты	1531	1516	1507	1318	907
число молей NO, поглощенной 1 моль HNO ₃	6,01	5,94	5,92	5,17	3,56

Растворение окиси азота в азотной кислоте, вероятно, сопровождается прямым восстановлением азотной кислоты до азотистой с выделением NO₂, которая остается в растворе. Этот процесс можно описать следующей реакцией:



На рис. VIII-15 приведены коэффициенты скорости поглощения окиси азота 74,64%-ной азотной кислотой при 20° С. Примерно такое же значение имеют коэффициенты, отнесенные к 1 см² площади соприкосновения газа и жидкости. Опыты показывают, что

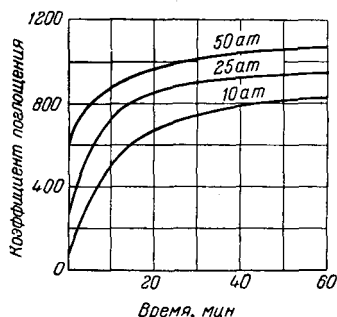
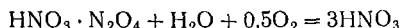
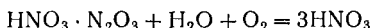
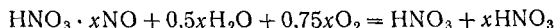


Рис. VIII-15. Коэффициент поглощения NO в азотной кислоте (в см³ газа/см³ кислоты).

в результате обработки кислородом под давлением 50 ат 69%-ной азотной кислоты, насыщенной при 20° С окисью азота, получается 98%-ная азотная кислота. На основе этих данных нами был ранее рекомендован метод выделения окиси азота из газов путем растворения NO под давлением в разбавленной азотной кислоте и последующей обработки образовавшегося раствора кислородом с получением концентрированной азотной кислоты.

Исходя из величин коэффициентов растворимости NO под давлением в азотной кислоте, можно сделать заключение о возможности окисления окиси азота в жидкой фазе и о большом значении для данного процесса величины пузырьков кислорода, пропускаемого через раствор.

Авторы совместно с В. И. Конвисаром показали, что из растворов N₂O₄, N₂O₃, NO в азотной кислоте наибольшей скоростью образования концентрированной азотной кислоты отличается раствор окиси азота. Процесс образования протекает по реакциям:



Ниже, по нашим совместно с В. Т. Ефимовым, И. И. Литвиненко и В. В. Кутовым данным, приведено влияние расхода кис-

лорода на концентрацию отбеленной кислоты, получаемой в автоклаве с орошаемой насадкой на лабораторной установке:

Время окисления, мин	Увеличение расхода O_2 сверх теоретически необходимого			
	1	4	8	12
	Концентрация HNO_3 , %			
1,5	84	87,5	91	92,5
3,0	92	94	95,5	97
6,0	96	97,5	98	98,5

Эти данные получены при давлении 40 ат, температуре 75—80° С и соотношении $N_2O_4 : H_2O = 7,53$. В качестве насадки применяли кольца размером $10 \times 10 \times 3$ мм.

Л. И. Кузнецов-Фетисов и Н. Н. Терпиловский предложили для ускорения процесса разложения азотистой кислоты применять ультразвуковые колебания. По их данным, скорость разложения 0,1 н. кислоты в ультразвуковом поле превышает скорость разложения кислоты в обычных условиях более чем в 10 раз. Частота ультразвуковых колебаний в опытах составляла до 22 000 гц, удельная акустическая мощность достигала 6 вт на 1 см^2 поверхности излучения. С повышением концентрации кислоты ускоряющее действие ультразвуковых колебаний увеличивается. Кажущаяся энергия активации, подсчитанная для данного случая, была меньше энергии активации процесса разложения кислоты в обычных условиях. Указанные авторы считают, что эффект ультразвуковых колебаний аналогичен каталитическому действию.

Большое значение для повышения скорости превращения смеси в концентрированную азотную кислоту имеет чистота применяемого кислорода. Накапливающийся в автоклаве инертный газ (азот) понижает парциальное давление кислорода, что приводит к снижению скорости реакции. Необходимость удаления части газа из автоклава для отвода инертных газов связана с потерями большого количества окислов азота и азотной кислоты. По этой же причине в автоклавном процессе не применяют воздух. Повышение давления и снижение температуры будут способствовать уменьшению потерь парообразных окислов азота, уносимых из автоклава.

Основной статьей затрат при получении концентрированной азотной кислоты методом прямого синтеза является расход кислорода. Теоретический расход кислорода в производстве концентрированной азотной кислоты (на 1 т HNO_3) составляет: при окислении аммиака 712 м^3 , при окислении окиси азота 267 м^3 , при окислении четырехоксида азота 89 м^3 . Вследствие высокой стоимости кислорода прямое окисление аммиака кислородом применяется редко.

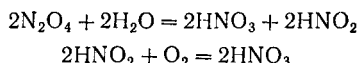
Процесс, проводимый в автоклаве периодического действия, складывается из следующих операций:

Операции	Продолжительность, мин
Наполнение автоклава	20—25
Повышение давления кислорода до рабочего давления	30—60
Проведение реакции	60—90
Вывод полученной кислоты из ав- токлава	20—30
Снижение давления	20—40

Таким образом, продолжительность собственно реакции составляет 1—1,5 ч при общей продолжительности всех операций около 4 ч.

Из приведенных данных видно, что периодический автоклавный процесс малопроизводителен и неэкономичен. Переход на непрерывную схему, даже при использовании старой несовершенной конструкции автоклава, позволит, как показала практика, значительно интенсифицировать процесс переработки окислов азота в концентрированную азотную кислоту.

Скорость образования концентрированной азотной кислоты из растворов, содержащих 75—94%-ную азотную кислоту и жидкую четырехокись азота, определяется, по Г. Франку и В. Ширмеру, скоростью окисления азотистой кислоты. Исходя из реакций



скорость процесса выражается уравнением:

$$-\frac{dC_{\text{N}_2\text{O}_4}}{d\tau} = kC_{\text{HNO}_2}^2 \frac{C_{\text{N}_2\text{O}_4}^2 C_{\text{H}_2\text{O}}^2}{C_{\text{HNO}_3}^2}$$

Величины $kC_{\text{HNO}_3}^2$ имеют следующие значения:

Давление O_2 при 80°C , ат	3	10	15	20	30	40
$kC_{\text{HNO}_2}^2$	0,75	2,08	2,80	4,05	6,7	7,8
Температура, $^\circ\text{C}$	30	40	50	60	70	80
$kC_{\text{HNO}_2}^2$ при 10 ат	0,14	0,26	0,45	0,79	1,35	2,3

При более концентрированных растворах константы скорости реакции значительно изменяются, скорость процесса определяется скоростью гидролиза четырехокиси азота.

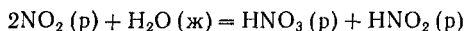
Авторы совместно с В. Т. Ефимовым изучали процесс взаимодействия жидкой N_2O_4 с азотной кислотой в автоклаве непрерывного действия. Принципиальной особенностью автоклава непрерывного действия является наличие в нем тарелок колпачкового или ситчатого типа с переливными трубками, работающих по принципу противотока, с развитой окислительной поверхностью и наличие свободного объема между тарелками.

Автоклав, в котором проводился изучавшийся процесс, имел следующие характеристики:

Диаметр тарелок, мм	80
Диаметр колпачков, мм	38
Расстояние между тарелками, мм	80
Высота слоя жидкости на тарелках, мм	20

Расход кислорода в автоклаве в 1,5 раза превышал теоретический расход.

При создании развитого окислительного объема в большом избытке четырехоксида азота в смеси и при относительно высокой температуре скорость процесса, по нашему мнению, определяется скоростью гидролиза двуоксида азота водой:



Если на скорость реакции сильно влияет скорость окисления NO или HNO_2 , то их количество в известной мере будет пропорционально количеству NO_2 и H_2O . В соответствии с этим кинетическое уравнение процесса взаимодействия жидких окислов азота, воды и кислорода можно представить в следующем виде:

$$-\frac{dC_{\text{NO}_2}}{d\tau} = kC_{\text{NO}_2}^2 C_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a-x)^2(b-x)$$

где τ — время, мин;

x — изменение количества воды за время τ ;

$2a$ — начальная концентрация NO_2 , моль/л раствора;

b — начальное содержание воды в растворе, моль/л.

Принимая во внимание, что в растворе всегда находится избыточное количество окислов азота по сравнению со стехиометрическим количеством, можно, согласно приведенной выше реакции, вместо переменной x ввести в формулу величину из уравнения

$$x = \frac{b}{a} \alpha$$

где α — степень превращения H_2O в HNO_3 , доли единицы.

Тогда интегральное уравнение скорости реакции примет следующий вид:

$$k = \frac{1}{\tau(a-b)^2} \left[\ln \frac{1 - \frac{b}{a}\alpha}{1-a} - \frac{(a-b)\alpha}{\left(\frac{a}{b} - \alpha\right)a} \right] \quad (\text{VIII, 1})$$

Степень превращения H_2O в HNO_3 , т. е. величина α , была определена как разность между начальным и конечным количеством воды, отнесенная к ее начальному количеству.

Изменение концентрации азотной кислоты в автоклавной жидкости во времени и в зависимости от числа тарелок иллюстрируется графиком, изображенным на рис. VIII-16.

Значения констант скорости реакции взаимодействия жидкой четырехоксида азота с водными растворами азотной кислоты и кислородом приведены на рис. VIII-17.

Для определения константы скорости реакции можно воспользоваться эмпирическими уравнениями (в которых P — давление в автоклаве, ат; t — температура, °C):

$$\text{при } 50^\circ \text{C} \quad k \cdot 10^3 = 0,18P - 1,2$$

$$\text{при } 70^\circ \text{C} \quad k \cdot 10^3 = 0,18P - 0,3$$

$$\text{при } 90^\circ \text{C} \quad k \cdot 10^3 = 0,18P + 6,18$$

$$\text{при } 50 \text{ ат} \quad k \cdot 10^3 = 32,35 - 0,872t + 0,00736t^2$$

$$\text{при } 25 \text{ ат} \quad k \cdot 10^3 = 27,11 - 0,842t + 0,00734t^2$$

$$\text{при } 10 \text{ ат} \quad k \cdot 10^3 = 23,87 - 0,811t + 0,00703t^2$$

Зависимость константы скорости реакции [в л²/(моль² · мин)] от расхода кислорода в реакторе с орошаемой насадкой при 75—80° C

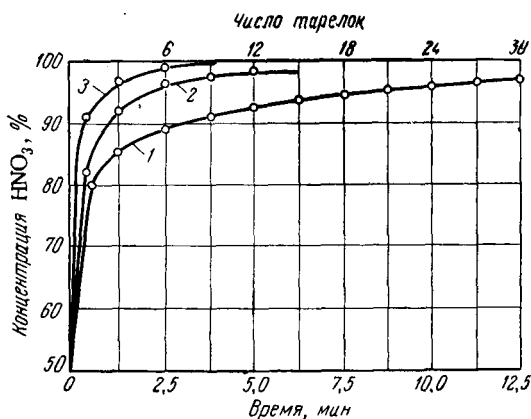


Рис. VIII-16. Изменение концентрации азотной кислоты в автоклаве в зависимости от числа тарелок и времени при 50 ат и 70° C:
1 — при $\text{N}_2\text{O}_4 : \text{H}_2\text{O} = 5,11$; 2 — при $\text{N}_2\text{O}_4 : \text{H}_2\text{O} = 7,6$;
3 — при $\text{N}_2\text{O}_4 : \text{H}_2\text{O} = 10,2$.

и соотношении $\text{N}_2\text{O}_4 : \text{H}_2\text{O} = 7,53$ может быть выражена уравнениями:

$$\text{при } 40 \text{ ат} \quad k \cdot 10^3 = 3,06Q^{0,515}$$

$$\text{при } 25 \text{ ат} \quad k \cdot 10^3 = 2,887Q^{0,398}$$

где Q показывает, во сколько раз увеличено количество кислорода против стехиометрически необходимого (1, 4, 8 и 12 раз).

Приведенные данные позволяют проанализировать влияние на процесс взаимодействия жидких окислов азота, воды и кислорода таких важных факторов, как температура, давление и соотношение $\text{N}_2\text{O}_4 : \text{H}_2\text{O}$ в растворе.

Проведенные в заводских условиях испытания автоклава непрерывного действия с колпачковыми тарелками показали возможность повышения его производительности в 4—8 раз по сравнению

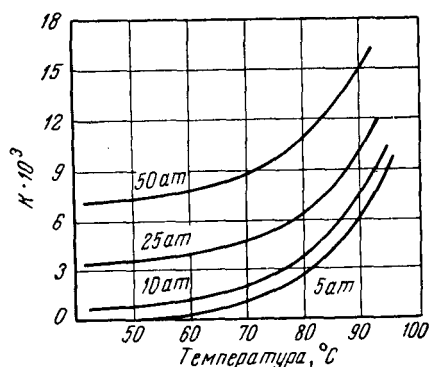


Рис. VIII-17. Константы скорости реакции взаимодействия жидкой четырехокси азота с водными растворами азотной кислоты и кислородом при различных температурах и давлениях.

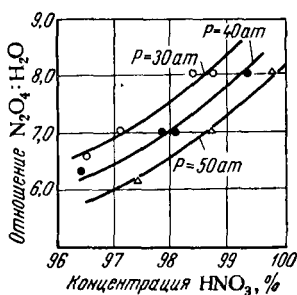


Рис. VIII-18. Зависимость концентрации автоклавной кислоты от соотношения $N_2O_4 : H_2O$ и давления в автоклаве с затопленной насадкой (температура 70°С, число тарелок 11).

с производительностью аппаратов периодического действия при значительно меньшем расходе кислорода. Увеличивая поверхность соприкосновения жидкости с кислородом, можно повысить скорость процесса в автоклаве еще в несколько раз. Представляется возможным вести процесс при более низком давлении и более высокой температуре.

В настоящее время в промышленности получили распространение автоклавы, заполненные раствором, причем наличие насадки способствует лучшему распределению кислорода, барботирующего через слой раствора.

Зависимость концентрации получаемой кислоты от соотношения $N_2O_4 : H_2O$ и давления, по данным К. Т. Кожиной и М. А. Миниовича, приведена на рис. VIII-18. Практические результаты показывают, что концентрация окислов азота в сырой смеси в большей степени влияет на скорость процесса, чем повышение давления.

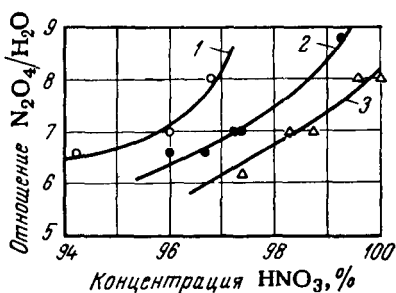


Рис. VIII-19. Влияние типа затопленной насадки автоклава на процесс кислотообразования (давление процесса 50 ат, температура 70°С): 1 — насадка из колец Рашига + 4 тарелки; 2 — насадка из 6 тарелок; 3 — насадка из 11 тарелок.

На рис. VIII-19 приведено влияние типа затопленной насадки автоклава на процесс образования кислоты (по данным К. Т. Коженовой и М. А. Миниовича).

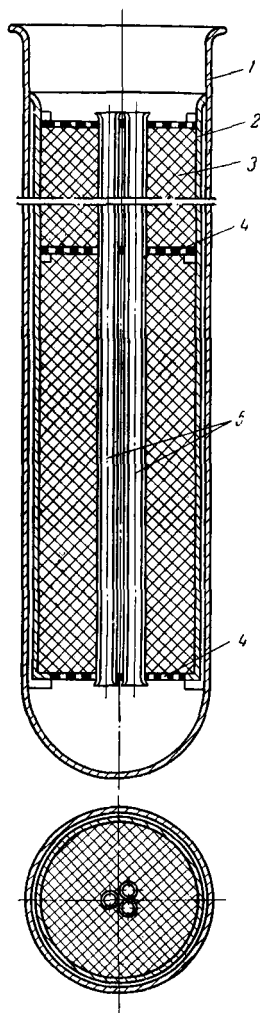


Рис. VIII-20. Автоклав пленочного типа:

1 — реакционный стакан; 2 — обечайка; 3 — алюминиевые кольца; 4 — опорные решетки; 5 — направляющие трубы.

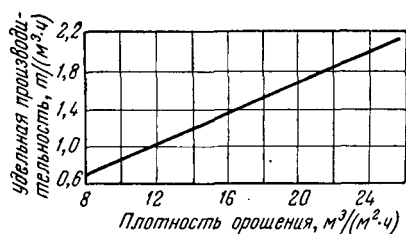


Рис. VIII-21. Зависимость удельной производительности автоклава с орошаемой поверхностью от плотности орошения (концентрация продукции 98–99%, соотношение $\text{N}_2\text{O}_4 : \text{H}_2\text{O} = 7,8–8,9$, давление 40 ат).

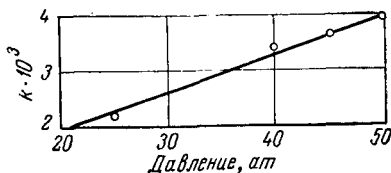


Рис. VIII-22. Зависимость константы скорости реакции от давления (температура 93° С, отношение $\text{N}_2\text{O}_4 : \text{H}_2\text{O} = 8 \div 8,5$).

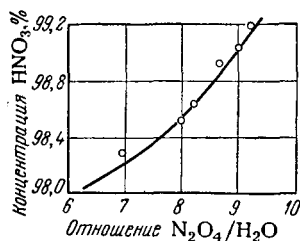


Рис. VIII-23. Зависимость концентрации азотной кислоты от соотношения $\text{N}_2\text{O}_4 : \text{H}_2\text{O}$ (температура 85–90° С, давление 40 ат).

Нами совместно с В. Т. Ефимовым, И. И. Литвиненко, В. И. Алексеевым и др., как указывалось выше, предложен реактор тарельчатого, колпачкового или ситчатого типа с переливными

трубками и окислительным пространством между тарелками, который оказался эффективнее автоклава с затопленной насадкой.

Исследования показали, что большое значение для образования азотной кислоты имеет поверхность контакта жидкости и кислорода. На этом основании был предложен и испытан автоклав с кольцевой насадкой, по которой сырая смесь стекала в виде пленки. Насадка не была погружена в жидкость, а находилась в среде кислорода. В результате значительно увеличилась поверхность контакта раствора с кислородом, улучшились условия диффузии кислорода в жидкость и окисления азотистой кислоты и повысилась скорость образования азотной кислоты. Схема такого автоклава приведена на рис. VIII-20.

При давлении 40 ат, соотношении $N_2O_4 : H_2O = 8,1-8,7$ и времени пребывания раствора в автоклаве 17 мин получали 98,7—99,2%-ную азотную кислоту, а при 25 ат и в тех же условиях 98,4%-ную кислоту. Расход кислорода составлял на 1 т азотной кислоты 110—120 м³. Производительность автоклава пленочного типа при одинаковых условиях работы была на 25—30% выше, чем автоклава с затопленной насадкой. Зависимость удельной производительности автоклава от плотности орошения приведена на рис. VIII-21.

На рис. VIII-22 показана зависимость константы скорости реакции от давления и на рис. VIII-23 влияние соотношения N_2O_4 и H_2O на концентрацию азотной кислоты.

При одинаковых давлении и соотношении $N_2O_4 : H_2O$ константа скорости реакции, рассчитанная по уравнению (VIII, 1), в колонне пленочного типа примерно в 2 раза больше, чем в автоклаве с затопленной насадкой. Так, при 26 ат и соотношении $N_2O_4 : H_2O = 8,5$ эти константы соответственно равны $2,13 \cdot 10^{-3}$ и $0,974 \cdot 10^{-4}$, а при 40 ат и $N_2O_4 : H_2O = 7,6$ они составляют $3,05 \cdot 10^{-3}$ и $1,55 \cdot 10^{-3}$.

Зависимость константы скорости реакции от давления при температуре процесса 90°С и соотношении $N_2O_4 : H_2O = 8-8,5$ определяется уравнением:

$$k \cdot 10^3 = 0,632P + 0,8$$

Увеличение расхода кислорода от 113 до 181 м³ на 1 т моногидрата HNO_3 способствует повышению скорости образования 98—99%-ной азотной кислоты еще в 1,57 раза. Таким образом, реактор типа колонны с орошаемой насадкой является более эффективным, чем обычного типа автоклав с затопленной насадкой.

8. ПРОИЗВОДСТВО КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ НИТРОЗНЫХ ГАЗОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

В настоящее время распространен способ производства концентрированной азотной кислоты из нитрозных газов, полученных окислением аммиака воздухом. В схеме, показанной на рис. VIII-24, аммиак окисляется воздухом в таких же условиях, что и в схеме

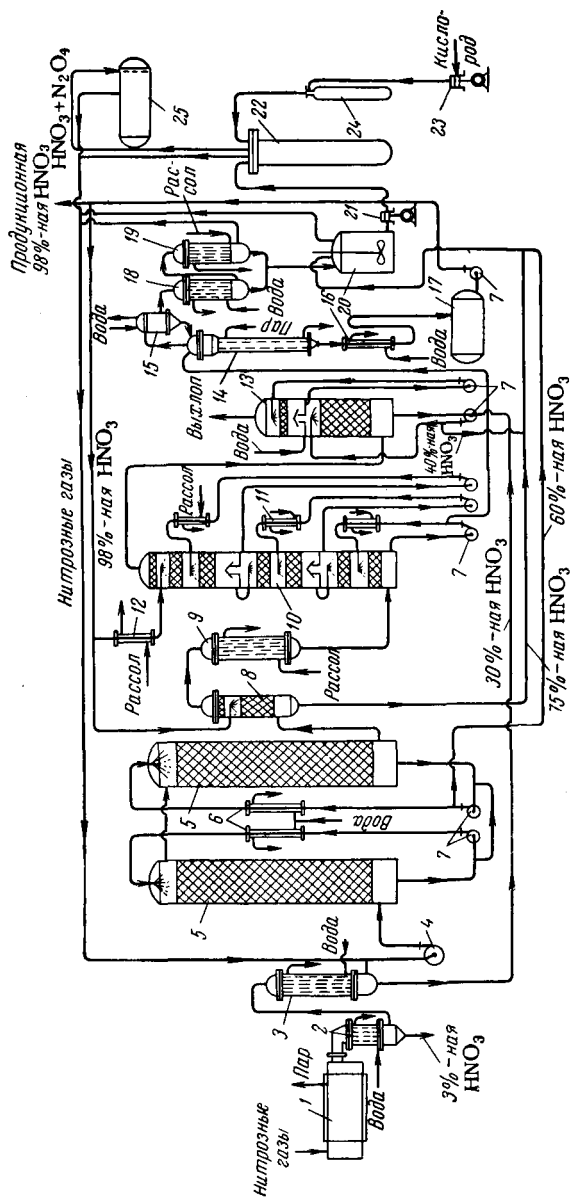


Рис. VIII-24. Схема производства концентрированной азотной кислоты из нитрозных газов, полученных окислением аммиака воздухом при атмосферном давлении:

1 — паровой котел; 2 — скоростной холодильник; 3 — холодильник-конденсатор; 4 — вентилятор (газодувка); 5 — окислительные башни; 6 — кислотные холодильники; 7 — насосы для кислот; 8 — доокислитель; 9 — газовый холодильник; 10 — абсорбционная башня; 11 — рассольные холодильники; 12 — холодильник 98%-ной азотной кислоты; 13 — промывная башня; 14 — отбелочная колонна; 15 — головной холодильник; 16 — водяной холодильник; 17 — сборник чистой 98%-ной азотной кислоты; 18 — всасывающий конденсатор N_2O_4 ; 19 — рассольный конденсатор N_2O_4 ; 20 — смеситель; 21 — поршневой насос ($P=50$ ат); 22 — автоклав; 23 — кислородный компрессор ($P=50$ ат); 24 — кислородный баллон; 25 — бак сырой кислоты.

производства разбавленной азотной кислоты при атмосферном давлении. Концентрация в смеси поддерживается в пределах 10—11,5%.

Для отделения от нитрозных газов избытка реакционной воды газы пропускают через скоростной холодильник 2, в котором их температура снижается с 200 до 34—40° С. Для предотвращения окисления нитрозных газов скоростной холодильник обычно монтируют непосредственно за паровым котлом без промежуточной соединительной коммуникации.

В скоростном холодильнике отделяется 2—3%-ная азотная кислота, которая в последующих стадиях процесса не участвует. После холодильника слабо окисленные нитрозные газы (отношение окислов азота к воде составляет 5,1 : 1) поступают в газовый холодильник 9. Здесь выделяется 25—35%-ная кислота, которая поступает в смеситель сырой смеси 20, а нитрозные газы при помощи вентилятора 4 подаются в две последовательно включенные окислительные башни 5, работающие под давлением до 1400 мм вод. ст. Тепло реакции окисления окиси азота отводится циркулирующей через водяные холодильники 6 кислотой, которая образуется в башне в результате частичной конденсации паров воды. Концентрация азотной кислоты в первой башне достигает 50—55%, во второй 60—62%. Из первой башни кислота передается во вторую, а из второй отводится в смеситель 20.

Для окисления окиси азота на 93% удельный окислительный объем может быть 11,5 м³ на 1 т HNO₃ в сутки. Если вместо двух башен ставить три с тем же удельным объемом, степень окисления газов будет выше 93%. С точки зрения расхода кислорода введение в цикл третьей башни выгодно, однако это связано с дополнительными расходами нержавеющей стали.

На некоторых заводах перед окислительными башнями устанавливают промывную башню для улавливания из газов неокислившегося аммиака и опасных для производства нитратов и нитритов аммония.

Дальнейшее окисление NO проводят 98%-ной азотной кислотой в доокислителе 8, причем количество кислоты должно быть таким, чтобы отходящая кислота содержала не более 75% HNO₃.

Азотная кислота после доокислителя также собирается в смесителе 20. Окисленные нитрозные газы охлаждаются рассолом в трубчатом холодильнике 9 до —10° С и поступают в башню 10 на поглощение 98%-ной азотной кислотой.

Процесс поглощения двуокиси азота проводится в три ступени при температуре около —10° С. В первой ступени колонны циркулирует кислота, содержащая до 30% двуокиси азота, во второй — до 20, в третьей — до 10% NO₂. В верхнюю часть колонны подается свежая, предварительно охлажденная до —10° С азотная кислота. Тепло, выделяющееся при растворении окислов азота, отводится в холодильниках 11.

Каждая ступень поглощения в колонне имеет два слоя насадки: верхний слой орошается перетекающим раствором, нижний — раствором, циркулирующим при помощи насосов. Раствор азотной кислоты, насыщенный двуокисью азота, отводится из нижней ступени в отбелочную колонну 14, отходящие газы — в башню 13, где промываются разбавленной азотной кислотой, поступающей из холодильника 3. Кислота предварительно отбеливается от растворенных окислов азота продувкой воздухом.

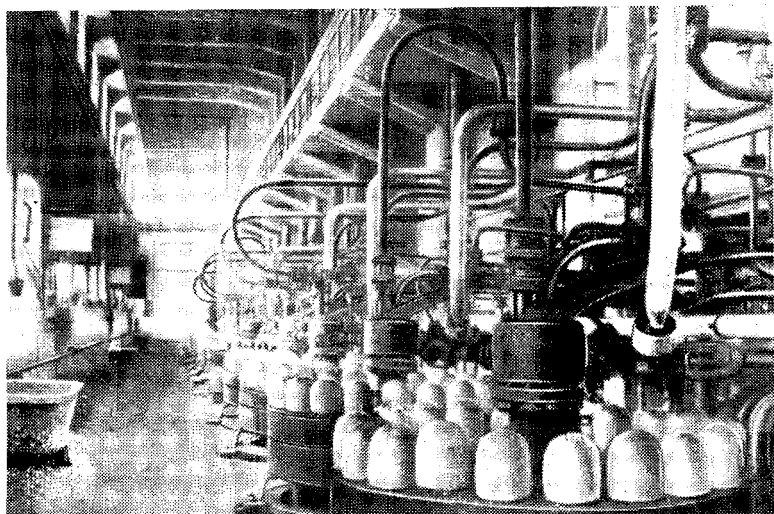


Рис. VIII-25. Общий вид автоклавного отделения.

Промывная башня 13 работает без охлаждения. За счет поглощения паров кислоты и частично двуокиси азота кислота концентрируется до содержания $\sim 40\%$ HNO_3 и отводится в смеситель сырой смеси. Окончательно газ промывается водой в башне 13 на верхнем слое насадки. Разбавленная кислота после промывки выводится из системы.

При нагревании раствора окислов азота в азотной кислоте в отбелочной колонне 14, снабженной паровой рубашкой, отгоняется чистая двуокись азота. Азотная кислота после охлаждения в холодильнике 16 собирается в сборник 17, откуда часть ее отводится на склад в качестве товарного продукта, а остальное количество возвращается в цикл для поглощения NO_2 из газов. Двуокись азота после отбелочной колонны 14 охлаждается до 40°C в холодильнике 15. Образующийся конденсат — азотная кислота в виде флегмы поступает на орошение отбелочной колонны 14.

Затем окислы азота охлаждаются примерно до 20°C водой в первом холодильнике 18 и рассолом до -8°C во втором холодильнике

нике 19. Жидкая четырехокись азота направляется в смеситель 20, сюда же поступает разбавленная азотная кислота. Смесь насосом (периодически или непрерывно) подается в автоклав 22, где взаимодействует с кислородом, поступающим при помощи компрессора 23 через буферный баллон при 40—50 атм.

Полученная в автоклаве кислота содержит около 25% избыточной четырехокиси азота. Раствор собирается в баке 25 и отбеливается в колонне 14. Все выделяющиеся из сборников нитрозные газы, а также продувочные газы присоединяются к нитрозным газам перед вентилятором 4.

Общий вид автоклавного отделения показан на рис. VIII-25. Азотная 75%-ная кислота из доокислителя (см. рис. VIII-28) перерабатывается в автоклаве в 98%-ную. Это связано с увеличением нагрузки на автоклавы примерно в 1,5 раза. Из всего количества кислоты, получаемой в автоклаве, около 0,2 т (на 1 т выработки) расходуется на окисление окиси азота. Если суммарный расход кислорода на 1 т товарной продукции составляет 140—150 м³, то из них 89 м³ расходуется на окисление нитрозных газов.

По практическим данным расходные коэффициенты и количество отходов составляют:

	На 1 т HNO ₃	На 1 т N
Аммиак, т	0,294	1,34
Электроэнергия, квт · ч	270	1 220
Кислород, м ³	150	675
Вода, м ³	190	863
Платина, г	0,05	0,225
Холод, ккал	400 000	1 820 000
Количество пара в отходах, Гкал	0,13	0,61

Инженер И. П. Сидоров разработал насос оригинальной конструкции*, применение которого дает возможность организовать непрерывный процесс работы автоклава под давлением до 50 атм.

На рис. VIII-26 показана схема подачи сырой смеси в реактор двухкамерным насосом системы Сидорова. Сущность ее сводится к следующему.

Сырая смесь из сборника через фильтр 1 и газоотделитель 2 поступает в первую камеру агрегата, представляющего собой скальчатый насос с дифференциальным поршнем. В первой камере поршень имеет меньший диаметр, во второй камере больший. Первая камера отделяется от второй направляющей перегородкой 7 с пришлифованным сальником. Вторая камера насоса перекачивает менее агрессивную жидкость — 40—50%-ную азотную кислоту, поэтому для второй камеры значительно проще изготовить сальник, надежно работающий даже при перепаде давления до 50 ат. Таким образом, вторая камера является защитной и выполняет роль своеобразного сальника для первой камеры.

* Авт. свид. СССР 101990, 6/XII 1955 г.

Противодавление после обеих камер, а следовательно, и давление внутри них, одинаково, поэтому переток жидкости из камеры в камеру исключается в любом направлении. Отсюда ясно, что внутренний сальник работает в облегченных условиях (перепад давления равен нулю) и должен быть не столько плотным, сколько кислотостойким. В соответствии с приведенной схемой работы во вторую камеру можно подавать 2—3%-ную азотную кислоту или даже чистую воду без опасения разбавить ими жидкие окислы азота или потерять часть кислой смеси с циркулирующей водой.

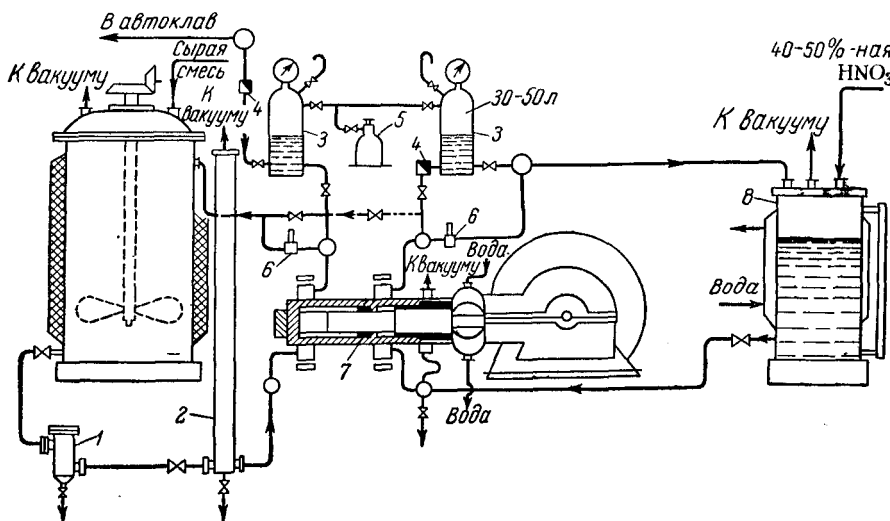


Рис. VIII-26. Схема подачи раствора двухкамерным насосом системы И. П. Сидорова в автоклав непрерывного действия:

1 — фильтр для жидкости; 2 — газоотделитель; 3 — газовые колпаки; 4 — обратный клапан; 5 — баллон азота; 6 — предохранительные клапаны; 7 — направляющая перегородка с сальником; 8 — буферный сборник кислоты.

Из первой камеры кислая смесь под давлением 50 ат направляется в реактор-автоклав по линии, на которой установлен газовый колпак 3, предназначенный для смягчения толчков, неизбежных при поршневом насосе. Газовая подушка создается азотом, подаваемым из баллона 5. На линии выхода разбавленной азотной кислоты из второй камеры стоит второй газовый колпак 3, в который азот поступает из того же баллона 5. Пройдя дроссельный вентиль, где давление кислоты снижается с 50 до 1 ат, она возвращается в сборник 8 и снова поступает во всасывающий патрубок. Во избежание перегрева разбавленной кислоты за счет тепла, выделяющегося при трении деталей насоса, буферный сборник 8 охлаждается водой.

Для соблюдения санитарных условий труда в цехе и повышения надежности работы насоса к внешнему сальнику второй ка-

меры присоединяют вакуум-насос. Благодаря этому небольшие количества паров азотной кислоты, которые могут пройти через сальник, не проникают в воздух производственного помещения, а собираются и возвращаются в производственный цикл.

Другой вариант работы насоса предложен Г. Б. Симоновым и К. Т. Кожиновой*. Если закрыть дроссельный вентиль на линии разбавленной азотной кислоты и открыть вентиль на трубопроводе, соединяющем линию азотной кислоты с линией сырой смеси (на рис. показано пунктиром), то компоненты будут поступать из обеих камер в автоклав одновременно. При этом первая камера будет перекачивать чистые окислы азота или раствор N_2O_4 в концентрированной азотной кислоте, а вторая камера во всех случаях будет подавать разбавленную азотную кислоту соответствующей концентрации.

При установившемся режиме работы цеха всю кислоту, выделяющуюся в газовом холодильнике, окислительных башнях, доокислителе и промывной башне, можно собирать в один сборник; в другую емкость будут поступать жидкие окислы азота. С помощью двухкамерного насоса их одновременно подают в реактор непрерывного действия, при этом жидкая четырехокись азота будет перекачиваться первой камерой насоса, азотная кислота — второй.

При такой схеме значительно упрощается аппаратура и интенсифицируется процесс образования кислоты, а также отпадает необходимость в смесителях периодического действия и сокращается количество реакторов-автоклавов. Кроме того, процесс легко автоматизируется с помощью небольшого количества регулирующих приборов. Размеры обеих камер можно подобрать таким образом, чтобы жидкие компоненты подавались в требуемом объеме или при помощи байпасов можно было регулировать производительность любой камеры насоса в нужных пределах.

9. АППАРАТУРА И ПОКАЗАТЕЛИ РАБОТЫ УСТАНОВКИ ДЛЯ НЕПОСРЕДСТВЕННОГО ПОЛУЧЕНИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Скоростной газовый холодильник, изображенный на рис. VIII-27, представляет собой трубчатку, состоящую из труб диаметром 21 мм и длиной 3000 мм в количестве 1639 шт. с поверхностью теплообмена 325 м². Верхний входной штуцер холодильника присоединяется непосредственно к штуцеру котла-утилизатора. Пучок труб заключен в кожух диаметром 1800 мм. Общая высота холодильника 5925 мм. Горячие нитрозные газы проходят по трубкам противотоком воде и охлаждаются с 200 до 35° С, при этом вода в межтрубном пространстве нагревается от 20 до 30° С.

* Авт. свид. СССР 118175, 9/VI 1958 г.; Бюлл. изобр., № 4 (1959).

Продолжительность пребывания газов в трубках холодильника в пределах 0,1—0,2 сек. Удельная поверхность теплообмена равна примерно 4 м²/т HNO₃ в сутки.

Холодильник-конденсатор, устанавливаемый после скоростного холодильника, представляет собой пучок труб диаметром 50 мм, заключенных в кожух с проточной водой. Удельная поверхность холодильника ~2,5 м²/т HNO₃ в сутки; концентрация конденсата 25—35 % HNO₃.

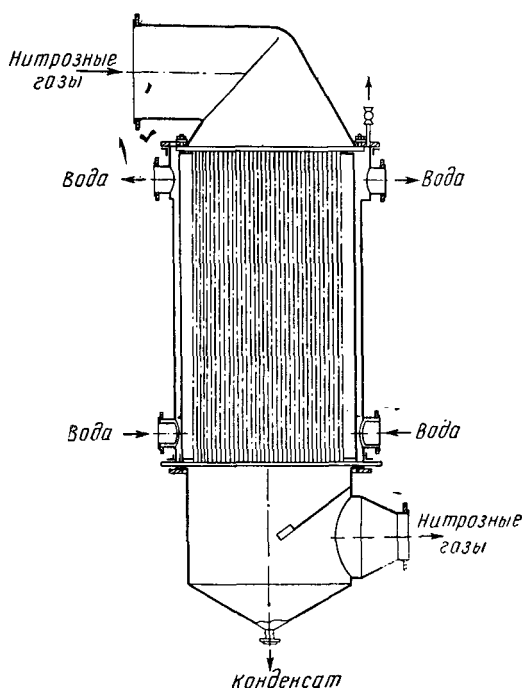


Рис. VIII-27. Скоростной газовый холодильник.

Окислительные башни устанавливаются из расчета удельного объема ~11,5 м³/т HNO₃. Конструкция окислительной башни ничем не отличается от конструкций абсорбционных колонн, работающих при атмосферном давлении (см. рис. VI-6). Башни имеют насадку из колец, плотность орошения башни 8—10 м³/(м²·ч). При окислительных башнях ставят кислотные холодильники — обычные трубчатки, охлаждаемые проточной водой, с удельной поверхностью ~3 м²/т HNO₃ в сутки.

Доокислитель (рис. VIII-28) представляет собой башню диаметром 2250 мм и высотой цилиндрической части 7500 мм. Башня выполняется из кислотоупорной стали, стенки в месте ввода и распределения концентрированной азотной кислоты футерованы

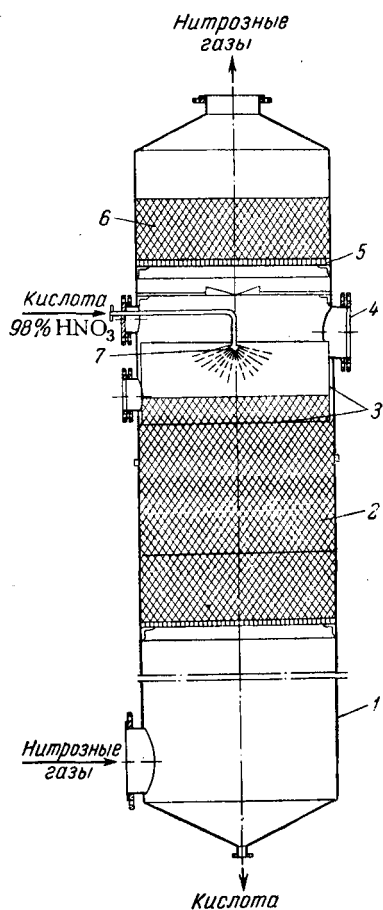


Рис. VIII-28. Доокислитель:

1 — кожух; 2 — насадка; 3 — футеровка (листовой алюминий); 4 — лаз; 5 — решетка; 6 — слой колец для улавливания брызг; 7 — разбрызгиватель.

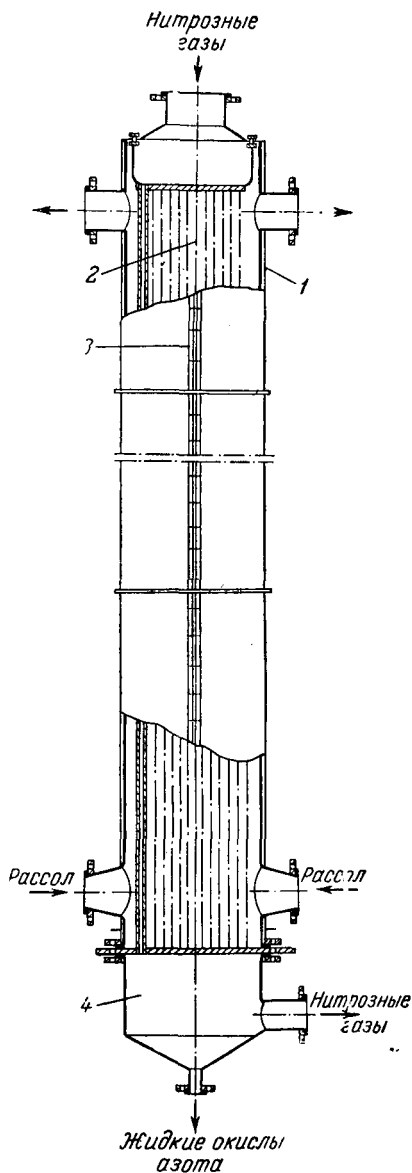


Рис. VIII-29. Конденсатор окислов азота:

1 — кожух; 2 — трубы; 3 — линия разъема кожуха; 4 — отделитель жидкости.

алюминием. Насадка располагается в башне двумя слоями: в нижнем протекает реакция окисления окиси азота, верхний служит брызгоотделителем. Удельный объем доокислителя составляет $\sim 0,3 \text{ м}^3/\text{т HNO}_3$ в сутки. Поверхность теплообмена газового холодильника, устанавливаемого после доокисления, равна примерно $3 \text{ м}^2/\text{т HNO}_3$ в сутки.

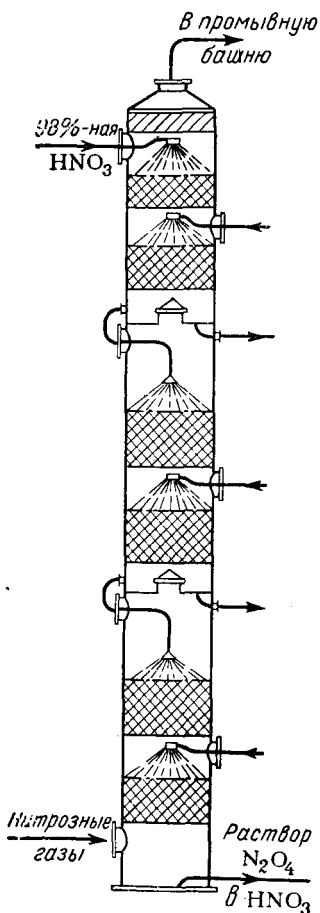


Рис. VIII-30. Колонна для поглощения окислов азота концентрированной азотной кислотой.

Конденсатор окислов азота изготавливается из 255 труб диаметром 32 мм (рис. VIII-29). Длина труб около 6500 мм, поверхность охлаждения 175 м^2 , удельная поверхность теплообмена $\sim 3,5 \text{ м}^2/\text{т HNO}_3$ в сутки. Трубы и трубные решетки выполняются из 99,5%-ного алюминия. Трубчатка заключена в стальной кожух диаметром 920 мм и высотой 8000 мм. Нижняя камера конденсатора является сепаратором. Для облегчения чистки аппарата кожух делают разъемным.

Колонна для поглощения окислов азота. Для поглощения окислов азота охлажденной концентрированной азотной кислотой служит сварная трехступенчатая колонна, показанная на рис. VIII-30. Аппарат изготавливается из алюминия диаметром 2100 мм, высотой 18 000 мм и с удельным объемом $1,25 \text{ м}^3/\text{т HNO}_3$ в сутки. В центре горловины имеются две внутренние перегородки, которые перекрыты зонтами для перехода газов и разделяют колонну на три части (ступени поглощения). В каждой ступени имеется два слоя кольцевой насадки, из которых верхний орошается кислотой, стекающей самотеком с предыдущей ступени, а нижний — кислотой, циркулирующей при помощи насоса и проходящей через рассольный холодильник. Газ последовательно проходит все три ступени снизу вверх; кислота, предварительно охлажденная до -10°C , подается на ороше-

ние верхней ступени. Концентрация окислов азота в кислоте составляет 28—30%. Поверхность теплообмена выносных рассольных холодильников составляет $1,8 \text{ м}^2/\text{т HNO}_3$ в сутки.

Промывная башня устанавливается после поглотительной колонны. Она изготавливается из нержавеющей стали и имеет удельный объем $0,55 \text{ м}^3/\text{т HNO}_3$ в сутки.

Отбелочная колонна. Для разделения полученного раствора на азотную кислоту и окислы азота применяются отбелочные колонны насадочного типа и тарельчатые.

Тарельчатая колонна (рис. VIII-31) состоит из двух алюминиевых цельнотянутых (высокой чистоты) труб диаметром 345 мм, соединенных фланцами. В верхней трубе высотой 2670 мм расположены семь тарелок. Труба заключена в стальную рубашку диаметром 410 мм для обогрева паром и покрыта изоляционным слоем толщиной 40 мм. Расстояние между тарелками равно 325 мм. Перетекающая через край кармана кислота попадает на колпак, перекрывающий тарелку, и по нему стекает в кольцевой карман между тарелкой и стенкой колонны.

В верхней трубе высотой 2100 мм имеются чередующиеся полутарелки, по которым кислота перетекает в виде тонкого слоя каскадного потока. Эта часть колонны работает как дефлегматор и не обогревается. Продолжительность работы аппарата не превышает одного года.

Колонна насадочного типа представляет собой алюминиевый цилиндр с насадкой. Диаметр колонны 1000 мм, высота 7000 мм. Нижняя часть колонны — кипятильник с двумя секциями нагревательных труб. Азотная кислота из автоклава подается в верхнюю часть насадки и, стекая по ней, обменивается теплом с идущими навстречу кислоте окислами азота. Далее кислота поступает в кипятильник, где из нее уда-

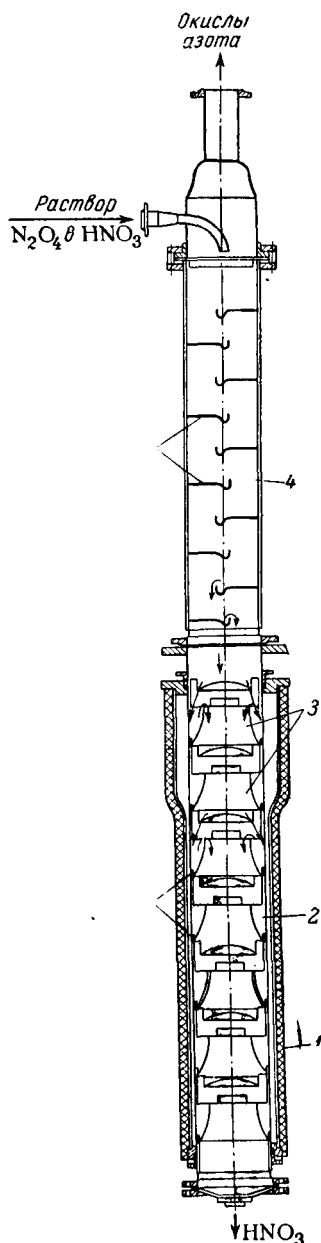


Рис. VIII-31. Отбелочная колонна:

1 — стальная рубашка; 2 — нагревательная часть с тарелками; 3 — тарелки; 4 — теплообменная часть с каскадными тарелками; 5 — каскадные полутарелки; 6 — уплотнения.

ляются растворенные окислы азота, и стекает через нижний штуцер при температуре $\sim 85^\circ \text{C}$. Газообразные окислы азота (температура $\sim 60^\circ \text{C}$) отводятся через верхний штуцер.

Колонна насадочного типа проще в изготовлении и сборке и более надежна в эксплуатации, чем тарельчатая. Поверхность нагрева этой колонны составляет около $0,3 \text{ м}^2/\text{т}$ HNO_3 в сутки, поверхность теплообмена в конденсаторах для охлаждения выделенных окислов азота — примерно $3,5 \text{ м}^2/\text{т}$ HNO_3 в сутки. Первый конденсатор охлаждается водой, второй рассолом.

Смеситель. Сырая смесь, содержащая воду, жидкие окислы азота и азотную кислоту, может расслаиваться, поэтому перед подачей в автоклав ее перемешивают. Роль промежуточного сборника-смесителя выполняет аппарат, изображенный на рис. VIII-32.

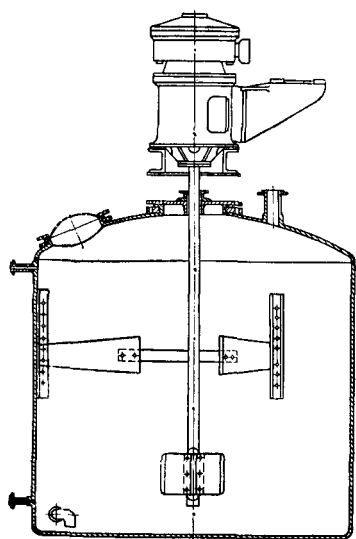


Рис. VIII-32. Смеситель.

Диаметр аппарата 2200 мм, высота цилиндрической части 1830 мм. Редуктор и электродвигатель, приводящие в действие мешалку, укреплены на крышке аппарата, вертикальный вал проходит через сальниковое уплотнение внутрь смесителя. Мощность электродвигателя 11 кВт.

Для наблюдения за уровнем жидкости аппарат снабжен водомерным стеклом. Кислая смесь отводится через нижний боковой штуцер.

Автоклав периодического действия состоит из толстостенного стакана, выполненного из углеродистой стали и рассчитанного на давление 50 ат. Внутренний диаметр аппарата 1140 мм, высота около 8500 мм, толщина стенок 36 мм. Габаритная высота аппарата с головкой и подставкой равна 9860 мм.

В стальной стакан вставлены два стакана из чистого (99,8%-ного) алюминия; внешний, толщиной 6 мм, служит для защиты стального корпуса автоклава от коррозии под действием кислой смеси в случае повреждения внутреннего центрального стакана; центральный стакан закрепляется во фланце корпуса и поддерживается в вертикальном состоянии. Толщина стенки реакционного стакана 25 мм, внутренний диаметр 1020 мм.

Автоклав закрывают крышкой (на болтах), футерованной изнутри листовым алюминием. Через крышку автоклава проходит шесть труб различного диаметра. Первая из них служит для наполнения автоклава, вторая — для перелива избытка смеси в смеситель, третья — для отвода газов при продувке, четвертая — соединена с манометром. Две длинные трубы используются для отвода готовой кислоты и подачи кислорода.

Кислород поступает в нижнюю часть колонны через пористую керамическую перегородку и одновременно через штуцер во фланце

корпуса в пространство между корпусом автоклава и реакционным стаканом для уравнивания давления внутри и вне реакционного стакана во избежание его разрыва. В нижней части корпуса автоклава расположен штуцер с отводной трубкой, при помощи которой контролируется целостность реакционного и защитного стаканов. Температура в реакционном стакане колеблется от 0 (при наполнении) до 70—75°С при установившемся режиме и может достигать 100°С при отклонениях. В случае нормальной эксплуатации реакционный стакан работает 9—12 месяцев.

Автоклав периодического действия запускается в следующей последовательности.

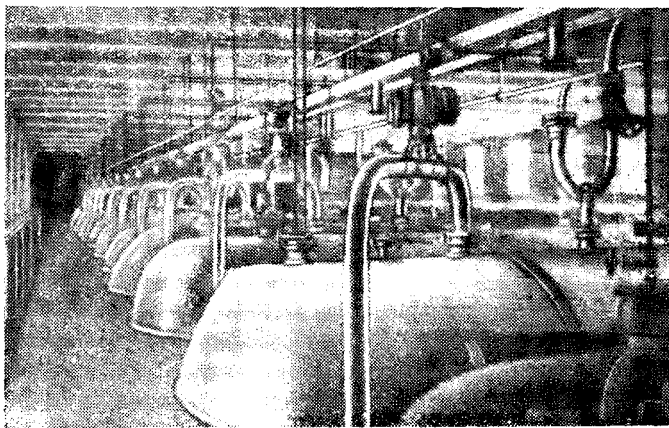


Рис. VIII-33. Общий вид хранилищ концентрированной азотной кислоты.

1. Приготовленная в смесителе сырая смесь подается при непрерывном перемешивании центробежным насосом во внутренний стакан автоклава. Стакан переполняется, и избыток кислой смеси перетекает по второй трубе обратно в смеситель. На переточной линии имеется смотровое стекло, через которое наблюдают за наполнением автоклава. По заполнении автоклава останавливают насос, причем высота газовой подушки должна быть 1 м.

2. Затем закрывают все вентили и подают кислород, постепенно повышая давление в аппарате до 50 ат. Кислород поступает одновременно в реакционный стакан и в рубашку автоклава.

3. После того как давление в аппарате достигнет 50 ат, приоткрывают продувочный вентиль для отвода газов. Поток кислорода и продувочных газов регулируют таким образом, чтобы давление в аппарате поддерживалось на одном уровне (50 ат). В начале продувки из автоклава выходят газы более богатые азотом, к концу операции, когда практически вся смесь уже переработана

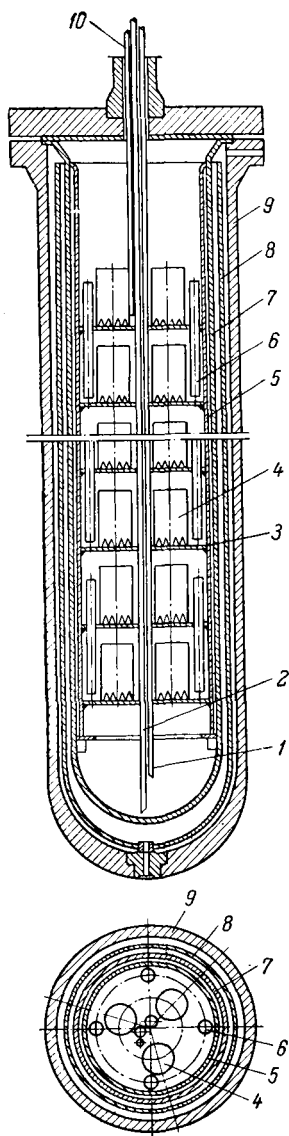


Рис. VIII-34. Автоклав непрерывного действия с колпачковыми тарелками: 1 — труба для подачи кислорода; 2 — труба для выдачи продукционной кислоты; 3 — тарелки; 4 — барботажный колпак; 5 — насадка; 6 — переливная труба; 7 — реакционный стакан; 8 — защитный стакан; 9 — корпус автоклава; 10 — труба для подачи сырой смеси.

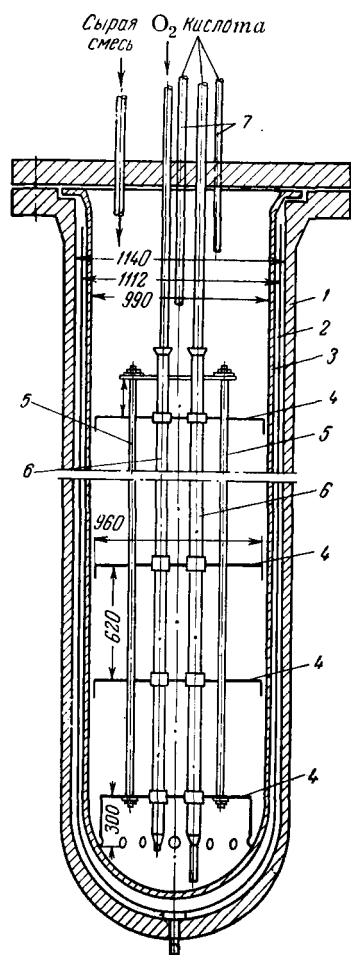


Рис. VIII-35. Автоклав непрерывного действия с ситчатыми тарелками: 1 — корпус; 2 — защитный стакан; 3 — реакционный стакан; 4 — ситчатые тарелки; 5 — распорные штанги; 6 — чехольные трубы (каналы); 7 — переливные трубы.

в 98—99%-ную азотную кислоту, содержание кислорода в газах почти не изменяется. Это и является признаком окончания реакции.

4. Прекращают подачу кислорода, закрывают продувочный вентиль и при избыточном давлении, сохраняющемся в автоклаве, отводят кислоту в сборники-хранилища (рис. VIII-33). Кислоту отводят медленно, причем одновременно наблюдают по дифференциальному манометру, чтобы в приемном баке сохранялось разрежение.

Автоклавы непрерывного действия. Автоклав с насадкой в виде колпачковых тарелок с переливными трубками показан на рис. VIII-34, а с ситчатыми — на рис. VIII-35. Насадка в виде ситчатых тарелок обеспечивает непрерывный режим работы автоклава. Тарелки собираются и скрепляются между собой в форме этажерки, которая свободно вставляется внутрь реакционного стакана. Тарелки (9 шт.) диаметром 830 мм и толщиной 8 мм расположены на расстоянии 620 мм друг от друга. Они поддерживаются с помощью четырех алюминиевых штанг и в целом образуют жесткую конструкцию высотой около 5500 мм. Внизу штанги закреплены в последней тарелке, вверху соединены кольцом. На каждой тарелке имеется 900 отверстий диаметром 2 мм, расположенных с шагом 30 мм. Автоклав почти полностью заполнен раствором.

Все детали насадки автоклава обоих типов выполняются из алюминия марки А95. Через тарелки автоклавов пропущены две трубы, они служат чехлами (каналами) для кислородной и кислотной труб. Конец трубы, по которой подается кислород, опущен под нижнюю тарелку. Конец трубы для отвода готовой кислоты из автоклава опущен почти до дна реакционного стакана. В верхней части автоклава через его крышку проходят еще две трубы длиной 1500 мм и 800 мм, служащие для перелива избытка жидкости в приемный резервуар.

Уровень жидкости в автоклаве должен быть таким, чтобы газовая подушка над жидким слоем была высотой 800—1500 мм, а толщина слоя жидкости на верхней тарелке равнялась 700—1400 мм. Производительность автоклава непрерывного действия в 3—5 раз больше производительности аппарата периодического действия. Для изготовления аппаратов, устанавливаемых в цехе синтеза концентрированной азотной кислоты, можно вместо алюминия применять сталь марки ЭИ-654*.

10. ПРОИЗВОДСТВО КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ НИТРОЗНЫХ ГАЗОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Аммиачно-воздушная смесь, получаемая в смесителе 1 (рис. VIII-36) под давлением в пределах 6—8 атм, сжигается в конверторе 2 при температуре 880—910° С. Тепло реакции окисления аммиака

* Симонов Г. Б., авт. свид. СССР 118099, 13/VI 1955 г.; Бюлл. изобр., № 4 (1959).

котором давление снижено до 1 ат. Выделяющаяся смесь газообразной NO_2 и газов из смесителя 9 добавляется к основному потоку из отбелочной колонны 14, конденсируется при охлаждении рассолом в трубчатке 16 и возвращается в смеситель 9.

Сырая кислота, поступающая в бак 12 при температуре 70—80°С, охлаждается рассолом примерно до 0°С и подается в отбелочную колонну 14. Это позволяет уменьшить унос паров азотной кислоты с газообразными окислами азота, выходящими из колонны, и сократить ее количество в цикле. Чистая 98%-ная азотная кислота выходит из нижней части колонны 14 и после охлаждения водой в трубчатке 15 собирается в баке 17.

По этой схеме только часть окислов азота перерабатывается в концентрированную азотную кислоту, остальное количество выпускается в виде разбавленной 50—55%-ной HNO_3 . Однако нитрозные газы, выходящие из конденсаторов 7 и 8, можно полностью окислить до NO_2 , а затем поглотить образующуюся двуокись азота концентрированной азотной кислотой при охлаждении. При нагревании нитрозные газы выделяются из раствора и перерабатываются в автоклаве в 98%-ную кислоту. В этом случае в концентрированную кислоту можно перевести до 70% окислов азота и лишь 30% выделить из скоростного холодильника 5 в виде разбавленной 30%-ной кислоты. Такое варьирование придает гибкость предлагаемой схеме и позволяет изменять количества выпускаемых концентрированной и разбавленной кислот в зависимости от требований потребителей.

11. ПРОИЗВОДСТВО КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ИНВЕРСИОННЫХ ГАЗОВ

Схема установки для производства концентрированной азотной кислоты из инверсионных газов приведена на рис. VIII-37.

Источником получения окислов азота являются растворы азотистокислых солей, подвергаемых инверсии непрерывным способом в колонне 10 при действии 42%-ной азотной кислоты. Процесс проводят при 70—105°С, причем кислоту предварительно подогревают паром до 65°С в подогревателе 11, а щелока до 105°С в подогревателе 15. Инвертируемые щелока в нижней части колонны 10 продувают воздухом, подаваемым вентилятором 6, для выделения из них растворенной окиси азота. Затем раствор солей упаривают в вакуум-испарителе 12 и подают через сборник 4 на кристаллизацию.

Исходная 42%-ная азотная кислота поступает из хранилища 2 в колонну предварительного концентрирования 8, где при нагревании до 70°С и разрежении до 55 мм рт. ст. концентрация кислоты увеличивается до 59%. Часть этой кислоты подается в колонну 17 для окисления окиси азота, остальное количество проходит колонну разложения 13, где при нагревании паром до 125°С раствор

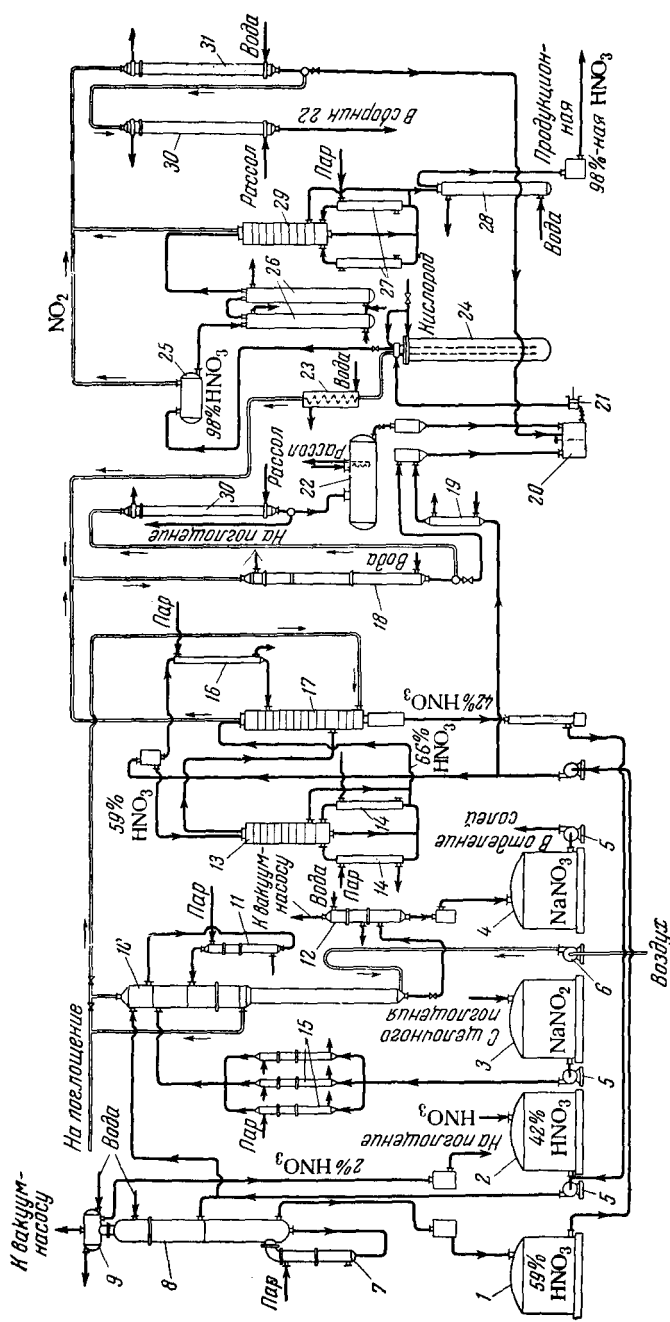


Рис. VII-37. Схема установки для производства концентрированной азотной кислоты с использованием инверсионных газов: 1 — хранение 59%-ной кислоты; 2 — хранение 42%-ной кислоты; 3 — хранение щелочей; 4 — сборник раствора нитрата натрия; 5 — насосы; 6 — вегилятор; 7, 14 — кипятильники; 8 — колонна предварительного концентрирования кислоты; 9 — конденсатор; 10 — инверсионная колонна; 11 — подогреватель 42%-ной кислоты; 12 — вакуум-испаритель; 13 — колонна для разложения кислоты; 15 — подогреватель раствора нитрата натрия; 16 — подогреватель 59%-ной кислоты; 17 — окислительная колонна; 18, 31 — водяные холодильники газов; 19 — холодильник 59%-ной кислоты; 20 — смеситель; 21 — поршневой насос; 22 — сборник жидких окислов азота; 23 — холодильник газов; 24 — автоклав непрерывного действия; 25 — сборник концентрированной кислоты; 26, 28 — холодильники кислоты; 27 — кипятильник; 29 — отбелочная колонна; 30 — конденсатор; 31 — вегилятор.

азотной кислоты концентрируется до 66% HNO_3 ; выделяющиеся пары содержат 45% HNO_3 .

Полученная кислота (пары и раствор) поступает в колонну 17: в нижнюю ее часть идут пары 45%-ной кислоты при 125°C , в среднюю — 59%-ная кислота при 110°C , в верхнюю — 66%-ная кислота при 125°C . Сюда же для окисления направляются окислы азота из инверсионной колонны 10. После колонны раствор, содержащий 42% HNO_3 , при 70°C снова поступает на предварительное концентрирование или на инверсию нитрит-нитратных щелочков.

Окисленные инверсионные газы охлаждаются водой в холодильнике 18 и сжижаются в конденсаторе 30 при -10°C . Жидкая четырехокись азота поступает в хранилище 22, затем смешивается в аппарате 20 с некоторым количеством 59%-ной азотной кислоты и подается насосом высокого давления 21 в автоклав 24 на переработку. Концентрированная кислота после автоклава непрерывно отводится в промежуточный сборник 25, продувочные газы через холодильник 23 поступают в конденсатор окислов азота 18. Автоклавная кислота, содержащая до 40% окислов азота, охлаждается в двух последовательно установленных трубчатках 26 водой, затем рассолом до 0°C и при этой температуре поступает на верхнюю тарелку отбелочной колонны 29.

Выделившиеся в колонне 29 окислы азота конденсируются в трубчатых холодильниках 31 и 30 сначала водой, потом рассолом и возвращаются в производство. Чистая кислота после охлаждения в теплообменнике 28 поступает на склад готовой продукции.

Приведенная схема характеризуется следующими расходными коэффициентами:

	На 1 т HNO_3	На 1 т N
Азотистокислый натрий (в пересчете на сухую соль), т	0,5	2,5
Азотная кислота (42%-ная), т	1,02	4,6
Пар, Гкал		
$P = 2,5 \text{ ат}$	2,1	9,5
среднего давления	0,23	1,06
Электроэнергия, квт · ч	230	1 035
Кислород, м^3	100	450
Вода охлаждающая, м^3	70	315
Холод, ккал	200 000	900 000

В случае применения для окисления окиси азота не 98%-ной, а более разбавленной азотной кислоты увеличивается расход пара и усложняется схема производства, но одновременно снижается расход кислорода с 150 до 100 $\text{м}^3/\text{т}$ HNO_3 . Кроме того, аппараты, работающие при высокой температуре с кислотой концентрацией до 66%, следует изготавливать из ферросилида.

На рис. VIII-38 приведена другая схема получения азотной кислоты из инверсионных газов.

Раствор нитрит-нитрата кальция инвертируют в колонне непрерывного действия 1 азотной кислотой (53%) при температуре

85° С, поддерживаемой с помощью острого пара. Для выделения растворенной окиси азота инвертируемые щелока продувают в колонне 2 воздухом или кислородом. Окись азота направляют в окислительную колонну 4 с насадкой из колец Рашига, орошаемую подогретой до 100° С 53%-ной азотной кислотой, концентрация которой снижается до 45% HNO_3 . За счет этого соответствующее количество NO превращается в NO_2 .

Газы из окислителя 4 смешиваются с газами продувочной колонны 2, содержащими кислород, и поступают в холодильник 5, охлаждаемый водой. Здесь происходит дальнейшее окисление NO и

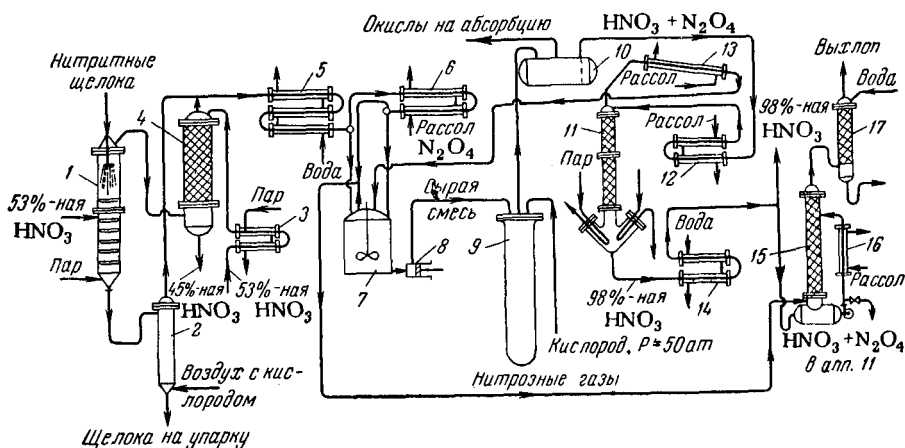


Рис. VIII-38. Схема установки для производства концентрированной азотной кислоты из инверсионных газов:

1 — инверсионная колонна; 2 — колонна отбелки щелоков; 3 — подогреватель кислоты; 4 — окислитель NO ; 5 — холодильник-конденсатор паров азотной кислоты; 6, 13 — конденсаторы N_2O_4 ; 7 — сборник сырой смеси; 8 — насос; 9 — автоклав; 10 — приемник сырой кислоты; 11 — отбелочная колонна; 12 — холодильник сырой кислоты; 14 — холодильник товарной азотной кислоты; 15 — поглотительная колонна; 16 — холодильник; 17 — водяной промыватель газов.

образование азотной кислоты из двуокиси азота и водяных паров, содержащихся в газах. При охлаждении водой кислота конденсируется, отделяется по выходе из холодильника 5 от газов и собирается в смесителе для сырой смеси 7. Дальнейшее охлаждение газов и доокисление NO происходит в рассольном холодильнике 6 при температуре $-12 \div -15^\circ \text{C}$. При этом двуокись азота сжигается, отделяется от газов по выходе из трубчатки и собирается в том же смесителе 7. Оставшиеся окислы азота поглощаются при охлаждении концентрированной азотной кислотой в колонне 15. Сюда же поступают окислы азота после смесителя 7. Тепло, выделяющееся при поглощении, отводится рассолом в холодильник 16.

Пары азотной кислоты улавливают в водяном промывателе 17, инертные газы выбрасываются в атмосферу. Режим работы установки организуют таким образом, чтобы жидкая фракция, соби-

рающаяся в смесителе 7, содержала окислы азота и воду в нужной пропорции для получения из них в автоклаве 98%-ной азотной кислоты. Необходимое избыточное количество четырехоксида азота поступает из рассольного конденсатора 13.

Сырая смесь из смесителя 7 насосом 8 непрерывно подается в автоклав 9, где под давлением 50 ат смесь обрабатывается кислородом и в виде 98—99%-ной HNO_3 , содержащей до 25% N_2O_4 , непрерывно отводится в приемный бак 10.

При снижении давления с 50 до 1 ат выделяется часть растворенной NO_2 и вместе с кислородом, не вошедшим в реакцию, и азотом отводится для поглощения водой или щелочными растворами. Сырая кислота, охлажденная с 80 до 0°С в рассольном холодильнике 12, поступает на отбелку в колонну 11. При нагревании кислоты до 80—85°С из нее удаляется в виде газа двуокись азота, сжижается при охлаждении рассолом в трубчатке 13 и возвращается в цикл.

Чистая азотная кислота, охлажденная водой в трубчатке 14, поступает на склад готовой продукции, небольшая часть ее отводится в колонну 15 для поглощения окислов, выделяющихся из аппаратов. Полученный в колонне 15 раствор разделяется в отбелочной колонне 11. Практические расходные коэффициенты на установке составляют:

	На 1 т HNO_3	На 1 т N
Раствор $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ в пересчете на 100%-ный, т	0,752	3,39
Азотная кислота, т		
47%-ная	0,475	2,14
53%-ная	0,548	2,47
Пар, Гкал	0,42	1,9
Вода, м ³	40,0	180,0
Электроэнергия, кВт · ч	26,0	162,0
Кислород, м ³	200	900

12. ПРОИЗВОДСТВО КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ НА ОСНОВЕ АММИАЧНО-ПАРОВОЙ СМЕСИ

На рис. VIII-39 приведена примерная схема производства концентрированной азотной кислоты с применением для окисления аммиака кислородно-паровой смеси.

Газообразный аммиак из испарителя 7 и кислород из газгольдера 9 подаются вентилятором 1 в смесительную камеру 2. Сюда же поступает пар из котла-утилизатора в таком количестве, чтобы получаемая смесь имела примерно следующий состав: 14,2% NH_3 , 3% N_2 , 28,4% O_2 и 54,4% H_2O .

Аммиачно-кислородно-паровая смесь проходит далее через металлическую сетку с отверстиями малого диаметра, на которой находится слой воды, поддерживаемый напором проходящего сквозь него газа. Благодаря тому, что слой воды расположен в непосредственной близости от катализаторных сеток, вода нагревается за счет тепла излучения до 85—89°С; эта температура почти не

меняется в ходе процесса. Газовая смесь, проходя через слой воды, насыщается ее парами; количество паров соответствует их давлению при данной температуре.

Газовая смесь окисляется при 850—870° С на платинородиевом катализаторе и поступает в расположенный над сетками котел-утилизатор 4, охлаждаясь при этом до 190—200° С. Затем нитрозные газы проходят скоростной холодильник 5 и охлаждаются в нем примерно до 45° С. Большая часть водяных паров конденсируется с образованием 3%-ной азотной кислоты. Далее за счет повышения концентрации NO процесс ее окисления идет настолько быстро, что температура газов повышается до 250—260° С. Тепло реакции окисления может использоваться в теплообменнике 12 для подогрева питательной воды, поступающей в котел.

В водяном холодильнике 13 протекает практически полное окисление NO; оставшаяся вода связывает часть окислов азота в азотную кислоту, содержащую до 60% HNO₃. Окисленные нитрозные газы охлаждаются рассолом в конденсаторе 14 до —10° С, здесь конденсируется основная часть окислов азота и собирается в смесителе 17, куда стекает и 60%-ная кислота. Оставшиеся газы промывают в колоннах 15 последовательно концентрированной азотной кислотой и водой и выводят в атмосферу.

Азотная кислота и жидкие окислы азота смешиваются в требуемом соотношении в смесителе 17 и под давлением до 50 ат перерабатываются в автоклаве 11 в 98%-ную кислоту с последующей отбелкой известным способом.

Описываемая установка характеризуется следующими расходными коэффициентами:

	На 1 т HNO ₃	На 1 т N
Аммиак, т	0,296	1,33
Платина, г	0,09	0,405
Вода, м ³		
для охлаждения	150	675
горячая	4,3	9,3
Кислород, м ³	870—950	3920—4280
Холод, ккал	150 000	675 000
Пар, Гкал	0,26	1,2
Электроэнергия, квт · ч	80	360

13. ОДНОВРЕМЕННОЕ ПРОИЗВОДСТВО КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ И РАЗБАВЛЕННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Ниже приведено описание схемы одновременного получения концентрированной и разбавленной азотной кислоты (рис. VIII-40).

Аммиачно-воздушную смесь сжигают на платинородиевом катализаторе при абсолютном давлении от 2 до 5,25 ат. Образующиеся нитрозные газы последовательно охлаждаются в котле-утилизаторе 6, воздушном подогревателе 7 и водяном холодильнике скоростного типа 8. Затем газовая смесь окисляется в башне 9 кислородом воздуха. В эту же башню поступают продувочные газы

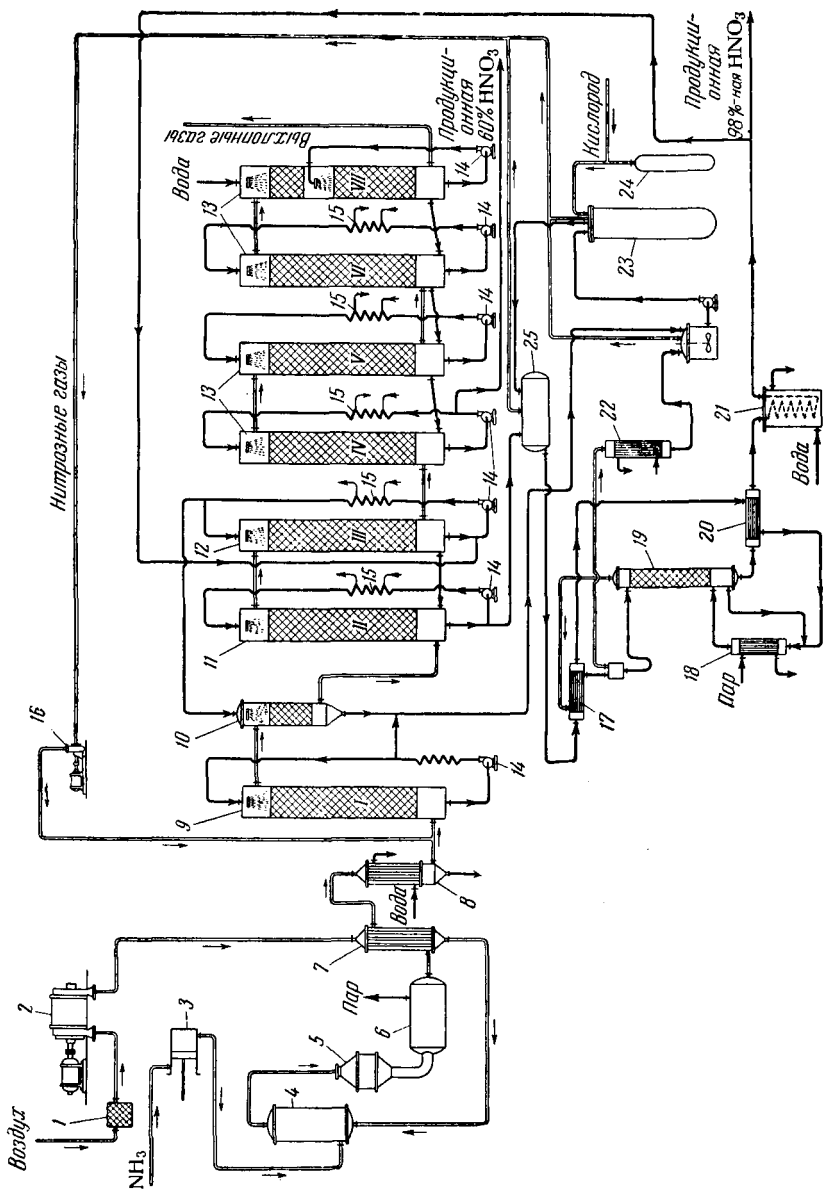


Рис. VIII-40. Схема установки для одновременного получения концентрированной и разбавленной азотной кислоты:

1 — воздушный фильтр; 2 — воздушный компрессор; 3 — аммиачный компрессор; 4 — смеситель; 5 — котел; 6 — паровой котел; 7, 17, 20 — теплообменники; 8 — скоростной холодильник; 9 — окислительная башня; 10 — доокислитель; 11, 12, 13 — скрубберы; 14 — насосы; 15, 21 — холодильники; 16 — турбокомпрессор для нитрозных газов; 18 — отбелочная колонна; 19 — конденсатор четырехоксида азота; 23 — автоклав; 22 — турбокомпрессор для концентрированной азотной кислоты; 24 — насос; 25 — конденсатор.

из автоклава 23. Башня орошается кислотой, которая затем циркулирует через водяной холодильник, отдавая тепло реакции.

Остающаяся в газах окись азота окисляется концентрированной азотной кислотой в доокислителе 10. Окисленные нитрозные газы промывают в башнях 11 и 12 концентрированной азотной кислотой, которая абсорбирует на холоду двуокись азота. Полученный раствор перерабатывают обычным методом в концентрированную кислоту, а оставшиеся нитрозные газы промывают водой в башнях 13. При этом образуется 57—60%-ная азотная кислота.

Пользуясь этой схемой, на каждую тонну 98%-ной кислоты можно получить 1,2 т разбавленной азотной кислоты. Если предусмотреть дополнительные коммуникации, то в случае необходимости поглотительные аппараты могут быть использованы для получения только разбавленной кислоты.

Метод частичного отбора окислов азота путем абсорбции NO_2 концентрированной азотной кислотой на холоду может быть использован в любой установке, производящей разбавленную азотную кислоту и работающей как под давлением, так и без давления, или комбинированным способом.

Согласно практическим данным, расходные коэффициенты для получения 1 т концентрированной и разбавленной кислоты в отношении 1 : 1,2 составляют:

	На 1 т HNO_3	На 1 т N
Аммиак, т	0,298	1,35
Пар, Гкал	0,3	1,3
Охлаждающая вода, м^3 . . .	151	688
Электроэнергия (в том числе расход на получение кислоты и холода), кВт · ч . . .	240	1090

14. ПОГЛОЩЕНИЕ ОКИСЛОВ АЗОТА КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ

Известно, что равновесный состав газа над азотной кислотой концентрацией выше 68—70% зависит от давления (см. табл. 43), поэтому, если установка работает при повышенном давлении, нет необходимости в 100%-ном окислении окиси азота в двуокись. В отличие от установок, работающих при атмосферном давлении, где для окисления остаточных количеств применяют концентрированную азотную кислоту, в схемах под давлением можно избежать этой дорогостоящей операции (рис. VIII-41)*.

Нитрозные газы, полученные сжиганием аммиака под давлением до 9 ат, охлаждаются в скоростном холодильнике (см. рис. VIII-36) и после предварительного окисления в холодильнике погружного типа поступают в нижнюю часть тарельчатой колонны. Здесь газы проходят царги I и II, работающие без орошения, но охлаждаемые водой (последние три-четыре тарелки охлаждаются

* Каргин С. И., авт. свид. 105415, 1942 г.; Бюлл. изобр., № 2 (1957).

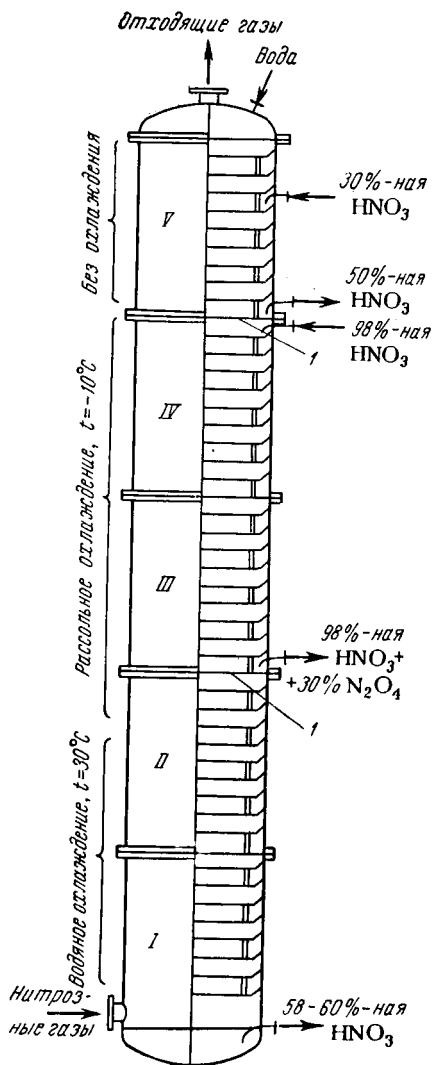


Рис. VIII-41. Схема работы колонны для поглощения окислов азота концентрированной азотной кислотой под давлением от 6 ат и выше:

I — глухие (по жидкости) тарелки; I—II — зоны окисления NO; III—IV — зоны абсорбции NO₂ кислотой; V — зона промывки газов.

рассолом). По мере окисления окиси азота в двуокись на тарелках происходит выделение жидкой азотной кислоты вследствие частичной абсорбции NO парами воды, присутствующими в нитрозных газах, и понижения давления их паров с увеличением концентрации кислоты на тарелках. Изменение концентрации происходит по мере продвижения вверх и достигает на последней тарелке 72—74% HNO₃. Избыток кислоты выводится из дна колонны в виде 58—60%-ного раствора.

Температура на последних тарелках поддерживается около —10°С за счет их охлаждения рассолом, что необходимо при поглощении окислов азота.

Таким образом, за счет кислорода воздуха, находящегося в газах, можно достичь нужной степени окисления NO и приготовить нитрозные газы к поглощению концентрированной азотной кислотой, проводимому в двух выше расположенных царгах III и IV. На верхнюю тарелку царги IV подается предварительно охлажденная до —10°С 98%-ная азотная кислота, которая стекает навстречу нитрозным газам и поглощает из них NO₂. Между II и III царгами находится тарелка без перетока жидкости, с нее и отводится раствор окислов в азотной кислоте. В зависимости от температуры и давления концентрация окислов азота в растворе может быть примерно 25—35%.

Выходящие из IV царги обедненные нитрозные газы соприкасаются на последней тарелке с 98%-ной азотной кислотой и насыщаются ее парами. Для их улавливания V царга орошается 30%-ной азотной кислотой, полученной в скоростном холодильнике; на последние тарелки подается небольшое количество свежей воды.

Царги IV и V также разделены глухой (для жидкости) тарелкой, с которой отводится $\sim 45\text{--}50\%$ -ная азотная кислота, полученная в результате улавливания паров азотной кислоты (V царга работает без охлаждения).

15. ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОЙ ЧЕТЫРЕХОКИСИ АЗОТА

На рис. VIII-42 изображена схема производства чистой четырехокси азота*.

Нитрозные газы, полученные сжиганием смеси аммиака с воздухом под давлением до 9 ат, охлаждаются в котле-утилизаторе до 260°C с получением пара. Далее газ промывают в скруббере I раствором $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ в азотной кислоте. Циркулирующий раствор

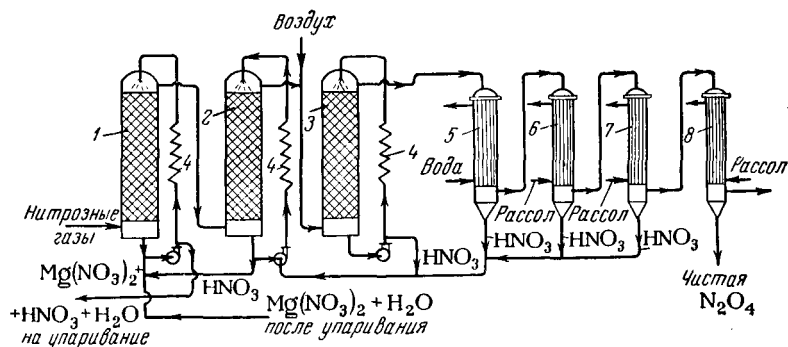


Рис. VIII-42. Принципиальная схема получения чистой четырехокси азота:
1 — осушительная башня; 2 — первая окислительная башня; 3 — вторая окислительная башня;
4 — холодильник; 5 — водяной холодильник-конденсатор; 6 — рассольный холодильник-конденсатор; 7 — рассольный конденсатор; 8 — вымораживатель.

соли охлаждают в водяном холодильнике 4, поэтому температура выходящего газа снижается до $120\text{--}180^\circ\text{C}$.

При промывании раствор магниевой соли насыщается парами воды из газов и разбавляется. Концентрация соли в растворе снижается с $68\text{--}78$ до $60\text{--}68\%$. Отработанный раствор направляют на выпарную станцию.

Осушенные в скруббере 1 нитрозные газы проходят последовательно два окислительных скруббера 2 и 3. В первом из них окись азота окисляется в двуокись за счет оставшегося в газах кислорода воздуха и образуется азотная кислота, которая затем подается на орошение скруббера. Тепло реакции окисления отводится в холодильник 4 водой, за счет чего температура газов после скруббера снижается до $45\text{--}65^\circ\text{C}$.

Скруббер 3 работает так же, как и скруббер 2, но для полноты окисления газов в него добавляют воздух.

* Пат. США 3102788 3/IX 1963 г.

Практически обезвоженные и полностью (близко к 100%) окисленные нитрозные газы ступенчато охлаждаются в холодильниках 5, 6 и 7. Трубчатый холодильник 5 охлаждается водой (температура газов 45—65° С), а холодильники 6 и 7 — рассолом (температура газов 15—30 и 0° С). При охлаждении газов конденсируется азотная кислота, концентрация которой равновесна с составом газа при данной температуре. Кислоту собирают и направляют для орошения в скруббер 2, сюда же поступает избыток кислоты из скруббера 3. В результате вся кислота из скрубберов 2 и 3 и холодильников 5, 6 и 7 смешивается с раствором, орошающим скруббер 1, и по мере его разбавления поступает вместе с ним на выпарную станцию, где отгоняется от раствора магниевой селитры.

Нитрозные газы, охлажденные в холодильнике 7 до 0° С, практически не содержат ни свободной воды, ни азотной кислоты, а лишь NO_2 , N_2O_4 , кислород и азот. Газовая смесь далее охлаждается в аппарате 8 до -40°C , здесь чистая N_2O_4 выпадает в твердом виде.

16. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

В настоящее время в промышленности нашли применение три метода получения концентрированной азотной кислоты:

1) перегонка разбавленной азотной кислоты в смеси с серной кислотой (этот метод был первым внедрен в промышленность);

2) перегонка разбавленной азотной кислоты в присутствии водоотнимающих солей, в частности нитрата магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (этот метод только начинает осваиваться в промышленности);

3) прямой синтез из окислов азота.

В. Симс сравнивает экономические показатели этих методов получения концентрированной азотной кислоты (табл. 54 и 55).

Таблица 54. Стоимость установок различной производительности (в марках)

Методы	Производительность, т/сутки		
	20	50	100
Концентрирование с помощью серной кислоты	2 480 000	5 300 000	8 900 000
В том числе			
в концентрационной колонне . .	780 000	1 700 000	2 800 000
«Хемико»	1 700 000	3 600 000	6 100 000
Концентрирование с помощью $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	1 800 000	3 200 000	4 800 000
Прямой синтез из окислов азота . .	2 600 000	5 000 000	8 000 000

Таблица 55. Эксплуатационные расходы для установки мощностью 50 т/сутки
(в марках)

Расходы	С помощью H_2SO_4				С помощью $Mg(NO_3)_2$		Прямой синтез	
	отделение концентрационных колонн		«Хемико»					
	количество	стоимость	количество	стоимость	количество	стоимость	количество	стоимость
Пар, т	30	300	—	—	110	1100	—25	—250
Электроэнергия, $квт \cdot ч \times 10^3$	0,55	22	3,7	185	1,25	65	15	750
Охлаждающая вода, $м^3 \cdot 10^3$	0,75	30	2,25	90	2,5	100	10	400
Мазут, т	—	—	15	150	—	—	—	—
Потери HNO_3 , т	0,75	113	—	—	0,5	75	—	—
H_2SO_4 , т	—	—	4	600	—	—	—	—
Pt, г	—	—	—	—	—	—	2,6	30
Кислород, $м^3 \cdot 10^2$	—	—	—	—	—	—	60	360
Всего	—	465	—	1025	—	1340	—	1290

Данные В. Симса получены для условий своей страны; в других странах они могут несколько изменяться в пользу того или иного метода.

Вообще же следует отметить, что экономичность метода зависит от целого ряда конъюнктурных факторов и прежде всего от стоимости электроэнергии.

Новый метод с использованием солей магния привлекает внимание своей сравнительной безвредностью, что особенно важно при все возрастающей плотности размещения химической промышленности на поверхности Земли. Поэтому в ряде случаев он может быть предпочтительнее других методов.

ЛИТЕРАТУРА

- Potier A., Изучение термодинамических свойств систем HNO_3-H_2O и $N_2O_4-HNO_3$, Annales de la Faculté des Sciences de l'Université de Toulouse pour les Sciences Mathématiques et les Sciences Physiques, 1957, p. 1 et seq.
- Lynn S., Mason D. M., Corcoran W. H., Ионизация двуокиси азота в азотной кислоте, J. Phys. Chem., 59, № 3, 239 (1955).
- Винтер Т. Р. и др., Термические свойства технической белой дымящей азотной кислоты, Get Propulsion, 25, № 4, 170 (1955).
- Franck H., Schirmer W., Исследование кинетики окисления четырехоксида азота в азотную кислоту, Z. Elektrochem. angew. Phys. Chem., 54, № 4, 254 (1950).
- Mason D. M., Свойства дымящей азотной кислоты, ее хранение и использование, J. Am. Rocket Soc., 26, № 9, 741 (1956).

- Атрощенко В. И., Каут В. М., Кинетика поглощения окислов азота концентрированной азотной кислотой, Журн. прикл. хим., 31, № 3, 352 (1958).
- Атрощенко В. И., Ефимов В. Т., О кинетике взаимодействия жидкой четырехокси азота с азотной кислотой, Укр. хим. журн., 13, № 5, 675 (1957).
- Кириллов И. П., Караваев М. М., Исследование каталитического синтеза азотной кислоты в газовой фазе, Изв. вузов, Химия и хим. технол., 2, № 4, 553 (1959).
- Антипенко Г. Л., Белецкая Е. С., Королева З. И., Плотность растворов N_2O_4 в крепкой азотной кислоте, Журн. прикл. хим., 27, № 7, 1462 (1959).
- Атрощенко В. И., Цейтлин А. Н., Крайняя А. Я., Комбинирование производства азотной и серной кислот, Труды Харьков. политехн. института, вып. 3, 1956, стр. 115.
- Baume G., Robert M., C. r., № 11, 968 (1919).
- Guye Ph. A., Drougnine G., J. Chim. Phys., № 8, 473 (1910).
- Засорин А. П., Олефир Л. И., Караваев М. М., Атрощенко В. И., Выделение жидких окислов азота из нитрозных газов, Хим. пром., № 3, 203 (1969).

МЕТОДЫ РАСЧЕТОВ

При проектировании азотнокислотного завода ряд условий производственного процесса определяется выбранным методом производства и местом строительства завода. К этим условиям относятся давление, при котором будет работать система (в том числе контактное отделение), состав газовой смеси (содержание аммиака и кислорода), степень поглощения окислов азота, температура газа и воды, барометрическое давление, средняя температура и влажность воздуха и т. д. Схема узлов приведена на рис. II-16 и IV-39.

1. МЕТОД РАСЧЕТА КОНТАКТНОГО УЗЛА

Для примерного расчета принимаем, что процесс переработки аммиака в азотную кислоту должен протекать при следующих условиях: для аммиачно-воздушной смеси производительность агрегата 500 т HNO_3 в сутки, давление газа $78,5 \cdot 10^4 \text{ н/м}^2$ (8 ат), выход по поглощению 98%. Для сжатия воздуха служит турбокомпрессор. Остальные условия работы контактного узла определяются исходя из теоретических и технологических предпосылок с учетом общих условий работы завода.

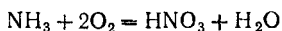
Так как окисление аммиака происходит при повышенном давлении, необходимо проводить процесс при высоких температурах и на большом количестве сеток. Рекомендуется применять платино-родиевые сетки, изготовленные из проволоки диаметром 0,09 мм. Для обеспечения равномерной работы всей поверхности сеток контактный аппарат должен иметь круглое сечение.

Если для окисления аммиака применяется воздух, необходимо предварительно подогревать его в теплообменнике для достижения высокой температуры конверсии. Учитывая, что воздух поступает в теплообменник из турбокомпрессора уже подогретым, целесообразнее поместить теплообменники после парового котла, а котел установить после контактного узла.

В случае добавления в поглотительную колонну воздуха для регулирования содержания кислорода концентрацию аммиака можно повысить до 10,5—11%.

На основании изложенного принимаем температуру конверсии равной 900°C , температуру поступающего воздуха 100°C .

Составление материального баланса контактного узла. Теоретический расход аммиака на 1 т HNO_3 , согласно уравнению



составит:

$$\frac{17}{63} \cdot 1000 = 270 \text{ кг}$$

Фактический расход аммиака при степени конверсии 97% и степени поглощения окислов азота 98% равен:

$$\frac{270}{0,97 \cdot 0,98} = 284 \text{ кг}$$

Общий расход аммиака за 1 ч составит:

$$\frac{284 \cdot 500}{24} = 5920 \text{ кг или } \frac{5920}{17} = 348 \text{ моль}$$

Определяем часовой расход воздуха при содержании 10,5% NH_3 в аммиачно-воздушной смеси:

$$\frac{348(100 - 10,5)}{10,5} = 2966 \text{ моль}$$

Приняв, что воздух содержит 21% O_2 и 79% N_2 , определим количество поступающего кислорода:

$$2966 \cdot 0,21 = 623 \text{ моль или } 623 \cdot 32 = 19\,940 \text{ кг}$$

Количество других газов, поступающих с воздухом, в пересчете на азот составит:

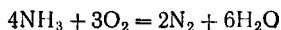
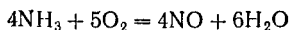
$$2966 \cdot 0,79 = 2343 \text{ моль или } 2343 \cdot 28 = 65\,600 \text{ кг}$$

Содержание паров воды в воздухе в данном случае не учитываем.

Дальнейший расчет ведут на часовой расход газа. Количество аммиачно-воздушной смеси, поступающей в конвертор за 1 ч, составит:

	кмоль	объемн. %	кг	вес. %
NH_3	348,0	10,5	5 920	6,47
O_2	623,0	18,8	19 940	21,82
N_2	2 343,0	70,7	65 600	71,71
Всего	3 314,0	100,0	91 460	100,00

Состав газа после окисления аммиака в соответствии с принятой степенью конверсии 97% рассчитываем в соответствии со следующими реакциями:



После окисления аммиака газ имеет следующий состав:

	кмоль	объемн. %	кг	вес. %
NO	337,6	9,92	10 130	11,08
O ₂	193,2	5,68	6 180	5,76
H ₂ O	522,0	15,34	9 390	10,26
N ₂	2 348,2	69,06	65 760	71,90
Всего . .	3 401,0	100,00	91 460	100,00

Определение размеров конвертора. Время конверсии τ при температуре окисления аммиака 900°С можно определить по уравнению

$$\lg \tau = -107\alpha + 7,02 \cdot 10^{-6} \alpha^3$$

где α — выход окиси азота, %.

При выходе окиси азота, равном 97%

$$\lg \tau = -0,107 \cdot 97 + 7,02 \cdot 10^{-6} \cdot 97^3$$

отсюда

$$\tau = 1,07 \cdot 10^{-4} \text{ сек}$$

Площадь сечения S конвертора будет равна:

$$S = \frac{100\tau V_0 T_K p_n}{1,1 m d p_K \cdot 273 (1 - 1,57 d \sqrt{n})}$$

где V_0 — объем аммиачно-воздушной смеси при 0°С равен

$$V_0 = \frac{3314 \cdot 22,4}{3600} = 20,6 \text{ м}^3/\text{сек};$$

T_K — температура конверсии, $900 + 273 = 1173^\circ \text{ К}$;

p_n — начальное давление, $9,8 \cdot 10^4 \text{ н/м}^2$;

m — количество сеток, 18 шт.;

d — диаметр проволоки сетки, 0,009 см;

p_K — давление газа при конверсии, $78,5 \cdot 10^4 \text{ н/м}^2$;

n — число плетений на 1 см² сетки, 1024.

Подставив эти величины в формулу, определим площадь сечения аппарата:

$$S = \frac{100 \cdot 1,07 \cdot 10^{-4} \cdot 20,6 \cdot 1173 \cdot 9,80}{1,1 \cdot 18 \cdot 0,009 \cdot 78,5 \cdot 273 (1 - 1,57 \cdot 0,009 \sqrt{1024})} = 1,22 \text{ м}^2$$

Диаметр катализаторных сеток вычисляют по уравнению

$$D = \sqrt{\frac{4S}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 1,22}{3,14}} = 1,25 \text{ м}$$

Поверхность 1 м² площади сетки составляет:

$$\frac{3,14 \cdot 0,009 \sqrt{1024} \cdot 2 \cdot 100 \cdot 100}{10\,000} = 1,81 \text{ м}^2$$

Общая поверхность всех сеток равна:

$$F = 1,81 \cdot 18 \cdot 1,22 = 39,7 \text{ м}^2$$

Напряженность 1 м² активной поверхности сеток составляет:

$$\frac{5920 \cdot 24}{39,7} = 3580 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{сутки)}$$

Масса 1 м² платинородиевой сетки (плотность 21,4 г/см³) равна:

$$\frac{3,14 \cdot 0,009^2}{4} \cdot 100 \sqrt{1024} \cdot 2 \cdot 100 \cdot 21,4 = 875$$

Общая масса сеток составит:

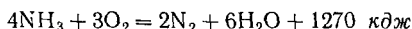
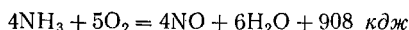
$$875 \cdot 18 \cdot 1,22 = 19\,200 \text{ г}$$

Напряженность 1 г платины, выраженная в кг аммиака, сжигаемого в сутки, определяется величиной

$$\frac{5920 \cdot 24}{19\,200} = 7,4 \text{ кг/г}$$

Диаметр сеток увеличивают на 60 мм по сравнению с расчетным, чтобы можно было зажать сетки между нижней и верхней частями конвертора. Тогда диаметр сеток будет равен 1,31 м.

Составление теплового баланса контактного узла. Определяем приход тепла, выделяющегося по реакциям:



Приход тепла по первой реакции:

$$Q_1 = \frac{908 \cdot 1000}{4} \cdot 337,6 = 76,5 \cdot 10^6 \text{ кДж}$$

по второй реакции:

$$Q_2 = \frac{1270 \cdot 1000}{2} \cdot 5,2 = 3,3 \cdot 10^6 \text{ кДж}$$

где 5,2 = (2348,2—2343) кмоль N₂.

Приход тепла с аммиачно-воздушной смесью, поступающей в контактный аппарат, рассчитывается по формуле

$$Q_3 = mCt_x$$

где m — количество поступающей аммиачно-воздушной смеси, кмоль;

C — средние молярные теплоемкости компонентов аммиачно-воздушной смеси, в пределах от 0 до 250°С они составляют 38,5 дж/(моль·град) для NH₃, 30,2 дж/(моль·град) для O₂ и 29,2 дж/(моль·град) для N₂ (см. Приложение стр. 480);

t_x — температура смеси, °С.

$$Q_3 = (348 \cdot 38,5 + 623 \cdot 30,2 + 2343 \cdot 29,2) t \approx 10^5 t_x$$

Определим расход тепла Q_4 с уходящими от сеток нитрозными газами при температуре конверсии 900°С, принимая следующие

средние молярные теплоемкости компонентов нитрозного газа в пределах 0—900° С [в кдж/(моль·град)]:

NH ₃	31,9	O ₂	32,6
N ₂	31,0	H ₂ O	38,0

$$Q_4 = (337,6 \cdot 31,9 + 193,2 \cdot 32,6 + 522 \cdot 38,0 + 2348,2 \cdot 31,0) \cdot 900 \approx 99 \cdot 10^6 \text{ кдж}$$

Потери тепла за счет излучения Q_5 , вызывающие снижение температуры сеток, составляют 5,0 %:

$$Q_5 = 0,05 Q_4 = 0,05 \cdot 99 \cdot 10^6 = 4,95 \cdot 10^6 \text{ кдж}$$

Исходя из количества поступающего и расходуемого тепла, можно определить температуру t_x аммиачно-воздушной смеси, поступающей в конвертор:

$$76,5 \cdot 10^6 + 3,3 \cdot 10^6 + 10^5 \cdot t_x = 99 \cdot 10^6 + 4,95 \cdot 10^6$$

$$t_x = 242^\circ \text{ С}$$

Температура поступающего в смеситель аммиака равна 80° С. Для обеспечения температуры аммиачно-воздушной смеси 242° С необходимо нагревать воздух до 293° С.

Далее по схеме рассчитывают теплообменник для подогрева отходящих газов (см. рис. II-13) или паровой котел, а затем — теплообменник для подогрева воздуха.

2. МЕТОД РАСЧЕТА АБСОРБЦИОННОГО УЗЛА

Составление материального баланса абсорбционного узла. На основании практических данных принимаем, что при охлаждении нитрозных газов с 293 до 30° С образуется конденсат в виде 53%-ной азотной кислоты. По диаграмме на рис. IV-33 это соответствует 42,5%-ной степени превращения окислов азота в азотную кислоту. Учитывая неполную конденсацию, принимаем, что при охлаждении и взаимодействии с конденсатом 42,2% окислов азота превращаются в азотную кислоту.

Газ, поступающий из теплообменника в холодильник-конденсатор, имеет следующий состав:

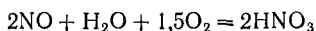
	кмоль	объемн. %	кг
NO	337,6	9,92	10 130
O ₂	193,2	5,68	6 180
H ₂ O	522,0	15,34	9 390
N ₂	2 348,2	69,06	65 760

Всего 3 401,0 100,00 91 460

Определение количества конденсата. Количество окиси азота, превращенной в азотную кислоту, составит:

$$337,6 \cdot 0,422 = 142,2 \text{ моль}$$

На образование азотной кислоты по реакции



расходуется следующее количество воды:

$$\frac{142,2}{2} = 71,1 \text{ моль}$$

Количество сконденсировавшейся воды (x) при образовании 53%-ной азотной кислоты можно вычислить из уравнения:

$$\frac{142,2 \cdot 63 \cdot 100}{142,2 \cdot 63 + x \cdot 18} = 53; \text{ где } x = 442 \text{ моль}$$

Общее количество сконденсировавшейся воды

$$442 + 71,1 = 513,1 \text{ моль}$$

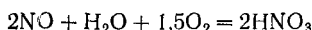
В этом случае количество остающихся водяных паров составит:

$$522 - 513,1 = 8,9 \text{ моль}$$

Количество образующейся 53%-ной азотной кислоты равно:

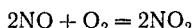
$$142,2 + 442 = 584,2 \text{ моль}$$

Определение количества и состава газа после холодильника.
Количество кислорода, расходуемого на окисление окиси азота и образование азотной кислоты, определяем по суммарному уравнению:



$$142,2 \cdot 0,75 = 106,6 \text{ моль}$$

Количество кислорода, израсходованного при дополнительном окислении окиси азота, рассчитываем по реакции



с учетом степени окисления окиси азота, по практическим данным, равной 27%:

$$(337,6 - 142,2) \cdot 0,27 \cdot 0,5 = 26,4 \text{ моль}$$

Остается кислорода в газе

$$193,2 - 106,6 - 26,4 = 60,2 \text{ моль}$$

Образуется двуокиси азота

$$(337,6 - 142,2) \cdot 0,27 = 195,4 \cdot 0,27 = 52,8 \text{ моль}$$

Остается окиси азота в газе

$$195,4 - 52,8 = 142,6 \text{ моль}$$

Газ, выходящий из холодильника-конденсатора, имеет следующий состав:

	кмоль	объемн. %	кг
NO	142,6	5,46	4 290
NO ₂	52,8	2,02	2 430
O ₂	60,2	2,31	1 930
H ₂ O	8,9	0,26	16
N ₂	2 348,2	89,95	65 760
Всего . . .	2 612,7	100,00	74 570

Состав конденсата:

HNO_3	$142,2 \cdot 63 = 8\,970$ кг, или 53 %
H_2O	$442 \cdot 18 = 7\,955$ кг, или 47 %
Всего	16 925 кг

Проверка принятых величин. Соотношение окиси и двуокиси азота в выходящем газе должно определяться равновесием над 53%-ной азотной кислотой

$$K_1 = \frac{p_{\text{NO}}}{p_{\text{NO}_2}^3}$$

$$p_{\text{NO}} = 0,0546 \cdot 8 = 0,438 \text{ ат}$$

$$p_{\text{NO}_2} = 0,0202 \cdot 8 = 0,162 \text{ ат}$$

$$K_1 = \frac{0,438}{0,162^3} = 103$$

что соответствует данным, приведенным на диаграмме (см. рис. IV-5).

Количество паров воды, остающихся в газе, определяется давлением паров воды над конденсатом (53%-ной кислотой) и составляет 14 мм рт. ст. Это соответствует концентрации паров воды, равной $\frac{14 \cdot 100}{760 \cdot 3} = 0,22\%$, что близко к данным, полученным по расчету.

Составление теплового баланса абсорбционного узла. Количество тепла, поступающее с нитрозными газами, составляет:

$$Q_1 = 30\,300\,000 \text{ кдж}$$

Приход тепла в результате конденсации паров воды

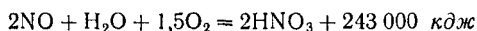
$$Q_2 = (663 - 30) \cdot 4,187 \cdot 513,1 \cdot 18 = 24\,500\,000 \text{ кдж}$$

где 663 — теплота конденсации 1 кг пара, ккал.

Количество тепла, выделяющееся при образовании кислоты, равно:

$$Q_3 = qm$$

Теплота образования безводной азотной кислоты определяется в соответствии с реакцией



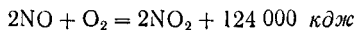
Отсюда

$$Q_3 = \frac{243\,000}{2} \cdot 142,2 = 17\,520\,000 \text{ кдж}$$

Приход тепла при разбавлении безводной кислоты до содержания 53% HNO_3 , согласно диаграмме на рис. IV-23:

$$Q_4 = 5700 \cdot 4,187 \cdot 142,2 = 3\,390\,000 \text{ кдж}$$

Приход тепла за счет реакции окисления окиси азота по реакции



составит:

$$Q_5 = \frac{124\,000}{2} \cdot 52,8 = 3\,280\,000 \text{ кдж}$$

Расход тепла с уходящими из конденсатора газами равен:

$$Q_6 = (142,6 \cdot 29,0 + 52,8 \cdot 39,2 + 60,2 \cdot 29,6 + 8,9 \cdot 33,1 + 2348 \cdot 28,7) \cdot 30$$

$$Q_6 = 2\,265\,000 \text{ кдж}$$

Ниже приведены средние молярные теплоемкости компонентов нитрозного газа при 30°С, входящие в это уравнение [в кдж/(моль·град)]:

NO	29,0	O ₂	29,6
NO ₂	39,2	H ₂ O	33,1
N ₂	28,7		

Количество тепла, отводимое с азотной кислотой

$$Q_7 = 16\,925 \cdot 2,72 \cdot 30 = 138\,000 \text{ кдж}$$

где 2,72 — теплоемкость 53%-ной кислоты, кдж/кг.

Исходя из количеств приходящего и расходуемого тепла, определяем тепло, отводимое охлаждающей водой:

$$Q_8 = 30\,300\,000 + 24\,500\,000 + 1\,732\,000 + 3\,390\,000 + 3\,280\,000 -$$

$$- 2\,265\,000 - 1\,380\,000 = 74\,250\,000 \text{ кдж}$$

Зная количество тепла, передаваемого воде, определяют поверхность теплообмена в холодильнике-конденсаторе для двух зон: первая зона — охлаждение газа от 293°С до температуры конденсации паров воды, соответствующей парциальному давлению паров воды в нитрозном газе, вторая зона — охлаждение газа от температуры конденсации до 30°С. Для проверки расчета необходимо определить продолжительность пребывания газа в холодильнике, исходя из свободного объема холодильника и количества газа, и проверить возможность достижения за это время заданной степени окисления окиси азота:

$$\frac{100 (1,5 \cdot 142,2 + 52,8)}{337,6} = 78\%$$

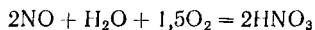
Составление материального баланса абсорбционной колонны. Нитрозные газы после холодильника и сепаратора поступают под 1-ю тарелку колонны, конденсат — на 4—7-ю тарелки. Общее количество получаемой HNO₃ при степени поглощения окислов азота 98% составит:

$$337,6 \cdot 0,98 \approx 331,0 \text{ моль (20\,830 кг)}$$

Потери кислоты равны:

$$337,6 - 331 = 6,6 \text{ моль}$$

Количество кислорода, необходимого для получения азотной кислоты, определяется по уравнению



и составляет:

$$331 \cdot 1,5 \cdot 0,5 \approx 248 \text{ моль}$$

Количество добавочного кислорода, необходимого для получения кислоты:

$$248 - 193,2 = 54,8 \text{ моль}$$

Количество азота воздуха, вводимого с этим количеством кислорода:

$$\frac{54,8 \cdot 0,79}{0,21} = 206 \text{ моль}$$

Если содержание избыточного кислорода в отходящих газах равно 2,5%, то вместе с ним выводится N_2 в количестве:

$$\frac{2,5 \cdot 0,79}{0,21} = 9,41 \%$$

Содержание паров воды в выхлопных газах при 30° С:

$$\frac{31,5 \cdot 100}{760 \cdot 8} = 0,52 \%$$

где 31,5 — парциальное давление паров воды, мм рт. ст.

Таким образом, общее количество выхлопных газов:

$$x = 6,6 + 0,025x + 0,0052x + 2348,2 + 206 + 0,0941x;$$

$$x = 2923 \text{ моль}$$

Из них на долю избыточного кислорода приходится

$$2923 \cdot 0,025 = 73,1 \text{ моль}$$

а на долю избыточного азота:

$$2923 \cdot 0,0941 = 275 \text{ моль}$$

Общее количество воздуха, вводимого в колонну (в моль):

$$\begin{array}{ll} O_2 & \dots\dots\dots 54,8 + 73,1 = 127,9 \\ N_2 & \dots\dots\dots 206 + 275 = 481 \end{array}$$

$$\text{Всего} \quad \dots\dots 608,9$$

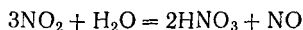
Количество паров воды в выхлопных газах равно:

$$2923 \cdot 0,0052 = 15,2 \text{ моль}$$

Состав выхлопных газов:

	кмоль	объемн. %
NO	6,6	0,23
O ₂	73,1	2,5
N ₂	2828,2	96,75
H ₂ O	15,2	0,52
Всего	2923,0	100,0

Количество воды, необходимой для образования 100%-ной азотной кислоты по реакции



равно:

$$331 \cdot 0,5 = 165,5 \text{ моль}$$

Количество воды, необходимой для образования 56%-ной азотной кислоты:

$$\frac{331 \cdot 63 (100 - 56)}{18 \cdot 56} = 910 \text{ моль}$$

С учетом влажности газа и количества реакционной воды в колонну следует вводить следующее количество воды:

$$165,5 + 910 + 15,2 - 522 = 568,7 \text{ моль}$$

Расчет процесса абсорбции по тарелкам. Количество газа, поступающего в первую царгу колонны вместе с добавочным воздухом:

	кмоль	объемн. %
NO	142,6	4,43
NO ₂	52,8	1,64
O ₂	60,2 + 127,8 = 188	5,83
H ₂ O	8,9	0,21
N ₂	2828,2	87,89
Всего . . .	3220,5	100

Объемная скорость газа w при 30° С и 7,5 ат (с учетом снижения давления на 0,5 ат в предыдущих аппаратах):

$$\frac{3220,5 \cdot 22,4 (273 + 30)}{3600 \cdot 273 \cdot 7,5} = 2,9 \text{ м}^3/\text{сек}$$

Принимая линейную скорость газа v в свободном объеме равной 0,3 м/сек, найдем площадь сечения абсорбционной колонны:

$$F = \frac{w}{v} = \frac{2,9}{0,3} = 9,67 \text{ м}^2$$

Диаметр колонны составит:

$$D = \sqrt{\frac{F \cdot 4}{3,14}} = \sqrt{\frac{9,67 \cdot 4}{3,14}} = 3,52 \text{ м}$$

Примем высоту окислительного пространства под первой тарелкой 0,6 м, тогда продолжительность пребывания в нем газа составит 2 сек (в практических условиях принимают продолжительность пребывания газа для первой тарелки в 2—3 раза больше).

Степень окисления окиси азота определяют по уравнению (III, 7):

$$42,8 \cdot 7,5^2 \cdot 2 = \frac{1}{(0,0583 - 0,02215)^2} \cdot \left[\frac{\alpha (0,0583 - 0,02215)}{(1 - \alpha) 0,02215} + 2,31g \frac{1 - \alpha}{1 - \frac{0,02215}{0,0583} \alpha} \right]$$

Отсюда $\alpha = 0,82$.

После окисления окиси азота состав газа будет следующим (в моль):

NO		$(1 - 0,82) \cdot 142,6 = 25,6$
NO ₂		$0,82 \cdot 142,6 + 52,8 = 169,8$
O ₂		$188 - 0,5 \cdot 0,82 \cdot 142,6 = 129,5$

Количество газа, поступающего на первую тарелку, будет равно:

	NO	NO ₂ +2N ₂ O ₄	O ₂	H ₂ O	N ₂	Всего
Количество, моль	25,6	169,8	129,5	8,9	2828,2	3162
Давление, ат	0,030	0,403	—	—	—	$P_{\text{общ}} = 7,5$

Находим парциальное давление двуокиси азота p_{NO_2} в момент установления равновесия при соприкосновении газа с жидкостью на первой тарелке по уравнению (IV, 5):

$$3K_1 p_{\text{NO}_2}^3 + 2 \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{K} + p_{\text{NO}_2} = 3a + b + 2c$$

По диаграмме (см. рис. IV-5) находим значение K_1 , равное 50 при 30° С для 56%-ной HNO₃. Значение находим по формуле:

$$\lg K = - \frac{2866}{303} + \lg 303 + 6,251 \quad K = 0,192$$

Тогда

$$3 \cdot 50 p_{\text{NO}_2}^3 + 2 \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{0,192} + p_{\text{NO}_2} = 3 \cdot 0,06 + 0,403$$

Следовательно

$$p_{\text{NO}_2} = 0,126 \text{ ат}$$

Парциальное давление окислов азота в состоянии равновесия

$$p_K = K_1 p_{\text{NO}_2}^3 + \frac{2p_{\text{NO}_2}^2}{K} + p_{\text{NO}_2} = 50 \cdot 0,126^3 + \frac{2 \cdot 0,126^2}{0,192} + 0,126 = 0,387 \text{ ат}$$

Начальное парциальное давление окислов азота

$$p_H = a + b + 2c = 0,06 + 0,403 = 0,463 \text{ ат}$$

Уменьшение парциального давления окислов азота вследствие их частичного превращения в азотную кислоту составит:

$$R_{\text{теор}} = p_H - p_K = 0,463 - 0,387 = 0,076 \text{ ат}$$

Рассчитаем к. п. д. тарелки или коэффициент достижения равновесия:

$$c = a + K C_{\text{HNO}_3} + 0,0041 p^{1,85} + 0,067h - 0,002t - 0,43w$$

$$K = 0,0071 + 2 \cdot 10^{-4} p - 0,015w$$

или

$$K = 0,0071 + 2 \cdot 10^{-4} \cdot 7,5 - 0,015 \cdot 0,3 = 0,0041$$

Примем, что диаметр отверстий в ситчатых тарелках равен 1,5 мм, а площадь свободного их сечения 4%, тогда

$$\begin{aligned}\lg a &= -0,35 - 0,01S - 0,357 \lg d \\ \lg a &= -0,35 - 0,01 \cdot 4,0 - 0,357 \cdot \lg 1,5 \\ a &= 0,355\end{aligned}$$

Расстояние между следующей тарелкой и слоем кислоты, находящейся на тарелке, равно 0,5 м, температура кислоты 30° С и концентрация продукционной кислоты 56%. В этом случае

$$c = 0,355 + 0,0041 \cdot 56 + 0,0041 \cdot 7,5^{1,85} + 0,067 \cdot 0,5 - 0,002 \cdot 30 - 0,43 \cdot 0,3 = 0,6$$

Практически уменьшение парциального давления окислов азота с учетом того, что равновесие не достигается, равно:

$$R_{\text{практ}} = R_{\text{теор}} c = 0,076 \cdot 0,6 = 0,0455 \text{ ат}$$

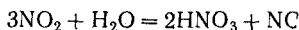
Расстояние между тарелками с учетом оптимального соотношения между скоростью окисления NO и скоростью абсорбции NO₂ должно определяться уравнением (IV, 7). С учетом размещения холодильных змеевиков на ситчатых тарелках и устройства лазов это расстояние увеличивают до практически целесообразного.

Количество окислов азота, превращенных в азотную кислоту, может быть вычислено по формуле:

$$f = \frac{R_{\text{практ}}}{a + b + 2c} Q = \frac{0,0455}{0,463} \cdot 125,4 = 19,9 \text{ моль}$$

где Q — количество окислов азота в поступающем газе, моль.

На образование кислоты по реакции



израсходовано двуокиси азота:

$$1,5f = 1,5 \cdot 19,2 = 28,8 \text{ моль}$$

При этом регенерировалось окиси азота:

$$0,5f = 0,5 \cdot 19,2 = 9,6 \text{ моль}$$

После первой тарелки в газе содержится

$$25,6 + 9,6 = 35,2 \text{ моль NO}$$

Содержание окиси азота в газе

$$\frac{35,2}{3162 - 19,2} = 0,0112 \text{ мол. доли}$$

а содержание кислорода:

$$\frac{129,5}{3162 - 19,2} = 0,041 \text{ мол. доли}$$

Тогда состав газа после абсорбции на первой тарелке будет следующим (в *моль*):

NO	35,2
NO ₂	141,0 (169,8 - 28,8)
O ₂	129,5
H ₂ O	8,9
N ₂	2828,2
Всего	3142,8

Снижение давления за счет сопротивления составит:

$$\Delta P = 4978 \frac{(w + 0,127)}{(d + 1,075)(S + 5,185)} \cdot \frac{\gamma_{56}}{\gamma_{26}}$$

где γ_{56} — плотность 56%-ной азотной кислоты, 1345 кг/м³;
 γ_{26} — плотность 26%-ной азотной кислоты (уравнение получено для средней концентрации кислоты), 1153 кг/м³.

$$\Delta P = 4978 \frac{0,3 + 0,127}{(1,5 + 1,075)(4 + 5,185)} \cdot \frac{1345}{1153} = 105 \text{ мм вод. ст. } (\sim 0,01 \text{ ат})$$

Определяем объемную скорость газа:

$$\frac{3142,8 \cdot 22,4 (273 + 30)}{3600 \cdot 273 (7,5 - 0,01)} = 2,89 \text{ м}^3/\text{сек}$$

Слой жидкости на тарелках принимаем равным 50 мм; высоту свободного окислительного объема 0,5 м, расстояние между тарелками 0,55 м. Тогда свободный окислительный объем колонны

$$\frac{\pi D^2}{4} h = \frac{3,14 \cdot 3,52^2}{4} 0,5 = 4,87 \text{ м}^3$$

Продолжительность пребывания газа между первой и второй тарелками

$$\tau = \frac{4,87}{2,89} = 1,68 \text{ сек}$$

Определим степень окисления окиси азота между первой и второй тарелками по уравнению (III, 7):

$$428 \cdot 7,49^2 \cdot 1,68 = \frac{1}{(0,041 - 0,00506)^2} \cdot \left[\frac{(0,041 - 0,00506) \alpha}{(1 - \alpha) \cdot 0,00506} + 2,3 \lg \frac{1 - \alpha}{1 - \frac{0,00506}{0,041} \alpha} \right]$$

где $\alpha = 0,45$.

Состав газа после окисления NO (в *моль*):

NO	35,2 · (1 - 0,45) = 19,4
NO ₂	141 + 35,2 · 0,45 = 156,8
O ₂	129,5 - 35,2 · 0,65 · 0,5 = 121,6

Количество газа, поступающего на вторую тарелку:

	NO	2N ₂ O ₄ + NO ₂	O ₂	H ₂ O	N ₂	Всего
Количество, <i>моль</i>	19,4	156,8	121,6	8,9	2828,2	3134,9
Давление, <i>ат</i>	0,946	0,374	—	—	—	7,49

Количество кислоты, образующейся на верхних тарелках:

$$331 - 19,2 = 311,8 \text{ моль}$$

Количество воды, необходимое для образования кислоты на первой тарелке:

$$0,5 \cdot 19,2 = 9,6 \text{ моль}$$

Количество воды в кислоте, стекающей с первой тарелки:

$$910 + 9,6 = 919,6 \text{ моль}$$

Концентрация азотной кислоты на второй тарелке:

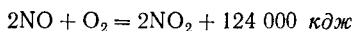
$$\frac{311,8 \cdot 63 \cdot 160}{311,8 \cdot 63 + 919,6 \cdot 18} = 54,3 \%$$

Затем такой расчет повторяется и для следующей тарелки. Тарелка, на которой концентрация азотной кислоты равна концентрации конденсата, образовавшегося в холодильнике-конденсаторе, и будет той, куда вводят конденсат.

Далее рассчитывают количество кислоты, которая должна образоваться на более верхних тарелках, и воды, поступающей с верхней тарелки. От числа молей окислов азота, поступивших на данную тарелку, отнимают число молей HNO_3 , поступивших с конденсатом. Аналогично, от количества молей воды на данной тарелке отнимают количество молей воды в конденсате.

Далее расчет продолжается до достижения заданного состава отходящего газа.

Составление теплового баланса абсорбционной колонны. Приход тепла на первой тарелке в результате образования двуокиси азота по реакции

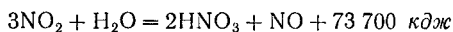


составит

$$Q_1 = \frac{124\,000}{2} \cdot 117 = 7\,250\,000 \text{ кдж}$$

где 117 — количество окислившейся NO , *моль*.

Приход тепла, выделяющегося при образовании безводной азотной кислоты, рассчитывается в соответствии с реакцией



$$Q_2 = \frac{73\,700}{3} \cdot 28,3 = 70\,800 \text{ кдж}$$

где 28,3 — количество NO_2 , израсходованной на образование HNO_3 , *моль*.

Приход тепла вследствие разбавления кислоты до концентрации 56% HNO_3 (см. диаграмму на рис. IV-24) составит:

$$Q_3 = 5700 \cdot 19,2 = 109\,300 \text{ кдж}$$

где 19,2 — количество окислов азота, превращенных в HNO_3 на первой тарелке, *моль*.

Таким образом, тепло, выделяющееся на первой тарелке

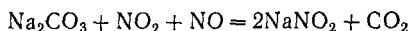
$$Q = 7\,250\,000 + 708\,000 + 109\,300 = 8\,067\,300 \text{ кДж}$$

Таким же путем с учетом количества окисленной окиси азота и образовавшейся азотной кислоты рассчитывается тепло, выделяющееся на каждой тарелке. При этом следует учитывать теплоту разбавления кислоты с уменьшением ее концентрации.

Поверхность змеевиков, охлаждающих кислоту на тарелках, определяют в соответствии с количеством выделившегося тепла. При составлении прихода и расхода тепла необходимо учитывать изменение температуры газа и жидкости. По количеству выделившегося тепла рассчитывают расход воды.

3. МЕТОД РАСЧЕТА БАШЕН ЩЕЛОЧНОЙ АБСОРБЦИИ

Расчет * основан на следующем допущении: при взаимодействии слабых нитрозных газов с щелочным раствором (например, соды) в реакцию со всем количеством двуокиси азота вступает эквивалентное количество окиси азота



с образованием только нитрита натрия. Исходя из этих условий, можно определить требуемую степень окисления газа и соответствующую продолжительность пребывания газа в башнях для получения заданного количества нитрита натрия.

Так, нитрозный газ, поступающий на щелочное поглощение, имеет следующий состав:

	кг/ч	м ³ /ч	объемн. %
NO	72	54	0,7
O ₂	550	386	5,0
N ₂	9050	7250	94,7
Всего	9672	7690	100,0

Из этого количества окислов азота требуется получить 100 кг/ч нитрита натрия. Процесс проходит при 30° С. В соответствии с приведенной реакцией на получение 100 кг NaNO₂ расходуется:

	кг/ч	м ³
NO ₂	33	16
NO	22	16
Na ₂ CO ₃	77	—
Всего	132 кг	

и получается (в кг/ч):

NaNO ₂	100
CO ₂	32
Всего	132

* Метод предложен Мучкан Л. [Magyar Remiai Folyarat, 67, № 11, 488 (1961)].

В исходном газе было 54 м³ NO, следовательно, требуемая степень окисления равна:

$$\frac{\text{NO}_2}{\text{NO}_2 + \text{NO}} = \frac{16}{54} = 0,296$$

Далее воспользуемся номограммой (рис. IX-1), построенной в координатах $\tau \cdot b$, α и t , где τ — время пребывания газов в башне,

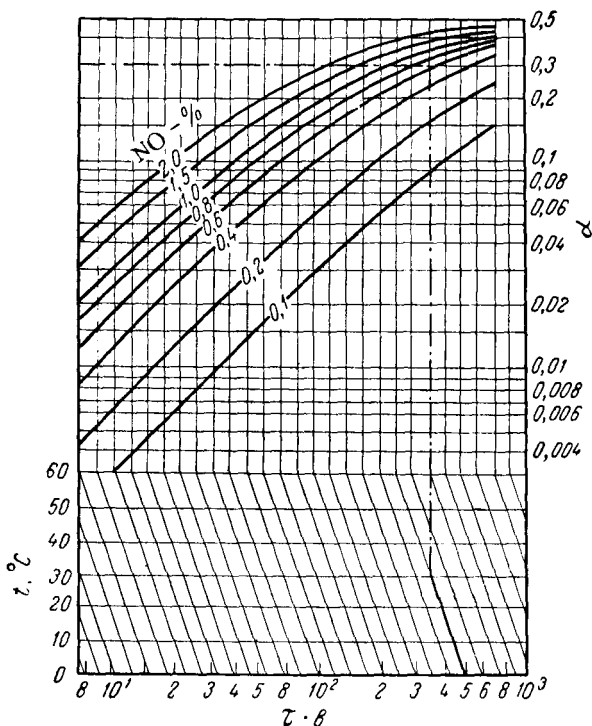


Рис. IX-1. Номограмма для определения степени окисления NO (составлена Л. Мучкаи):

b — концентрация кислорода, объемн. %; τ — время пребывания газа в аппарате, сек; α — степень окисления NO, доли единицы.

в течение которого можно получить требуемую степень окисления NO, сек; b — содержание кислорода в газовой смеси, объемн. %; α — степень окисления NO, доли единицы; t — температура, °C.

Из точки на ординате, соответствующей значению заданной степени окисления $\alpha = 0,296$, проводим горизонтальную прямую до пересечения с кривой, соответствующей содержанию NO в газах (в данном случае 0,7 объемн. %). Из точки пересечения опускаем перпендикуляр до встречи с наклонной прямой в точке, соответствующей температуре 30° C, и по изотерме спускаемся до оси абсцисс, на которой и отсчитываем значение $\tau b = 500$ (сек·объемн. %).

Если содержание кислорода $b=5$ объемн.%, находим время пребывания газа $\tau=500:5=100$ сек.

При расчете исходим из неокисленного газа, в котором отсутствует двуокись азота. В практических условиях газ, покидающий абсорбционную колонну при атмосферном давлении, имеет степень окисленности около 0,2.

Вносим поправку в расчет. Пользуясь той же диаграммой, но из точки, соответствующей $\alpha=0,2$, находим на абсциссе новое значение величины $\tau'b=220$. Тогда действительное значение τb будет равно

$$\tau b - \tau'b = 500 - 220 = 280$$

и действительное время пребывания газа в башнях щелочного поглощения

$$\tau = 280:5 = 56 \text{ сек}$$

Объем газа в рабочих условиях равен

$$V = 7690 \cdot \frac{273 + 30}{3600 \cdot 273} = 2,36 \text{ м}^3/\text{сек}$$

а необходимый свободный объем башен:

$$V = 2,36 \cdot 56 = 132 \text{ м}^3$$

Так как щелочную абсорбцию проводят обычно в двух последовательно включенных башнях, то свободный объем каждой из них будет равен:

$$V = 132:2 = 66 \text{ м}^3$$

Теоретический состав отходящих газов:

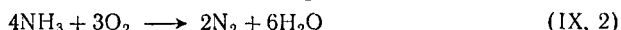
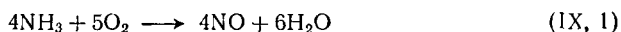
	м ³	кг	объемн. %
NO	$54 - 2 \cdot 16 = 22$	28	0,29
O ₂	$386 - 0,5 \cdot 16 = 378$	539	4,95
CO ₂	16	32	0,21
N ₂	7250	9050	94,55
Всего . . .	7666	9649	100,0

Материальный баланс (в кг):

	Приход		Расход
С газом	9672	С газом	9649,0
С Na ₂ CO ₃	77	С NaNO ₂	100,0
Всего . . .	9749,0	Всего . . .	9749,0

4. МЕТОД СОСТАВЛЕНИЯ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА [В ОБЩЕМ ВИДЕ] ПРОИЗВОДСТВА РАЗБАВЛЕННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

В процессе получения разбавленной азотной кислоты протекают следующие реакции:



Принимаем следующие условные обозначения:

η_1 — выход по конверсии NH_3 , доли единицы;

η_2 — выход по абсорбции окислов азота, доли единицы;

$\% \text{NH}_3$ — содержание аммиака в газовой смеси до конверсии, объемн. %;

$\% \text{O}_2$ — содержание кислорода в воздухе, объемн. %;

$\% \text{N}_2$ — содержание азота в воздухе, объемн. %;

α — соотношение азота и кислорода в воздухе, $\% \text{N}_2 : \% \text{O}_2$;

$\% \text{K}$ — содержание кислорода в выхлопных газах, объемн. %;

V — объем газа или газовой смеси (с соответствующим индексом), приходящегося на 1 т HNO_3 , м^3 .

В соответствии с протекающими реакциями и принятыми условными обозначениями объемы газов (в м^3) можно выразить в общем виде (см. стр. 363).

Расход аммиака на 1 т HNO_3 составляет:

$$V_{\text{NH}_3} = \frac{0,27 \cdot 22,4 \cdot 1000}{\eta_1 \eta_2 \cdot 17} = \frac{356}{\eta_1 \eta_2} \quad (\text{IX}, 5)$$

Расход кислорода по реакциям (IX, 1) и (IX, 2) равен:

$$V_{\text{O}_2} = V_{\text{NH}_3} (0,5\eta_1 + 0,75) \quad (\text{IX}, 6)$$

Эквивалентное расходу кислорода количество азота в воздухе

$$V_{\text{N}_2} = V_{\text{NH}_3} \alpha (0,5\eta_1 + 0,75) \quad (\text{IX}, 7)$$

Общий объем сухой аммиачно-воздушно-кислородной смеси:

$$V_{\text{см}} = V_{\text{NH}_3} \frac{100}{\% \text{NH}_3} \quad (\text{IX}, 8)$$

Объем основного количества воздуха, расходуемого на приготовление аммиачной смеси

$$V_{\text{осн. в}} = V_{\text{NH}_3} \left(\frac{100}{\% \text{NH}_3} - 1 \right)$$

в том числе

$$V_{\text{O}_2} = \frac{\% \text{O}_2}{100} V_{\text{NH}_3} \left(\frac{100}{\% \text{NH}_3} - 1 \right) \quad (\text{IX}, 9)$$

$$V_{\text{N}_2} = \frac{\% \text{N}_2}{100} V_{\text{NH}_3} \left(\frac{100}{\% \text{NH}_3} - 1 \right)$$

По реакциям (IX, 1) и (IX, 2) в конверторе образуются

$$V_{\text{NO}} = V_{\text{NH}_3} \eta_1$$

$$V_{\text{N}_2} = 0,5 V_{\text{NH}_3} (1 - \eta_1) \quad (\text{IX}, 10)$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 1,5 V_{\text{NH}_3}$$

Количество свободного кислорода после конверсии аммиака составит:

$$V_{\text{O}_2} = V_{\text{NH}_3} \left(\frac{\% \text{O}_2}{\% \text{NH}_3} - \frac{\% \text{O}_2}{100} - 0,5\eta_1 - 0,75 \right) \quad (\text{IX}, 11)$$

Общее количество азота в газовой смеси после конверсии аммиака:

$$V_{N_2} = V_{NH_3} \left[0,5 (1 - \eta_1) + \frac{\% N_2}{100} \left(\frac{100}{\% NH_3} - 1 \right) \right] \quad (IX, 12)$$

Общий объем сухих нитрозных газов $V_{с.н.г.}$ после катализатора:

$$V_{с. н. г} = V_{NH_3} \left(\frac{100}{\% NH_3} - 1,25 \right) \quad (IX, 13)$$

Общий объем нитрозных газов (вместе с реакционной водой) после катализатора равен:

$$V_{в. н. г} = V_{NH_3} \left(\frac{100}{\% NH_3} + 0,25 \right) \quad (IX, 14)$$

Расход кислорода на окисление NO, полученной в конверторе, по реакции (IX, 4) с учетом окисления окиси азота, повторно выделившейся при абсорбции:

$$V_{O_2} = 0,75 V_{NH_3} \eta_1 \eta_2 = 267 = \text{const} \quad (IX, 15)$$

Расход азота, эквивалентного этому количеству кислорода в воздухе:

$$V_{N_2} = \alpha V_{O_2} = \alpha \cdot 267 \quad (IX, 16)$$

Общий расход кислорода на химические реакции при конверсии аммиака и абсорбции нитрозных газов с учетом выходов η_1 и η_2 :

$$V_{O_2} = V_{NH_3} (0,5\eta_1 + 0,75\eta_1\eta_2 + 0,75) = V_{NH_3} (0,5\eta_1 + 0,75) + 267 \quad (IX, 17)$$

Такое уравнение может быть использовано при допущении, что вместе с выхлопными газами в атмосферу выводятся окислы азота в виде NO. Если принять, что окислы азота находятся в виде NO₂, то применимо уравнение:

$$V_{O_2} = V_{NH_3} (1,25\eta_1 + 0,75) \quad (IX, 17a)$$

Количество N₂ и NO в выхлопных газах без избыточного воздуха, т. е. при условии, что введено столько кислорода, сколько требуется для окисления аммиака до HNO₃ с учетом выходов η_1 и η_2 , составляет:

$$V_{\text{теор. вых}} = V_{NH_3} [\eta_1 \eta_2 (0,75\alpha - 1) + 0,5\eta_1 (\alpha + 1) + 0,75\alpha + 0,5] \quad (IX, 18)$$

Количество сухих выхлопных газов, удаляемых в атмосферу вместе с избыточным кислородом и эквивалентным ему количеством азота, равно:

$$V_{\text{практ. вых}} = V_{NH_3} [\eta_1 \eta_2 (0,75\alpha - 1) + 0,5\eta_1 (\alpha + 1) + 0,75\alpha + 0,5] + B (1 + \alpha) \quad (IX, 19)$$

где B — количество кислорода в выхлопных газах, м³.

Обозначив выражение, заключенное в квадратные скобки, буквой A , получим:

$$V_{\text{практ. вых}} = V_{NH_3} A + B (1 + \alpha) \quad (IX, 19a)$$

Концентрация кислорода в выхлопных газах:

$$\% K = \frac{B \cdot 100}{V_{\text{NH}_3} A + B(1 + \alpha)} \quad (\text{IX}, 20)$$

Количество кислорода, удаляемого в атмосферу:

$$B = \frac{V_{\text{NH}_3} \% K A}{100 - \% K (1 + \alpha)} \quad (\text{IX}, 21)$$

Количество кислорода, подаваемого на абсорбцию с добавочным воздухом:

$$V_{\text{O}_2, \text{доб}} = V_{\text{NH}_3} \left[\frac{\% K A}{100 - \% K (1 + \alpha)} + 0,75\eta_1\eta_2 - \frac{\% \text{O}_2}{\% \text{NH}_3} + \frac{\% \text{O}_2}{100} + 0,5\eta_1 + 0,75 \right] \quad (\text{IX}, 22)$$

Выход η_2 в процессе кислой абсорбции (по аналитическим данным) составляет:

$$\eta_2 = \frac{\frac{356 \cdot 100}{\% \text{NO}} - \frac{356C}{D}}{\frac{356 \cdot 100}{\% \text{NO}} + \frac{267\alpha}{D} - \frac{356}{D}} \quad (\text{IX}, 23)$$

где

$$C = 0,5\alpha + \frac{0,75\alpha}{\eta_1} + \frac{0,5}{\eta_1} + 0,5$$

$$D = 1 - \frac{\% K}{100} (1 + \alpha)$$

Объем выхлопных газов с учетом выхода η_2 и концентрации NO на выхлопе:

$$V_{\text{фак. вых}} = \frac{356 \cdot 100 (1 - \eta_2)}{\% \text{NO} \eta_2} \quad (\text{IX}, 24)$$

Уравнения (IX, 5) — (IX, 24) пригодны для расчета систем, работающих на воздухе, обогащенном любым количеством кислорода. Если системы работают на чистом воздухе, то $\alpha = 3,76 = \text{const}$. В этом случае некоторые уравнения упрощаются и принимают следующий вид:

$$V_{\text{N}_2} = 3,76 V_{\text{NH}_3} (0,5\eta_1 + 0,75) \quad (\text{IX}, 7)$$

$$V_{\text{O}_2} = 0,21 V_{\text{NH}_3} \left(\frac{100}{\% \text{NH}_3} - 1 \right) \quad (\text{IX}, 9)$$

$$V_{\text{N}_2} = 0,79 V_{\text{NH}_3} \left(\frac{100}{\% \text{NH}_3} - 1 \right)$$

$$V_{\text{O}_2} = V_{\text{NH}_3} \left(\frac{21}{\% \text{NH}_3} - 0,5\eta_1 - 0,96 \right) \quad (\text{IX}, 11)$$

$$V_{\text{N}_2} = 3,76 \cdot 267 = 1004 = \text{const} \quad (\text{IX}, 16)$$

$$V_{\text{теор. вых}} = V_{\text{NH}_3} (1,82\eta_1\eta_2 + 2,38\eta_1 + 3,32) \quad (\text{IX}, 18)$$

$$V_{\text{практ. вых}} = V_{\text{NH}_3} (1,82\eta_1\eta_2 + 2,38\eta_1 + 3,32) + 4,76B \quad (\text{IX}, 19)$$

$$V_{\text{практ. вых}} = V_{\text{NH}_3} A + 4,76B \quad (\text{IX}, 19a)$$

$$\% K = \frac{B \cdot 100}{V_{\text{NH}_3} A + 4,76B} \quad (\text{IX}, 20)$$

$$B = \frac{V_{\text{NH}_3} \cdot \% KA}{100 - 4,76 \% K} \quad (\text{IX}, 21)$$

$$V_{\text{O}_2, \text{доб}} = V_{\text{NH}_3} \left(\frac{\% KA}{100 - 4,76 \cdot \% K} + 0,75\eta_1\eta_2 - \frac{21}{\% \text{NH}_3} + 0,5\eta_1 + 0,93 \right) \quad (\text{IX}, 22)$$

$$\eta_2 = \frac{\frac{356 \cdot 100}{\% \text{NO}} - \frac{356 \cdot C}{D}}{\frac{356 \cdot 100}{\% \text{NO}} + \frac{649}{D}} \quad (\text{IX}, 23)$$

где

$$C = \frac{3,32}{\eta_1} + 2,38$$

$$D = 1 - \frac{4,76 \cdot \% K}{100}$$

5. МЕТОД РАСЧЕТА КОЛОННЫ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Составление материального и теплового балансов (в расчете на 1 т HNO_3).

Принимаем следующие условия:

Выход азотной кислоты, %	99
Концентрация кислот, %	
разбавленной азотной	48
концентрированной азотной	98
концентрированной серной	92
отработанной серной	68
Температура, °C	
исходных кислот	20
концентрированной азотной кислоты после конденсатора	40
отработанной серной кислоты	165
паров азотной кислоты на выходе из колонны	90
перегретого пара	250
Давление пара, поступающего в колонну	
ат	1,5
н/м ²	$14,7 \cdot 10^4$

Расход 48%-ной HNO_3

$$\frac{1000}{0,48 \cdot 0,99} = 2105 \text{ кг}$$

в том числе:

$$\begin{aligned} \text{HNO}_3 & \dots\dots\dots 2105 \cdot 0,48 = 1010 \text{ кг} \\ \text{H}_2\text{O} & \dots\dots\dots 2105 \cdot 0,52 = 1095 \text{ кг} \end{aligned}$$

Обозначим количество концентрированной серной кислоты, поступающей в колонну, x , тогда расход H_2SO_4 составит $0,92x$,

а количество воды, вводимой с серной кислотой, $0,08x$. В этом случае из концентрационной колонны выходит (в кг) с парами азотной кислоты:

HNO_3	1010
H_2O	$1010 \frac{2}{98} = 20,6$
Всего	1030,6

с отработанной серной кислотой:

H_2SO_4	$x \cdot 0,92$
H_2O	$0,92x \cdot \frac{32}{68} = 0,434x$
Всего	$1,354x$

Если количество воды (в кг), введенной с паром, обозначить через y , то уравнение баланса воды можно написать в следующем виде:

$$0,08x + 1095 + y = 20,6 + 0,434x$$

или

$$0,354x = 1074,4 + y$$

Для составления материального баланса необходимо воспользоваться уравнением теплового баланса, так как в уравнение материального баланса входит расход пара y (в кг), определяемый из теплового баланса.

Приход тепла складывается из следующих статей:

1. Теплота разбавления серной кислоты с 92 до 68% H_2SO_4 определяется по формуле:

$$q = \frac{17\,860n}{n + 1,798}$$

где n — мольное отношение $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{SO}_4$.

Вначале находим n для 92%- и 68%-ной серной кислоты. В 92%-ной серной кислоте содержится (в моль):

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{SO}_4 . . . \quad & \frac{x \cdot 0,92}{98} = 0,0094x \\ \text{H}_2\text{O} . . . \quad & \frac{x \cdot 0,08}{18} = 0,0044x \end{aligned}$$

Отсюда

$$n = \frac{0,0044x}{0,0094x} = 0,47$$

В $1,354x$ кг отработанной 68%-ной серной кислоты содержится (в моль):

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{SO}_4 . . \quad & \frac{1,354x \cdot 0,68}{98} = 0,0094x \\ \text{H}_2\text{O} . . \quad & \frac{1,354x \cdot 0,32}{18} = 0,024x \end{aligned}$$

Отсюда

$$n = \frac{0,024x}{0,0094x} = 2,6$$

Теплота разбавления 100%-ной серной кислоты до концентрации 68% H_2SO_4 :

$$q = \frac{17\,860 \cdot 2,6}{2,6 + 1,798} = 10\,554 \text{ ккал/моль (44\,300 кдж/моль)}$$

и до концентрации 92% H_2SO_4 :

$$q = \frac{17\,860 \cdot 0,47}{0,47 + 1,798} = 3700 \text{ ккал/моль (15\,500 кдж/моль)}$$

Следовательно, теплота разбавления серной кислоты с 92 до 68% H_2SO_4 составляет:

$$\Delta q = 44\,300 - 15\,500 = 28\,800 \text{ кдж/моль}$$

тогда на 1 т HNO_3 приход тепла будет равен:

$$q_1 = 0,0094x \cdot 28\,800 = 271x \text{ кдж}$$

2. Физическое тепло, приносимое с азотной кислотой

$$q_2 = 2105 \cdot 2,77 \cdot 20 = 117\,000 \text{ кдж}$$

где 2,77 — удельная теплоемкость 48%-ной азотной кислоты, кдж/(кг·град),
и с серной кислотой

$$q_3 = x \cdot 1,59 \cdot 20 = 31,8x \text{ кдж}$$

где 1,59 — удельная теплоемкость 92%-ной серной кислоты кдж/(кг·град).

3. Тепло, приносимое с перегретым паром, складывается из тепла насыщенного пара при 1,5 ат (или $14,7 \cdot 10^4 \text{ н/м}^2$), равного 2700 кдж/кг, и теплоты перегрева с 109,3 до 250°С при постоянном давлении, определяемой по уравнению:

$$1,99 (250 - 109,3) = 280 \text{ кдж/кг}$$

где 1,99 — удельная теплоемкость 1 кг пара, кдж/(кг·град).

Приход тепла с 1 кг пара составит:

$$2700 + 280 = 2980 \text{ кдж/кг}$$

или в расчете на 1 т HNO_3

$$q_4 = 2980y$$

4. Приход тепла с воздухом, подсасываемым из помещения (если колонна работает в условиях вакуума). По практическим данным на 1 т HNO_3 подсасывается до 35—30 м³ (или 40 кг) воздуха. Приход тепла составит:

$$q_5 = 0,944 \cdot 40 \cdot 20 = 755 \text{ кдж}$$

где 0,944 — удельная теплоемкость 1 кг воздуха, кдж/(кг·град).

5. Тепло, вносимое концентрированной азотной кислотой из конденсатора в продувочные царги колонны:

$$q_6 = 1020 \cdot 1,99 \cdot 40 = 81\,200 \text{ кдж}$$

где 1,99 — удельная теплоемкость 98%-ной HNO_3 , $\text{кдж}/(\text{кг} \cdot \text{град})$.

Следовательно, общий приход тепла составит (в кдж):

$$\sum q = 271x + 1\,710\,000 + 31,8x + 2980y + 755 + 81\,200 = 198\,955 + 302,8x + 2980y$$

Расход тепла складывается из следующих статей:

1. Тепло, расходуемое при концентрировании азотной кислоты с 48 до 98%, определяется следующим образом. Тепло разбавления азотной кислоты со 100 до 48% равно 6300 $\text{ккал}/\text{моль}$ (или 26 400 $\text{кдж}/\text{моль}$), тепло разбавления азотной кислоты со 100 до 98% составляет 400 $\text{ккал}/\text{моль}$ (или 1680 $\text{кдж}/\text{моль}$). Следовательно, расход тепла на концентрирование 48%-ной азотной кислоты до 98% HNO_3 составляет:

$$q_1 = \frac{1010}{63} (26\,400 - 1680) = 397\,000 \text{ кдж}$$

2. Физическое тепло, уносимое парами 98%-ной HNO_3 (90°С):

$$q_2 = 1030,6 \cdot 1,99 \cdot 90 = 185\,000 \text{ кдж}$$

3. Расход тепла на испарение азотной кислоты:

$$q_3 = 1010 \cdot 483 = 488\,000 \text{ кдж}$$

где 483 — теплота испарения 1 кг HNO_3 , $\text{кдж}/\text{кг}$.

4. Расход тепла на испарение 2% воды, содержащейся в 98%-ной кислоте:

$$q_4 = 20 \cdot 2260 = 45\,200 \text{ кдж}$$

5. Физическое тепло, уносимое 68%-ной серной кислотой при 165°С:

$$q_5 = 1,354x \cdot 2,1 \cdot 165 = 470x \text{ кдж}$$

где 2,1 — удельная теплоемкость 1 кг отработанной серной кислоты, $\text{кдж}/(\text{кг} \cdot \text{град})$.

6. Расход тепла на нагревание подсосанного воздуха до 90°С:

$$q_6 = 40 \cdot 0,964 (90 - 20) = 2700 \text{ кдж/кг}$$

где 0,964 — удельная теплоемкость воздуха, $\text{дж}/(\text{кг} \cdot \text{град})$.

7. Расход тепла, уносимого 98%-ной азотной кислотой из колонны при 85°С:

$$q_7 = 1020 \cdot 1,99 \cdot 85 = 172\,000 \text{ кдж}$$

где 1,99 — удельная теплоемкость 1 кг 98%-ной кислоты, $\text{кдж}/(\text{кг} \cdot \text{град})$.

Следовательно, общий расход тепла составит:

$$\begin{aligned} \sum q &= 397\,000 + 185\,000 + 488\,000 + 45\,200 + 470x + 2700 + 172\,000 = \\ &= 1\,289\,000 + 470x \text{ кдж} \end{aligned}$$

ли с учетом потерь тепла в окружающую среду

$$\sum q = 1\,300\,000 + 470x \text{ кДж}$$

Приравнявая приход и расход тепла друг другу, напишем:

$$198\,955 + 302,8x + 2980y = 1\,300\,000 + 470x$$

ли

$$1\,101\,045 - 2980y + 167,2x = 0$$

Решаем уравнение баланса тепла совместно с уравнением баланса воды:

$$0,354x = 1074,4 + y$$

Находим *

$$x = 4900 \text{ кг}, \quad y = 655 \text{ кг}$$

По найденным значениям x и y составляем материальный (в $г$) и тепловой (в $кДж$) балансы.

Материальный баланс

Приход		
с 48 %-ной азотной кислотой	HNO_3	1010
	H_2O	1095
с 92 %-ной серной кислотой	H_2SO_4	4510
	H_2O	390
с водяным паром	H_2O	655
Всего . . .		7660

Расход		
с 98 %-ной азотной кислотой	HNO_3	1000
	H_2O	20
с отработанной серной кислотой	H_2SO_4	4510
	H_2O	2120
потери разбавленной азотной кислоты	HNO_3	10
Всего . . .		7660

Тепловой баланс

Приход		
от разбавления серной кислоты		1 330 000
с разбавленной азотной кислотой		117 000
с концентрированной серной кислотой		156 000
с водяным паром		1 950 000
с подсосанным воздухом		755
с концентрированной азотной кислотой из конденсатора		81 200
Всего . . .		3 634 955

* В приведенном расчете мы заменили единицы тепла (в $ккал$) на единицы, выраженные в $кДж$, но оставили температуру в $^{\circ}C$. Это обусловлено тем, что емкости, которыми пользовались при составлении баланса, относятся к области температур, лежащих выше $273^{\circ}K$; поэтому подстановка в единицы изменения градусов Кельвина привела бы к неправильным, завышенным результатам.

Расход

на концентрирование разбавленной азотной кислоты	397 000
на нагревание разбавленной азотной кислоты до 90°C	185 000
на испарение 100%-ной азотной кислоты	488 000
на испарение 2% воды	45 200
на нагревание отработанной серной кислоты	2 300 000
на нагревание подсосанного воздуха	2 700
с отходящей 98%-ной азотной кислотой	172 000
потери тепла	45 055

Всего . . . 3 634 955

Составление материального и теплового балансов колонны при частичном испарении разбавленной азотной кислоты. Если в колонну вводить половину разбавленной азотной кислоты в виде паров HNO_3 и H_2O , а вторую половину в виде охлажденного раствора, тепловой и материальный балансы видоизменяются. Допустим, что 45% тепла, введенного в колонну с паром (в соответствии с предыдущим расчетом), затрачивается в процессе работы испарителя разбавленной азотной кислоты. В этом случае изменятся две статьи прихода тепла, т. е. количество тепла, вносимого в колонну разбавленной азотной кислотой:

$$q_1 = 117\,000 : 2 = 58\,500 \text{ кдж}$$

и количество тепла, вносимого испарившейся разбавленной азотной кислотой:

$$q_2 = 1\,950\,000 \cdot 0,45 = 878\,000 \text{ кдж}$$

Тогда приход тепла (в кдж) будет складываться из следующих статей:

Разбавление концентрированной серной кислоты	271x
Приносимое с холодной азотной кислотой	58 500
С концентрированной серной кислотой	31,8x
С острым паром	2 980y
С азотной кислотой из испарителя	878 000
С подсосанным воздухом	755
С концентрированной азотной кислотой из конденсатора	81 200

Всего . . . 1 018 455 + 302,8x + 2 980y y

Суммарный расход тепла, как и в предыдущем случае, равен:

$$1\,300\,000 + 470x$$

Приравниваем приход тепла и его расход:

$$1\,018\,455 + 302,8x + 2\,980y = 1\,300\,000 + 470x$$

или

$$281\,545 + 167,2x - 2\,980y = 0$$

Уравнение баланса воды: $1074,4 - 0,354x + y = 0$.

Решаем совместно оба уравнения и находим:

$$x = 3900 \text{ кг} \quad y = 326 \text{ кг}$$

Материальный баланс

Приход	кг
с разбавленной азотной кислотой HNO_3	1 010
H_2O	1 095
с 92%-ной серной кислотой H_2SO_4	3 590
H_2O	310
с острым водяным паром H_2O	326
Всего	6 331

Расход	
с концентрированной азотной кислотой HNO_3	1 000
H_2O	20
с отработанной серной кислотой H_2SO_4	3 590
H_2O	1 711
потери азотной кислоты HNO_3	10
Всего	6 331

Тепловой баланс

Приход	кДж
от разбавления серной кислоты	1 058 000
с холодной азотной кислотой	58 500
с концентрированной серной кислотой	124 000
с подогретой азотной кислотой	878 000
с острым паром	971 000
с подсосанным воздухом	755
с концентрированной азотной кислотой из конденса- тора	81 200
Всего	3 171 455

Расход	
на концентрирование разбавленной азотной кислоты	397 000
на нагревание разбавленной азотной кислоты	185 000
на испарение 100%-ной азотной кислоты	488 000
на испарение 2% воды	45 200
на нагревание отработанной серной кислоты	1 830 000
на нагревание подсосанного воздуха	2 700
с отходящей 98%-ной азотной кислотой	172 000
потери тепла	51 555
Всего	3 171 455

Ниже приведены теоретические расходные коэффициенты на 1 т концентрированной азотной кислоты при работе концентрационной колонны без предварительного подогрева и с предварительным подогревом разбавленной азотной кислоты:

	Без подогрева	С подогревом
Разбавленная азотная кислота в пересчете		
на 100%-ную HNO_3 , т	1,01	1,01
92%-ная серная кислота, кг	4900	3900
Водяной пар, кг	655	326

При сопоставлении расходных коэффициентов следует, что режим работы колонны с подогревом азотной кислоты более

экономичен, так как при этом снижается расход концентрированной серной кислоты до 3900 кг и острого пара до 326 кг за счет использования эквивалентного ему количества в виде глухого пара в подогревателе разбавленной азотной кислоты.

6. МЕТОД РАСЧЕТА УСТАНОВКИ ДЛЯ НЕПОСРЕДСТВЕННОГО ПОЛУЧЕНИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Составление материального баланса

Расчеты процессов окисления аммиака и отделения избыточной реакционной воды были рассмотрены ранее, поэтому в данном разделе приводятся только методы расчета процессов, принципиально отличающихся от процессов, проводимых в производстве разбавленной азотной кислоты (расчет ведется на 1 т HNO_3).

Состав нитрозных газов, поступающих на переработку в концентрированную азотную кислоту, может быть различным и зависит от режима работы контактного узла. Для расчета обязательно должно быть известно отношение содержания окислов азота к содержанию водяных паров в газах, причем соотношение $(\text{NO} + \text{NO}_2) : \text{H}_2\text{O}$ должно быть таким, чтобы получалась азотная кислота концентрацией не менее 98% (в соответствии с ГОСТ 701—58).

Исходя из этого условия, состав нитрозного газа, выходящего из первого холодильника, может быть следующим:

	кг	м ³	объемн. %
NO	389,0	290,4	9,97
NO ₂	149,0	72,6	2,49
O ₂	156,7	109,7	3,76
H ₂ O	163,0	203,0	6,98
N ₂	2797,0	2237,0	76,80
Всего	3654,7	2913,3	100,0

Газы выходят из первого холодильника практически неокисленными и по пути к газодувкам разогреваются в трубопроводе за счет бурного протекания реакции окисления NO в NO₂. Для охлаждения газы пропускают через второй холодильник, где они находятся около 3 сек.

Второй холодильник. Степень окисления NO и изменение состава газа в течение 3 сек и при средней температуре 60°С можно рассчитать по уравнению, применимому в случае недостатка кислорода в системе:

$$P^2 k \tau = \frac{2,3}{(a-b)^2} \cdot \left[\lg \frac{1 - \frac{b}{a} \alpha}{1 - \alpha} - \frac{a-b}{2,3a} \cdot \frac{\alpha}{\frac{a}{b} - \alpha} \right]$$

где P — давление газа (101 325 н/м²);

k — константа скорости, равна $29,2 \cdot 0,972 \cdot 10^{-10}$;

τ — время, сек;

$2a$ — начальная концентрация NO (0,0997 долей единицы);

b — начальная концентрация O₂ (0,0376 долей единицы);

α — степень использования кислорода.

Решаем уравнение относительно α и находим, что $\alpha = 0,172$. Очевидно, степень окисления NO в NO₂ будет определяться уравнением:

$$x = \alpha \frac{b}{a} = 0,172 \cdot \frac{0,0376}{0,5 \cdot 0,0997} = 0,13$$

Тогда состав газа после окисления будет следующим:

	кг	м ³	объемн. %
NO	338,7	252,7	8,72
NO ₂	226,2	110,3	3,81
O ₂	129,8	90,9	3,14
H ₂ O	163,0	203,0	7,01
N ₂	2797,0	2237,0	77,32

Всего . . . 3654,7 2893,9 100,0

Исходя из практических данных, принимаем концентрацию кислоты на выходе из холодильника при 40°С равной 25% и определяем количество образовавшейся азотной кислоты по давлению водяных паров над этой кислотой. Из таблиц находим $p_{\text{H}_2\text{O}} = 44 \text{ мм рт. ст.}$ (или $5,866 \text{ кН/м}^2$). Объем сухих газов на выходе из аппарата (без учета изменения объема газов за счет выделяющихся водяных паров) равен:

$$2893,9 - 203 \approx 2690,9 \text{ м}^3$$

Тогда количество водяных паров, выходящих из холодильника:

$$2690,9 \frac{5,866}{101,325 - 5,866} = 165,4 \text{ м}^3 \text{ или } 133 \text{ кг}$$

Количество конденсирующейся воды:

$$203,0 - 165,4 = 37,6 \text{ м}^3 \text{ или } 30,0 \text{ кг}$$

Количество образующегося в холодильнике моногидрата HNO₃ обозначим через x и находим по уравнению:

$$\frac{100x}{x + (30,0 - 0,143x)} = 25$$

где 0,143 — доля воды, расходуемой на образование моногидрата азотной кислоты.

Решаем уравнение и находим $x = 9,60 \text{ кг}$. Следовательно, на образование азотной кислоты расходуется

$$9,6 \cdot 0,143 = 1,37 \text{ кг H}_2\text{O}$$

а на разбавление 100%-ной кислоты до 25%-ной

$$30 - 1,37 = 28,63 \text{ кг H}_2\text{O}$$

На образование HNO₃ расходуется NO₂:

$$9,60 \frac{46 \cdot 3}{63 \cdot 2} = 10,50 \text{ кг (5,10 м}^3\text{)}$$

При этом выделяется NO:

$$5,10 : 3 = 1,7 \text{ м}^3 (2,27 \text{ кг})$$

Концентрация азотной кислоты, вытекающей из холодильника:

$$\frac{9,60 \cdot 100}{9,60 + 28,63} \approx 25 \%$$

Состав газа на выходе из второго холодильника будет следующим:

	кг	м ³	объемн. %
NO	340,97	254,4	8,94
NO ₂	215,7	105,2	3,60
O ₂	129,80	90,9	3,19
H ₂ O	133,0	165,4	5,80
N ₂	2797,00	2237,6	78,38

Всего . . . 3616,47 2853,5 100,0

Состав кислоты, вытекающей из холодильника (в кг):

HNO ₃	9,60
H ₂ O	28,63
Всего	38,23

Первая окислительная башня. На основе практических данных принимаем для расчета следующие условия работы окислительных башен:

Средняя температура процесса, °С	40
Давление	
мм вод. ст.	1 300
н/м ²	12 750
Концентрация кислоты в башнях, %	
в первой	55
во второй	58—59

В окислительные башни подсасывается добавочное количество воздуха с таким расчетом, чтобы содержание кислорода в газах в среднем составляло примерно 5,5 объемн.%. Тогда с учетом добавочного воздуха состав газа на входе в первую окислительную башню будет следующий:

	кг	м ³	объемн. %
NO	340,97	254,4	6,95
NO ₂	215,7	105,2	2,87
O ₂	372,8	260,9	7,12
H ₂ O	133,0	165,4	4,52
N ₂	3595,0	2877,6	78,54
Всего	4657,47	3663,5	100,0

Практически объем башен выбирают из расчета, чтобы продолжительность пребывания газов в каждой башне составляла примерно 110—120 сек. Принимаем время пребывания газов в башне равным 115 сек. Объем газов, проходящих через окислительную башню (на 1 т HNO₃) при 40°С и давлении 101 325 + 12 750 = 114 075 н/м², равен:

$$3363,5 \frac{(273 + 40) \cdot 101\,325 \cdot 1}{273 (101\,325 + 12\,750) \cdot 3600} = 1,03 \text{ м}^3/\text{сек}$$

Подсчитываем степень окисления NO в первой башне по уравнению:

$$P^2 k \tau = \frac{1}{(b-a)^2} \left[\frac{a(b-a)}{a(1-a)} + 2,31g \frac{1-a}{1-\frac{a}{b}a} \right]$$

Подставляем в уравнение следующие данные:

Начальная концентрация, доли единицы	
окси азота	2a = 0,0695
кислорода	b = 0,0712
Константа скорости реакции при 40°С	37,1 · 10 ⁻¹⁰
Давление в башнях P, кн/м ²	114,5
Время пребывания в одной башне, сек	115

Находим степень окисления окиси азота $\alpha = 0,885$. Состав газов после окисления в первой башне:

	кг	м ³	объемн. %	н/м ²
NO	38,97	29,8	0,84	933
NO ₂	679,70	331,0	9,30	10 650
O ₂	210,80	147,5	4,15	—
H ₂ O	133,00	165,4	4,65	—
N ₂	3 595,00	2 877,6	81,06	—
Всего	4 657,47	3 551,3	100,0	—

Для расчета материального баланса процесса поглощения окислов азота воспользуемся уравнением равновесия:

$$3K_1 p_{\text{NO}_2}^3 + \frac{2}{K} p_{\text{NO}_2}^2 + p_{\text{NO}_2} = 3a + b + 2c$$

Для этого после ориентировочных подсчетов выбираем равновесную концентрацию азотной кислоты в первой башне $\sim 55\%$. Степень полимеризации NO₂ в N₂O₄ для данных условий незначительна, поэтому при подсчете величин, входящих в правую часть уравнения и относящихся к входящему газу, не учитываем ее.

3a	3 · 933 = 2 800 н/м ²
b + 2c	10 650 н/м ²
Всего	13 450 н/м ²

Для 55%-ной азотной кислоты при 40°С значение K_1 находим по уравнению Чернобаева

$$\lg K_1 = 7,781 - 0,1114n$$

где n — содержание азотной кислоты (в данном случае 55%).

$$\lg K_1 = 7,781 - 0,1114 \cdot 55 = 1,641 \quad K_1 = 44$$

или, выражая величины в единицах международной системы СИ, $K_1 = 42,75 \cdot 10^{-10}$.

Значение константы K находим из таблиц, $K = 44\,000$.

Подставляем найденные значения констант в уравнение равновесия процесса поглощения окислов азота и получаем:

$$3 \cdot 42,75 \cdot 10^{-10} p_{\text{NO}_2}^3 + \frac{2}{44\,000} p_{\text{NO}_2}^2 + p_{\text{NO}_2} = 13\,450$$

Решаем его относительно p_{NO_2} и находим, что $p_{\text{NO}_2} = 6990 \text{ н/м}^2$.

Тогда

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{K} = \frac{6990 \cdot 6990}{44\,000} = 1115 \text{ н/м}^2$$

Степень поглощения двуокиси азота β будет равна:

$$\beta = \frac{b + 2c - (p_{\text{NO}_2} + 2p_{\text{N}_2\text{O}_4})}{b + 2c} = \frac{10\,650 - 9220}{10\,650} = 0,133$$

Следовательно, в первой башне образуется

$$331 \cdot 0,133 \frac{63 \cdot 2}{22,4 \cdot 3} = 82,5 \text{ кг HNO}_3$$

При этом поглощается $331 \cdot 0,133 = 44 \text{ м}^3$, или 90,5 кг, двуокиси азота и выделяется $44 : 3 = 14,7 \text{ м}^3$, или 19,8 кг, окиси азота. При поглощении объем газа

уменьшается на $44 - 14,7 = 29,3 \text{ м}^3$. Объем сухого газа, выходящего из башни (без водяных паров), составляет $3551,3 - 165,4 - 29,3 = 3356,6 \text{ м}^3$. Давление паров воды и HNO_3 над 55%-ной кислотой при 40°C равно $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2,84 \text{ кн/м}^2$ и $p_{\text{HNO}_3} = 0,243 \text{ кн/м}^2$, что в сумме составляет

$$(p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{HNO}_3}) = 2,84 + 0,243 = 3,083 \text{ кн/м}^2$$

Из первой башни вместе с газами уносится следующее количество паров воды и азотной кислоты

$$3356,6 \frac{3,083}{114,5 - 3,083} = 92,8 \text{ м}^3$$

в том числе водяных паров

$$92,8 \frac{2,84}{3,083} = 85,4 \text{ м}^3, \text{ или } 68,7 \text{ кг}$$

и паров азотной кислоты $92,8 - 85,4 = 7,4 \text{ м}^3$, или 20,5 кг. Количество воды, конденсирующейся в башне:

$$165,4 - 85,4 = 80,0 \text{ м}^3, \text{ или } 64,3 \text{ кг}$$

На образование 82,5 кг 100%-ной HNO_3 расходуется $82,5 : 7 = 11,8 \text{ кг}$ воды. При этом на разбавление кислоты остается $64,3 - 11,8 = 52,5 \text{ кг}$ воды. Концентрация кислоты, циркулирующей в первой башне, будет равна:

$$\frac{82,5 - 20,5}{82,5 - 20,5 + 52,5} \cdot 100 = 54,5\%$$

Эта величина хорошо совпадает с заданной концентрацией азотной кислоты в первой башне.

Таким образом, состав газов на выходе из первой башни:

	кг	м ³	объемн. %
NO (38,97 + 19,8)	58,77	43,8	1,27
NO ₂ (679,7 - 90,5)	587,20	287,0	8,30
O ₂	210,80	147,5	4,25
H ₂ O	68,70	85,4	2,46
HNO ₃	20,50	7,4	0,21
N ₂	3595,00	2877,6	83,51
Всего	4542,97	3448,7	100,0

Состав азотной кислоты на выходе из первой башни:

	кг
HNO ₃	62,0
H ₂ O	52,5
Всего	114,5

Проверяем парциальные давления воды и азотной кислоты для газа данного состава:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2,46 \cdot 114,5}{100} = 2,82 \text{ кн/м}^2$$

$$p_{\text{HNO}_3} = \frac{0,21 \cdot 114,5}{100} = 0,24 \text{ кн/м}^2$$

Вторая окислительная башня. Баланс второй окислительной башни составляется таким же методом, что и для первой. По составу газа на входе во вто-

рую башню определяем:

$2a$	0,0127
b	0,0425
P , кг/м^2	114,5
k	$37,1 \cdot 10^{-10}$ (при 40°C)
τ , сек	115

Подставляем эти величины в уравнение окисления и находим степень окисления $\alpha = 0,59$. Состав газов после окисления следующий:

	кг	м ³	объемн. %	н/м ²
NO	24,07	17,9	0,52	598
NO ₂	642,40	311,0	9,07	10400
O ₂	192,30	135,0	3,94	—
H ₂ O	68,70	85,4	2,48	—
HNO ₃	20,5	7,4	0,22	—
N ₂	3595,0	2877,6	83,77	—
Всего	4542,97	3434,30	100,0	

По уравнению равновесия подсчитываем содержание NO₂ на выходе из башни. Вначале определяем величины, входящие в правую часть уравнения:

$$\begin{aligned} 3a &= 3 \cdot 598 = 1795 \text{ н/м}^2 \\ b + 2c &= 10400 \text{ н/м}^2 \\ \hline \text{Всего} &= 12195 \text{ н/м}^2 \end{aligned}$$

Задаемся концентрацией кислоты во второй башне $\sim 58,5\%$ HNO₃. Определяем значение K_1 для такой кислоты

$$\lg K_1 = 7,781 - 0,1114 \cdot 58,5 = 1,261 \text{ или } K_1 = 18,3$$

или, выражая величины в единицах международной системы СИ:

$$\begin{aligned} K_1 &= 18,3 \cdot 0,972 \cdot 10^{-10} = 17,8 \cdot 10^{-10} \\ K &= 44000 \end{aligned}$$

Подставляя эти новые значения в уравнение равновесия

$$3 \cdot 17,8 \cdot 10^{-10} p_{\text{NO}_2}^3 + \frac{2}{44000} p_{\text{NO}_2}^2 + p_{\text{NO}_2} = 12195$$

находим

$$p_{\text{NO}_2} = 7440 \text{ н/м}^2 \quad p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{7440 \cdot 7440}{44000} = 1266 \text{ н/м}^2$$

Степень поглощения равна:

$$\beta = \frac{10400 - (7440 + 1266 \cdot 2)}{10400} = 0,041$$

Следовательно, во второй башне образуется кислоты:

$$311 \cdot 0,041 \cdot \frac{63 \cdot 2}{22,4 \cdot 3} = 23,9 \text{ кг}$$

При этом поглощается $311 \cdot 0,041 = 12,75 \text{ м}^3$, или $26,2 \text{ кг}$, двуокиси азота и выделяется $12,75 : 3 = 4,25 \text{ м}^3$, или $5,71 \text{ кг}$, окиси азота. Объем газа уменьшается на $12,75 - 4,25 = 8,5 \text{ м}^3$.

Объем сухих газов (без паров воды и HNO₃) составляет:

$$3434,3 - 85,4 - 7,4 - 8,5 = 3333,0 \text{ м}^3$$

Давление паров воды и HNO_3 над 58,5%-ной кислотой при 40°C составляет $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2,58 \text{ кн/м}^2$ и $p_{\text{HNO}_3} = 0,347 \text{ кн/м}^2$ или в сумме будет равно $2,58 + 0,347 = 2,927 \text{ кн/м}^2$.

Из второй башни с газами уносится следующее количество водяных паров и паров HNO_3 :

$$3333 \frac{2,927}{114,5 - 2,927} = 97,2 \text{ м}^3$$

в том числе водяных паров

$$97,2 \frac{2,58}{2,927} = 76,8 \text{ м}^3, \text{ или } 61,8 \text{ кг}$$

и паров азотной кислоты

$$87,2 - 76,8 = 10,4 \text{ м}^3, \text{ или } 29,2 \text{ кг}$$

Количество воды, конденсирующейся во второй башне:

$$84,5 - 76,8 = 8,6 \text{ м}^3, \text{ или } 6,91 \text{ кг}$$

На образование 23,9 кг HNO_3 расходуется $23,9 : 7 = 3,42 \text{ кг}$ воды и на разбавление кислоты остается $6,91 - 0,42 = 3,49 \text{ кг}$ воды.

Из первой башни во вторую поступает 62,0 кг HNO_3 и 52,5 кг H_2O , концентрация образующейся азотной кислоты во второй башне следующая:

$$\frac{(62,0 + 20,5 + 23,9 - 29,2) \cdot 100}{62,0 + 20,5 + 23,9 - 29,2 + 52,5 + 3,49} = 58 \%$$

Поскольку в начале расчета мы задавались концентрацией 58,5% HNO_3 , то полученная при расчете концентрация хорошо совпадает с заданной.

Состав газа на выходе из второй окислительной башни:

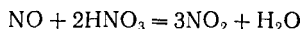
	кг	м ³	объемн. %
NO (5,71 + 24,07)	29,78	22,2	0,65
NO ₂ (642,4 - 26,2)	616,20	300,0	8,77
O ₂	192,30	135,0	3,95
H ₂ O	61,80	76,8	2,24
HNO ₃	29,20	10,4	0,30
N ₂	3595,00	2877,6	84,08
Всего	4524,28	3422,0	100,0

Степень окисления газов составит:

$$\frac{300}{300 + 22,2} \cdot 100 = 93 \%$$

Из второй башни отводится 133,19 кг кислоты, в том числе 77,2 кг HNO_3 и 55,99 кг H_2O .

Доокислитель. В доокислитель из второй окислительной башни входит газ, содержащий 0,65% (или 29,78 кг) NO. Это количество окиси азота окисляется 98%-ной азотной кислотой по реакции:



Для расчета принимаем:

Начальная концентрация азотной кислоты, %	93
Концентрация кислоты, вытекающей из доокислителя, %	75
Температура газов на входе в аппарат, °C	25

Расход 100%-ной азотной кислоты на окисление 29,78 кг NO составит:

$$29,78 \cdot \frac{63 \cdot 2}{30} = 125 \text{ кг}$$

или $125 : 0,98 = 127,5$ кг 98%-ной азотной кислоты (в том числе $127,5 - 125 = 2,5$ кг воды).

В результате приведенной реакции выделится $125 : 7 = 17,85$ кг воды и образуется NO_2 в количестве:

$$125 \cdot \frac{3 \cdot 46}{2 \cdot 63} = 137,0 \text{ кг, или } 66,7 \text{ м}^3$$

Общее количество NO_2 в газовой фазе:

$$616,2 + 137 = 853,2 \text{ кг, или } 366,7 \text{ м}^3$$

Степень полимеризации NO_2 в N_2O_4 на выходе из доокислителя определяется по уравнению:

$$K = \frac{4aP(1-\alpha)^2}{(1-\alpha\alpha)\alpha}$$

где $K = 0,158 \cdot 101\,325 = 16\,000$;

$2a$ — концентрация NO_2 равна $366,7 : 3422 = 0,107$ объемн. доли;

$P = 114\,000$ н/м².

Подставляем эти значения в уравнение и решаем его относительно α . Находим $\alpha = 0,463$.

На выходе из доокислителя состав окислов азота будет следующий:

$\text{NO}_2 = 2a(1-\alpha) = 0,107 \cdot (1-0,463) = 0,0575$	
$\text{N}_2\text{O}_4 = a\alpha = 0,0535 \cdot 0,463 = 0,0248$	
Всего . . .	0,0823

С учетом степени полимеризации объемное соотношение NO_2 и N_2O_4 :

NO_2	0,0575 (54%)
N_2O_4	$(2 \cdot 0,0248) = 0,0496$ (46%)
Всего . . .	0,1071 (100%)

Количество этих газов составит:

$\text{NO}_2 = 366,7 \cdot 0,54 = 198,0 \text{ м}^3$ (407,0 кг)
$\text{N}_2\text{O}_4 = 366,7 \cdot 0,46 \cdot 0,5 = 84,2 \text{ м}^3$ (346,2 кг)
Всего . . .
282,2 м ³ (753,2 кг)

При расчете количества N_2O_4 вводится коэффициент 0,5 — поправка, учитывающая сокращение объема при полимеризации.

Принимаем, что в верхней части доокислителя в момент выхода газа из зоны орошения концентрация кислоты составляет около 90% HNO_3 . Для этих условий подсчитаем состав газов, выходящих из доокислителя, с учетом присутствующих в них паров HNO_3 и H_2O . При 25°С давление насыщенных паров HNO_3 и H_2O над 90%-ной кислотой равно $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,8$ мм рт. ст., или 0,107 кн/м²; $p_{\text{HNO}_3} = 29$ мм рт. ст., или 3,866 кн/м².

Обозначим через x количество паров воды, уносимой газом, через y — количество паров HNO_3 , уносимой газом. Тогда объем газовой смеси (без паров воды и HNO_3) с учетом полимеризации NO_2 составит:

$$282,2 + 135 + 2877,6 = 3294,8 \text{ м}^3$$

Полный объем газовой смеси будет равен $3294,8 + x + y$. Зная парциальные давления паров воды и HNO_3 , напомним следующее уравнение:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,00105 = \frac{x}{3294,8 + x + y}$$

$$p_{\text{HNO}_3} = 0,0382 = \frac{y}{3294,8 + x + y}$$

При совместном решении уравнений находим:

$$x = 3,42 \text{ м}^3 \quad (2,75 \text{ кг}) \text{ Н}_2\text{О}$$

$$y = 131 \text{ м}^3 \quad (368 \text{ кг}) \text{ ННО}_3$$

Следовательно, расход 100%-ной ННО₃, уносимой с газами из доокислителя, равен $368 - 29,2 = 338,8 \text{ кг}$ (где 29,2 — количество паров ННО₃, поступивших газами из доокислителя). С 98%-ной азотной кислотой уходит 6,97 кг Н₂О. Таким образом, расход 98%-ной азотной кислоты составляет 345,77 кг.

Найдем количество азотной кислоты, выходящей из доокислителя в виде 75%-ного раствора. Общее количество воды в доокислителе равно:

$$61,8 + 2,5 + 17,85 - 2,75 + 6,97 = 86,37 \text{ кг}$$

Если обозначить через x количество азотной кислоты, вытекающей из доокислителя, можем написать следующее уравнение:

$$\frac{x \cdot 100}{x + 86,37 + \frac{2x}{98}} = 75$$

Решая его относительно x , находим $x = 272 \text{ кг}$ ННО₃. Дополнительное количество 98%-ной азотной кислоты, выходящей из доокислителя в виде 75%-ного раствора, составляет $272 : 0,98 = 277,5 \text{ кг}$ (в том числе $277,5 - 272,0 = 5,5 \text{ кг}$ Н₂О).

Общий расход кислоты в доокислителе составит (в кг):

$$\begin{array}{ll} \text{ННО}_3 & \dots\dots\dots 125 + 338,8 + 272 = 735,8 \\ \text{Н}_2\text{О} & \dots\dots\dots 2,5 + 6,97 + 5,5 = 14,97 \end{array}$$

$$\text{Всего} \quad \dots \quad 750,77$$

Состав газа на выходе из доокислителя:

	кг	м ³	объемн. %
NO ₂	407,00	193,00	5,78
N ₂ O ₄	346,20	84,20	2,65
ННО ₃	368,00	131,00	3,82
Н ₂ О	2,75	3,42	0,01
О ₂	192,30	135,00	3,94
N ₂	3595,00	2877,60	83,80
Всего	4911,25	3429,22	100,0

Теоретически из доокислителя уходит в виде жидкой фазы (в кг):

$$\begin{array}{ll} \text{ННО}_3 & \dots\dots\dots 272,0 \\ \text{Н}_2\text{О} & \dots\dots\dots 86,3 + 5,5 = 91,8 \end{array}$$

$$\text{Всего} \quad \dots \quad 363,8$$

Практические отклонения учитываются при расчете газового холодильника.

Газовый рассольный холодильник. Перед поглощением нитрозных газов концентрированной азотной кислотой их охлаждают до -10°C . При этом конденсируются пары воды и азотной кислоты. Кроме того, состав газов изменяется за счет полимеризации NO₂. Для упрощения расчета принимаем, что степень полимеризации при -10°C равна 100%. По практическим данным, концентрация азотной кислоты, образующейся в холодильнике, находится в пределах 90—95%.

Парциальное давление паров ННО₃ над кислотой при -10°C равно 562 н/м^2 . Объем N₂O₄ при 100%-ной полимеризации равен $195 \cdot 0,5 + 84,2 = 183,2 \text{ м}^3$, объем газов (без паров воды и ННО₃) $135 + 2877,6 + 183,2 = 3195,8 \text{ м}^3$.

Количество паров азотной кислоты, уносимых газами:

$$3195,8 \frac{562}{101\,325 - 562} = 18,0 \text{ м}^3, \text{ или } 50,6 \text{ кг}$$

при охлаждении выделяется $368 - 50,6 = 317,4 \text{ кг HNO}_3$ и $2,75 \text{ кг H}_2\text{O}$ (всего $0,15 \text{ кг}$).

Теоретически концентрация азотной кислоты, вытекающей из холодильника, составляет:

$$\frac{317,4}{320,15} \cdot 100 = 99\%$$

Однако вследствие уноса из доокислителя брызг азотной кислоты ее концентрация снижается до $90-95\% \text{ HNO}_3$.

Обозначим через x количество HNO_3 , захваченное газами из доокислителя, примем, что в результате уноса азотной кислоты соответственно уменьшается количество 75% -ной кислоты. Тогда количество воды, уносимое с брызгами кислоты, составит:

$$x \frac{25}{75} = \frac{x}{3}$$

оставляем уравнение:

$$\frac{317,4 + x}{317,4 + x + \frac{x}{3} + 2,75} = 0,95$$

откуда $x = 51,5 \text{ кг HNO}_3$.

Следовательно, количество кислоты, содержащейся в газах на выходе из доокислителя (с учетом брызг кислоты), составит: $368 + 51,5 = 419,5 \text{ кг}$.

Количество азотной кислоты ($51,5 \text{ кг}$) соответствует $51,5 : 3 = 17,2 \text{ кг H}_2\text{O}$.

Таким образом, из доокислителя уходит в виде жидкой фазы (в кг):

HNO_3	$272,0 - 51,5 = 220,5$
H_2O	$91,8 - 17,2 = 74,6$

Всего 295,1

а из газового холодильника (в кг):

HNO_3	$317,4 + 51,5 = 368,9$
H_2O	$2,75 + 17,2 = 19,95$

Всего 388,85

Вместе с кислотой при выходе из холодильника захватываются растворенные окислы азота (NO_2) в количестве до 10% , или $388,85 \cdot 0,1 \approx 39 \text{ кг}$.

Состав газа, выходящего из холодильника:

	кг	м ³	объемн. %	н/м ²
N_2O_4	$407 + 346,2 - 39 = 714,2$	174,0	5,43	6050
HNO_3	50,6	18,0	0,56	—
O_2	192,3	135,0	4,20	—
N_2	3595,0	2877,6	89,81	—
Всего	4552,1	3204,6	100,0	

Состав конденсата:

	кг	%
HNO_3	368,90	86
H_2O	19,95	4,7
N_2O_4	39,00	9,3

Всего 427,85 100,0

Поглотительная башня. Окисленные и охлажденные нитрозные газы поступают далее в башню для поглощения двуокиси азота 98%-ной азотной кислотой.

Условия работы башни:

Число ступеней поглощения	3
Температура азотной кислоты, поступающей в верхнюю ступень, °С	-10
Среднее давление газа	
ат	1,1
кн/м ²	111,5

В качестве насадки в поглотительной башне применяются кольца Рашига $50 \times 50 \times 5$ мм (25%) и $25 \times 25 \times 4$ мм (75%). Концентрация NO_2 в азотной кислоте распределяется по ступеням поглощения следующим образом: в верхней ступени 5, в средней 15 и в нижней 25%.

Объем инертных газов на выходе из поглотительной башни равен $135,0 + 2877,6 = 3012,6$ м³; объем этих газов, приведенный к рабочим условиям, составит:

$$3012,6 \frac{(273 - 10) 101,325}{273 \cdot 111,5} = 2640 \text{ м}^3$$

При прохождении последнего слоя насадки (промывного), орошаемого свежей азотной кислотой, из нитрозных газов поглощаются остатки двуокиси азота. Таким образом, можно допустить, что газы на выходе из поглотительной башни проходят слой не чистой 98%-ной азотной кислоты, а кислоты, содержащей некоторое количество NO_2 . Содержание NO_2 в этой кислоте может колебаться в пределах 0,5—1,5% (для расчета примем содержание NO_2 в кислоте равным 1%).

Сумма парциальных давлений паров ($\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4 + \text{HNO}_3$) при -10°C над раствором кислоты равна примерно 7 мм рт. ст., или 935 н/м² (экстраполировано на 98%-ную азотную кислоту). При малом содержании NO_2 в растворе для расчета можно принять без большой погрешности, что разность между общим давлением компонентов газовой смеси и парциальным давлением паров азотной кислоты (равным 6 мм рт. ст., или 800 н/м²) приходится на долю газообразных окислов азота. Следовательно, давление NO_2 равно $935 - 800 = 135$ н/м².

Пренебрегая степенью полимеризации NO_2 при малой концентрации окислов азота и обозначив общий объем газовой смеси на выходе из поглотительной башни через x , можем написать следующее уравнение:

$$2640 + \frac{800x}{101\,325} + \frac{135x}{101\,325} = x$$

Решаем его и находим $x = 2663$ м³. Тогда в отходящем газе будет содержаться следующее количество NO_2 :

$$2663 \frac{135}{101\,325} = 3,5 \text{ м}^3 (7,2 \text{ кг})$$

и соответственно количество HNO_3 в отходящем газе будет равно:

$$2663 \frac{800}{101\,325} = 21,0 \text{ м}^3 (59,0 \text{ кг})$$

Состав газа на выходе из поглотительной башни:

	кг	м ³	объемн. %	н/м ²
NO_2	7,2	3,5	0,115	128,7
HNO_3	59,0	21,0	0,693	—
O_2	192,3	135,0	4,450	—
N_2	3595,0	2877,6	94,742	—

Всего . . . 3853,5 3037,1 100,0

Количество окислов азота, поглощенных азотной кислотой (в пересчете на NO_2), равно $714,2 - 7,2 = 707$ кг. Если в кислоте содержится 25% окислов азота, то расход 98%-ной азотной кислоты составит:

$$707 \frac{75}{25} = 2120 \text{ кг}$$

Количество азотной кислоты, добавляемой в цикл для компенсации ее паров, уносимых с отходящими газами, равно:

$$59,0 - 50,6 = 8,4 \text{ кг}$$

Вместе с добавляемой азотной кислотой поступает $8,4 \frac{2}{98} = 0,17$ кг воды.

Всего добавляется $8,4 + 0,17 = 8,57$ кг 98%-ной азотной кислоты, а общее количество 98%-ной азотной кислоты, поступающей на поглощение окислов азота, $2120 + 8,57 = 2128,57$ кг.

Материальный баланс

Приход с газами:

	кг	м ³
N_2O_4	714,2	174,0
HNO_3	50,6	18,0
O_2	192,3	135,0
N_2	3595,0	2877,6

Всего . . . 4552,1 3204,6

Приход с 98%-ной кислотой (в кг):

HNO_3	2086,07
H_2O	42,5

Всего . . . 2128,57
Итого . . . 4552,1 + 2128,57 = 6680,67 кг

Расход с газами:

	кг	м ³
NO_2	7,2	3,5
HNO_3	59,0	21,0
O_2	192,3	135,0
N_2	3595,0	2877,6

Всего . . . 3853,5 3037,1

Расход с раствором окислов азота в азотной кислоте (в кг):

N_2O_4	707,0
HNO_3	$2086,07 + 50,6 - 59 = 2077,67$
H_2O	42,5

Всего . . . 2827,17
Итого . . . 3853,5 + 2827,17 = 6680,67 кг

Для определения времени, необходимого для поглощения окислов азота кислотой на насадке, воспользуемся уравнением:

$$\tau = \frac{\rho}{k} \ln \frac{p_g^0 - p_i^\tau}{p_g^\tau - p_i^0}$$

где ρ — отношение свободного объема насадки к ее поверхности;
 k — коэффициент скорости поглощения, м/сек ;
 p_g^0 — парциальное давление ($\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$) в начальном газе до поглощения, равное 6050 н/м^2 , или в пересчете на NO_2 12100 н/м^2 ;
 p_i^0 и p_i^τ — парциальные давления паров двуокиси азота над поступающим и выходящим раствором, н/м^2 ;
 p_g^τ — парциальное давление NO_2 после поглотительной башни, равное 129 н/м^2 .

Для колец Рашига $50 \times 50 \times 5 \text{ мм}$ значение $\rho_1 = 0,778 : 91 = 0,00855$, а для колец $25 \times 25 \times 4 \text{ мм}$ значение $\rho_2 = 0,775 : 180,5 = 0,00418$. При определении ρ числителем является свободный объем 1 м^3 колец, а знаменателем — поверхность 1 м^2 колец (в м^2), взятые из таблиц. Среднее значение $\rho = 0,0063$.

Коэффициент скорости поглощения окислов азота концентрированной азотной кислотой рассчитываем по уравнению:

$$\lg k = 0,3 \lg w - 1,37 \lg T + 0,0149 z - 0,345$$

Находим k для 98%-ной азотной кислоты ($z = 98$), при $T = 263^\circ \text{К}$ и линейной скорости газа $w = 0,4 \text{ м/сек}$;

$$\lg k = 0,3 \lg 0,4 - 1,37 \lg 263 + 0,0149 \cdot 98 - 0,345$$

Отсюда $k = 0,0048 \text{ м/сек}$. Для расчета принимаем среднее значение коэффициента скорости $0,0048 : 2 = 0,0024 \text{ м/сек}$.

В нижней части башни, где кислота насыщена окислами, k практически равно нулю ($p_i^0 = 0$); над кислотой, содержащей 25% NO_2 , величина $p_i^\tau = 3140 \text{ н/м}^2$. Подставляя эти величины в уравнение расчета времени поглощения и заменяя натуральный логарифм десятичным, получаем:

$$\tau = \frac{0,0063}{0,0024} \cdot 2,3 \lg \frac{12100 - 3140}{129} = 11,2 \text{ сек}$$

Рассчитанное время пребывания газов в башне хорошо совпадает с практическими результатами.

Промывная башня. После поглощения кислотой газы содержат пары HNO_3 и частично окислы азота. Во избежание потерь окислов азота газы пропускают через двухступенчатую промывную колонну. В первой ступени газы промываются кислотой, полученной в газовом холодильнике, при этом улавливается основная часть паров HNO_3 и часть NO_2 . Во второй ступени газы промываются чистой водой, которую далее направляют на использование в другие цехи, либо нейтрализуют и выводят из системы.

Определим степень поглощения NO_2 и HNO_3 в первой ступени промывной башни при температуре 0°С . На промывку из газового холодильника поступает кислота, содержащая $9,6 \text{ кг HNO}_3$, $28,63 \text{ кг H}_2\text{O}$ (всего $38,23 \text{ кг}$).

Задаемся концентрацией кислоты в первой ступени — 68% HNO_3 . Тогда парциальные давления паров H_2O и HNO_3 над кислотой при 0°С будут $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,75 \text{ мм рт. ст.}$ (100 н/м^2) и $p_{\text{HNO}_3} = 0,65 \text{ мм рт. ст.}$ ($86,5 \text{ н/м}^2$).

Для расчета воспользуемся уравнением равновесия:

$$3K_1 p_{\text{NO}_2}^3 + \frac{2}{K} p_{\text{NO}_2}^2 + p_{\text{NO}_2} = 3a + b + 2c$$

Правая часть уравнения относится ко входящему газу и, в соответствии с составом поступающего газа, равна $128,7 \text{ н/м}^2$. Тогда $K_1 = 1,99 \cdot 10^{-10}$; $K = 1790 \text{ н/м}^2$.

Подставляем найденные значения в уравнение равновесия и получаем:

$$3 \cdot 1,99 \cdot 10^{-10} p_{\text{NO}_2}^3 + \frac{2}{1790} p_{\text{NO}_2}^2 + p_{\text{NO}_2} = 128,7$$

Отсюда $p_{\text{NO}_2} = 113,5 \text{ н/м}^2$ и

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{K} = \frac{113,5^2}{1790} = 7,2 \text{ н/м}^2$$

Степень поглощения окислов азота:

$$\beta = \frac{b + 2c - p_{\text{NO}_2} - 2p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{b + 2c} = \frac{128,7 - 127,7}{128,7} = 0,0079$$

Степень превращения NO_2 в HNO_3

$$\gamma = \frac{2\beta}{3} = \frac{2 \cdot 0,0079}{3} = 0,00526$$

Следовательно, при промывании образуется дополнительно азотной кислоты:

$$7,2 \cdot 0,00526 \frac{63}{46} = 0,052 \text{ кг}$$

В результате поглощается $7,2 \cdot 0,0079 = 0,057 \text{ кг}$ ($0,028 \text{ м}^3$) двуокиси азота и выделяется $0,028 : 3 \approx 0,009 \text{ м}^3$ ($0,0134 \text{ кг}$) окиси азота. Остается в газовой фазе $7,2 - 0,057 = 7,143 \text{ кг}$ ($3,5 \text{ м}^3$) двуокиси азота.

Объем сухого газа на выходе из первой ступени промывной башни складывается из следующих компонентов (в м^3):

NO	0,009
NO ₂	3,500
O ₂	135,000
N ₂	2877,600
Всего	3016,109 $\approx$ 3016,11

Обозначим объем газов на выходе из первой ступени промывной башни через x , тогда с учетом парциальных давлений паров H_2O и HNO_3 можно написать следующее уравнение:

$$101\,325 \cdot 3066,11 + 100x + 86,5x = 101\,325x$$

Откуда

$$x \approx 3022,0 \text{ м}^3$$

Находим количества HNO_3 и H_2O , уходящих с газами:

$$\text{HNO}_3 = (3022 \cdot 86,5) : 101\,325 = 2,58 \text{ м}^3 \quad (7,27 \text{ кг})$$

$$\text{H}_2\text{O} = (3022 \cdot 100) : 101\,325 = 3,00 \text{ м}^3 \quad (2,4 \text{ кг})$$

Для компенсации потерь воды, уносимой газами из первой ступени промывной башни в количестве $2,4 \text{ кг}$, можно соответственно увеличить количество 5%-ной HNO_3 , поступающей в первую ступень из второй. На $2,4 \text{ кг}$ воды, содержащейся в этой кислоте, приходится $0,12 \text{ кг}$ HNO_3 . Таким образом, в нижнюю ступень промывной башни поступает жидкой фазы (в кг):

HNO ₃	9,6 + 0,12 = 9,72
H ₂ O	28,63 + 2,4 = 31,03

Всего 40,75

Состав жидкой фазы, выходящей из первой ступени промывной башни, будет следующий (в кг):

HNO ₃	9,6 + 59 + 0,052 + 0,12 - 7,27 = 61,50
H ₂ O	28,63 + 2,4 - 2,4 = 28,63

Всего 90,13

Концентрация выходящей азотной кислоты составляет:

$$(61,5 \cdot 100) : 90,13 = 68,2\%$$

Найденная и заданная величины концентрации HNO_3 хорошо совпадают друг с другом.

Состав газа на выходе из первой ступени промывной башни:

	кг	м ³	объемн. %
NO	0,0134	0,009	—
NO_2	7,143	3,500	0,116
O_2	192,300	135,000	4,500
HNO_3	7,270	2,580	0,085
H_2O	2,400	3,000	0,100
N_2	3595,000	2877,600	95,200
Всего . . .	3804,13	3021,69	100,0

Баланс первой ступени промывной башни (в кг):

Приход	Расход
с газами 3853,5	с газами 3804,13
с кислотой $38,23 + 2,52 = 40,75$	с кислотой 90,13
Всего 3894,25	Всего 3894,26

Количество связанного азота в виде NO и NO_2 и HNO_3 , уходящего с газами после первой ступени промывки, представляет собой потери в процессе получения концентрированной азотной кислоты. Оно распределяется следующим образом:

	кг	кг N
NO	0,0134	0,0062
NO_2	7,143	2,17
HNO_3	7,270	1,61
Всего	3,786	

Из этого количества после второй ступени промывки возвращается в виде 5%-ной азотной кислоты 0,12 кг HNO_3 , или в пересчете на азот 0,027 кг. Таким образом, фактические потери азота составляют:

$$3,786 - 0,027 = 3,759 \text{ кг (3,76 кг)}$$

Во второй газовый холодильник поступает (см. стр. 374):

	кг	кг N
NO	389,0	$(389 \cdot 14) : 30 = 181,5$
NO_2	149	$(149 \cdot 14) : 46 = 45,5$
Всего		227,0

Окислы азота, поглощенные в виде NO_2 и HNO_3 , в пересчете на азот составляют $227,0 - 3,76 = 223,24$ кг. Таким образом, выход по поглощению равен:

$$\eta_1 = \frac{223,24}{227,00} \cdot 100 = 98,5\%$$

Из поглощенных окислов азота теоретически должно получиться в автоклаве $(223,24 \cdot 63) : 14 = 1007$ кг HNO_3 . Следовательно, при переработке окислов азота в концентрированную азотную кислоту допустимые потери азота не должны

превышать 7 кг на 1 т HNO_3 , т. е. выход по переработке должен быть не ниже 99,2%:

$$\eta_2 = \frac{1000 \cdot 100}{1007} = 99,2\%$$

Количество жидкости, перерабатываемое в автоклаве в 98%-ную азотную кислоту, приведено ниже.

Аппараты	Состав жидкости, кг			
	HNO_3	H_2O	N_2O_4	Всего
Окислительные башни	77,2	55,99	—	133,19
Доокислитель	220,5	74,60	—	295,10
Газовый холодильник (на рассоле)	368,9	19,95	39,0	427,85
Нижняя ступень промывной башни	61,5	28,69	—	90,13
Отблочная колонна	—	—	707,0	707,00
Всего	728,1	179,17	746,0	1653,27

Автоклав. Для получения 1 т HNO_3 (товарной) в автоклаве необходимо переработать в 98%-ную азотную кислоту 746,0 кг N_2O_4 и 179,17 кг H_2O . Исходя из данных, полученных в предыдущих расчетах, составляем материальный баланс автоклава.

Обозначим через y количество воды, требуемой для образования 100%-ной азотной кислоты. Тогда количество воды, остающейся для разбавления кислоты до 98%-ной концентрации, будет равно $179,17 - y$.

Для определения количества кислоты, получаемой в автоклаве, можно воспользоваться уравнением:

$$\frac{(7y + 728,1) \cdot 100}{7y + 728,1 + 179,17 - y} = 98$$

Отсюда $y = 143$ кг.

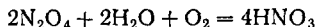
Количество 100%-ной азотной кислоты, получаемой в автоклаве:

$$7y = 7 \cdot 143 \approx 1000 \text{ кг}$$

Количество воды, остающейся на разбавление кислоты до 98%-ной HNO_3 , $179,17 - 143 = 36,17$ кг. Помимо кислоты, получаемой в автоклаве, в него поступает кислота и из других аппаратов (728,1 кг HNO_3). Тогда концентрация кислоты, выходящей из автоклава, следующая:

$$\frac{(1000 + 728,1) \cdot 100}{1000 + 728,1 + 36,17} = 98\%$$

Количество N_2O_4 , расходуемой на получение 1000 кг HNO_3 в автоклаве, составляет $(1000 \cdot 46) : 63 = 730$ кг. Количество кислорода, потребляемого в автоклаве, определяют по стехиометрическому уравнению:



Оно равно $(1000 \cdot 32) : (4 \cdot 63) = 127$ кг, что соответствует 89 м^3 100%-ного кислорода или 91 м^3 98%-ного.

Практически расход кислорода достигает 150 м^3 на 1 т HNO_3 . Избыток его непрерывно выводится из автоклава и с ним отдувается часть окислов азота и паров азотной кислоты. Следовательно, из 150 м^3 чистого 98%-ного кислорода проходит через автоклав, не вступая в реакцию, следующее количество газа (в м^3):

$$\begin{array}{lcl} \text{O}_2 & & 150 \cdot 0,98 - 89,0 = 58,0 \\ \text{N}_2 & & 150 \cdot 0,02 = 3,0 \end{array}$$

$$\text{Всего} 61,0$$

Принимаем концентрацию NO_2 в отдувочных газах равной 6% и находим количество двуокси азота, уносимой из автоклава:

$$(61 \cdot 6) : 94 = 3,90 \text{ м}^3/\text{т } \text{HNO}_3$$

Парциальное давление паров азотной кислоты в данных условиях сравнительно невелико, его величиной можно пренебречь. Средний состав отдувочных газов:

	кг	м ³	объемн. %
O_2	83,0	58,0	89
N_2	3,75	3,0	5
NO_2	8,00	3,9	6
Всего . . .	94,75	64,9	100

Состав сырой смеси, загружаемой в автоклав, исходя из содержания в готовой кислоте избытка (25%) N_2O_4 и с учетом потерь окислов азота с продувочными газами в количестве 8 кг N_2O_4 , будет следующим: $1000 + 728,1 + 36,17 = 1764,27$ кг.

Тогда количество избыточных окислов азота должно составить:

$$(1764,27 \cdot 25) : 75 = 588 \text{ кг}$$

С учетом потерь с отдувочными газами количество окислов азота равно $588 + 8 = 596$ кг N_2O_4 . Это дополнительное количество окислов азота должно поступать в цикл сверх основного количества N_2O_4 , получаемого из нитрозных газов посредством их поглощения концентрированной азотной кислотой. Таким образом, в смеситель следует подавать $596,0 + 746,0 = 1342,0$ кг N_2O_4 и 907,27 кг разбавленной азотной кислоты из всех аппаратов, составляющих систему. Эта кислота содержит 728,1 кг HNO_3 и 179,17 кг H_2O .

Окончательный состав сырой смеси (в кг):

N_2O_4	1342,00
HNO_3	728,10
H_2O	179,17
Всего . . .	2249,27

Отношение $\text{N}_2\text{O}_4 : \text{H}_2\text{O} = 7,5$.

Теоретический баланс автоклава без учета избыточного N_2O_4 (в кг):

Приход с жидкой фазой		Приход с газовой фазой	
HNO_3	728,10	O_2	210,00
H_2O	179,17	N_2	3,75
N_2O_4	746,00		
Всего . . .	1653,27	Всего . . .	213,75
Общий приход . .	1867,02		

Расход с жидкой фазой		Расход с газовой фазой	
HNO_3	728,10	O_2	83,00
H_2O	36,17	N_2	3,75
N_2O_4	8,00	NO_2	8,00
Всего . . .	1772,27	Всего . . .	94,75
Общий расход . .	1867,02		

Количество N_2O_4 , находящееся в цикле, равно 596 кг.

Отбелочная колонна. В отбелочной колонне происходит выделение окислов азота из их раствора в азотной кислоте путем нагревания раствора паром низкого давления. Через колонну пропускают раствор, полученный на холоду в по-

глотительной башне, и образовавшуюся в автоклаве сырую азотную кислоту, содержащую до 25% избытка N_2O_4 .

Таким образом, в колонну поступает (в кг):

	Из поглотительной башни	Из автоклава	Всего
N_2O_4	707,00	596,00	1303,00
HNO_3	2077,67	1728,10	3805,77
H_2O	42,50	36,17	78,67
Всего	2827,17	2360,27	5187,44

Согласно практическим данным, принимаем температуру выходящих из отбелочной колонны газов равной $40^\circ C$, а температуру вытекающей кислоты $86^\circ C$. В этих условиях отходящие пары содержат 96% ($NO_2 + N_2O_4$) и 4% HNO_3 .

По предварительному расчету в газах содержится примерно 50 объемн. % NO_2 и 50 объемн. % N_2O_4 .

Обозначим через x количество NO_2 и находим $x + 2x = 1303$ кг; $x = 434,0$ кг. Следовательно, состав газовой фазы:

	кг	м ³
NO_2	434,0	211,0
N_2O_4	869,0	211,0
Всего	1303,0	422,0

Степень диссоциации N_2O_4 при $40^\circ C$ можно проверить по уравнению:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{K + 4P}}$$

Для данных условий (содержание $NO_2 + N_2O_4 = 96\%$) при $P = 0,96$ ат константа равновесия $K = 0,4345$ или при $P = 97\,300$ н/м² значение $K = 44\,000$. Подставляем найденные величины в уравнение и получаем:

$$\alpha = \sqrt{\frac{44\,000}{44\,000 + 4 \cdot 97\,300}} = 0,318 \text{ (31,8\%)}$$

Тогда

$$p_{N_2O_4} = \frac{(1 - \alpha) \cdot P}{1 + \alpha} = \frac{(1 - 0,318) \cdot 97\,300}{1 + 0,318} = 50\,400 \text{ н/м}^2$$

$$p_{NO_2} = \frac{2\alpha P}{1 + \alpha} = \frac{2 \cdot 0,318 \cdot 97\,300}{1 + 0,318} = 46\,900 \text{ н/м}^2$$

$$\text{Всего} \quad 97\,300 \text{ н/м}^2$$

Количество паров HNO_3 равно $(422 \cdot 4) : 96 = 17,6$ м³, или 49,4 кг (содержанием водяных паров пренебрегаем).

Состав паров на выходе из отбелочной колонны:

	кг	м ³
NO_2	434,0	211,0
N_2O_4	869,0	211,0
HNO_3	49,4	17,6
Всего	1352,4	439,6

Из колонны вытекает кислота следующего состава (в кг):

HNO_3	3805,77 - 49,4 = 3756,37
H_2O	78,67
Всего	3835,04

Таблица 56. Сводный материальный баланс (в кг) на 1 т HNO_3

	Второй газовый холодильник		Первая окислительная башня		Вторая окислительная башня		Доокислитель		Газовый холодильник (рассол)	
	ВХОД	ВЫХОД	ВХОД	ВЫХОД	ВХОД	ВЫХОД	ВХОД	ВЫХОД	ВХОД	ВЫХОД
Газовая фаза										
NO	338,7	340,97	340,97	58,77	58,77	29,78	29,78	—	—	—
NO_2	226,2	215,70	215,70	589,20	589,20	616,20	616,20	407,00	407,00	—
N_2O_4	—	—	—	—	—	—	—	346,20	346,20	714,2
HNO_3	—	—	—	20,50	20,50	29,20	29,20	419,50	419,50	50,60
H_2O	163,00	133,0	133,0	68,70	68,70	61,80	61,80	19,95	19,95	—
O_2	129,8	129,8	372,8	210,80	210,80	192,30	192,30	192,30	192,30	192,30
N_2	2797,0	2797,0	3597,0	3595,00	3595,00	3595,00	3595,00	3595,0	3595,0	3595,0
Итого . . .	3654,7	3616,47	4657,47	4542,97	4542,97	4524,28	4524,28	4979,95	4979,95	4552,10
Жидкая фаза										
HNO_3	—	9,6	—	62,0	62,0	77,20	735,80	—	—	368,90
H_2O	—	28,63	—	52,5	52,5	55,99	14,97	—	—	19,95
N_2O_4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	39,00
Итого . . .		38,23	—	114,5	114,5	133,19	750,77	—	—	427,85
Всего . . .	3654,7	3654,7	4657,47	4657,47	4657,47	4657,47	5275,05	4979,95	4979,95	4979,95

	Поглотительная башня		Промывная башня (первая ступень)		Автоклав		Отбелочная колонна		Конденсатор окислов	
	вход	выход	вход	выход	вход	выход	вход	выход	вход	выход
Газовая фаза	—	—	—	0,0134	—	—	—	—	—	—
	—	7,20	7,20	7,143	—	8,0	—	434,0	434,0	—
	714,20	—	—	—	—	—	—	869,0	869,0	—
	50,60	59,00	59,00	7,27	—	—	—	49,4	49,4	—
	—	—	—	2,40	—	—	—	—	—	—
	192,30	192,30	192,30	192,30	210,0	83,0	—	—	—	—
	3595,00	3595,0	3595,0	3595,0	3,75	3,75	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Итого . . .	4552,10	3853,50	3853,50	3804,13	213,75	94,75	—	1352,40	1352,4	—
Жидкая фаза	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	2086,07	2077,67	9,72	61,50	728,10	1728,10	3805,77	3756,37	—	49,4
	42,50	42,50	31,03	28,63	179,17	36,17	78,67	78,67	—	—
	—	707,00	—	—	1342,00	604,00 *	1303,00	—	—	1303,0
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Итого . . .	2128,57	2827,17	40,75	90,13	2249,27	2368,27	5187,44	3835,04	—	1352,4
Всего . . .	6680,67	6680,67	3894,25	3894,26	2463,02	2463,02	5187,44	5187,44	1352,4	1352,4

* С учетом 596 кг избыточной двуокиси азота, находящейся в цикле.

Общий расход кислоты (в парах и жидкой фазе):

$$1352,4 + 3835,04 = 5187,44 \text{ кг}$$

В процессе работы отбелочной колонны азотная кислота при перегреве частично разлагается, причем часть окислов азота (0,1%) остается в кислоте. Для упрощения расчета этими потерями пренебрегаем, так как они составляют ничтожную долю в общем балансе (табл. 56).

Составление теплового баланса

Тепловой баланс установки для непрерывного получения концентрированной азотной кислоты составляется на основе выведенного ранее материального баланса. Так же как и при составлении материального баланса, нет надобности учитывать всю аппаратуру, поэтому будут рассмотрены только те аппараты, которые определяют тепловую характеристику процесса.

Второй газовый холодильник. Для надежного расчета принимаем температуру нитрозного газа на входе в водяной холодильник 100°C , что близко к практическим условиям и зависит от расстояния между скоростным холодильником и вентилятором нитрозных газов.

Приход тепла складывается из следующих статей.

1. Энтальпия газа на входе в холодильник определяется по уравнению:

$$q = m_1 c_{p,1} t + m_2 c_{p,2} t + \dots$$

где m — количество составных частей газовой смеси, кг;

c_p — удельная теплоемкость этих составных частей, $\text{кдж}/(\text{кг} \cdot \text{град})$;

t — температура газа, $^\circ\text{C}$.

В соответствии с составом газа определим физическое тепло, вносимое его компонентами (в кдж):

$$\begin{aligned} Q_{\text{NO}} &= 389 \cdot 0,965 \cdot 100 = 37\,600 \\ Q_{\text{NO}_2} &= 149 \cdot 0,838 \cdot 100 = 11\,450 \\ Q_{\text{O}_2} &= 156,7 \cdot 0,926 \cdot 100 = 14\,520 \\ Q_{\text{N}_2} &= 2797 \cdot 1,027 \cdot 100 = 287\,000 \\ Q_{\text{H}_2\text{O}} &= 169 \cdot 1,840 \cdot 100 = 30\,040 \\ \hline \sum Q &= q_1 = 380\,610 \end{aligned}$$

2. Тепло окисления NO в NO_2 :

$$q_2 = \frac{226,2 - 149}{92} \cdot 124\,000 = 103\,600 \text{ кдж}$$

3. Тепло конденсации воды:

$$q_3 = 30 \cdot 2360 = 72\,000 \text{ кдж}$$

4. Тепло образования 100%-ной азотной кислоты:

$$q_4 = \frac{9,6 \cdot 136\,000}{2 \cdot 63} = 10\,310 \text{ кдж}$$

5. Тепло разбавления 100%-ной азотной кислоты до 25%-ной:

$$q_5 = m \frac{n8974}{n + 1,737}$$

где m — число киломолей HNO_3 ($m = 9,6 : 63 = 0,152 \text{ кмоль } \text{HNO}_3$), а n — число киломолей H_2O , приходящихся на 1 $\text{кмоль } \text{HNO}_3$.

Количество воды для разбавления кислоты равно $28,63 : 18 = 1,57$ кмоль H_2O .
Тогда $n = 1,57 : 0,152 = 10,5$.

$$q_5 = 0,152 \frac{10,5 \cdot 8974}{10,5 + 1,737} = 1170 \text{ ккал (4900 кдж)}$$

Таким образом, приход тепла составляет:

$$Q_{\text{пр.}} = 380\,610 + 103\,600 + 72\,000 + 10\,310 + 4\,900 = 571\,420 \text{ кдж}$$

Расход тепла складывается следующим образом:

1. Тепло, уносимое 25%-ной азотной кислотой при 40°C :

$$q_1 = 38,23 \cdot 3,31 \cdot 40 = 5070 \text{ кдж}$$

2. Тепло, уносимое отходящими газами (в кдж):

$$Q_{\text{NO}} = 340,97 \cdot 0,96 \cdot 40 = 13\,100$$

$$Q_{\text{NO}_2} = 215,70 \cdot 0,545 \cdot 40 = 4\,680$$

$$Q_{\text{O}_2} = 129,80 \cdot 0,918 \cdot 40 = 4\,780$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = 133,00 \cdot 1,830 \cdot 40 = 9\,660$$

$$Q_{\text{N}_2} = 2797,00 \cdot 1,015 \cdot 40 = 113\,600$$

$$\sum Q = q_2 = 145\,820$$

Таким образом, расход тепла составляет:

$$Q_{\text{рас.}} = q_1 + q_2 = 5070 + 145\,820 = 150\,890 \text{ кдж}$$

Количество тепла, отводимое охлаждающей водой, составляет разность между его приходом и расходом:

$$\Delta Q = Q_{\text{пр.}} - Q_{\text{рас.}} = 571\,420 - 150\,890 = 420\,530 \text{ кдж}$$

Первая окислительная башня. В результате смешения нитрозных газов с добавочным количеством воздуха состав газовой смеси изменяется.

Приход тепла складывается из следующих статей:

1. Энтальпия газовой смеси при 40°C (в кдж):

$$Q_{\text{NO}} = 340,97 \cdot 0,96 \cdot 40 = 13\,100$$

$$Q_{\text{NO}_2} = 215,70 \cdot 0,545 \cdot 40 = 4\,700$$

$$Q_{\text{O}_2} = 372,8 \cdot 0,918 \cdot 40 = 13\,670$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = 133,0 \cdot 1,83 \cdot 40 = 9\,700$$

$$Q_{\text{N}_2} = 3595,0 \cdot 1,015 \cdot 40 = 146\,000$$

$$\sum Q = q_1 = 187\,170$$

2. Тепло окисления NO в NO_2 :

$$q_2 = \frac{679,7 - 215,7}{2 \cdot 46} \cdot 124\,000 = 624\,000 \text{ кдж}$$

3. Тепло конденсации воды:

$$q_3 = 64,3 \cdot 2400 = 154\,000 \text{ кдж}$$

4. Тепло образования 100%-ной азотной кислоты:

$$q_4 = (82,5 \cdot 136\,000) : (2 \cdot 63) = 88\,500 \text{ кдж}$$

5. Тепло испарения 20,5 кг азотной кислоты:

$$q_5 = 20,5 \cdot (-482) = -9\,910 \text{ кдж}$$

6. Тепло разбавления 100%-ной азотной кислоты до 55%-ной:

$$q_6 = \frac{m8974n}{n + 1,737}$$

где

$$m = \frac{82,5 - 20,5}{63} = 62 : 63 = 0,983$$

Количество воды для разбавления составляет $52,5 : 18 = 2,92$ кмоль H_2O .
Следовательно, $n = 2,92 : 0,983 = 2,97$.

$$q_6 = 0,983 \frac{2,97 \cdot 8974}{2,97 + 1,737} = 5570 \text{ ккал (23 300 кдж)}$$

Таким образом, приход тепла составляет:

$$Q_{\text{пр.}} = 187\,170 + 624\,000 + 154\,000 + 88\,500 - 9910 + 23\,300 = 1\,067\,060 \text{ кдж}$$

Расход тепла складывается из следующих статей.

1. Тепло, уносимое отходящей 55%-ной азотной кислотой:

$$q_1 = 114,5 \cdot 2,72 \cdot 40 = 12\,500 \text{ кдж}$$

2. Тепло, уносимое отходящими газами (в кдж):

$$\begin{aligned} Q_{\text{NO}} &= 58,77 \cdot 0,96 \cdot 40 = 2260 \\ Q_{\text{NO}_2} &= 589,20 \cdot 0,545 \cdot 40 = 12\,820 \\ Q_{\text{O}_2} &= 210,8 \cdot 0,918 \cdot 40 = 7720 \\ Q_{\text{H}_2\text{O}} &= 68,7 \cdot 1,83 \cdot 40 = 4990 \\ Q_{\text{HNO}_3} &= 20,5 \cdot 1,84 \cdot 40 = 1515 \\ Q_{\text{N}_2} &= 3595,00 \cdot 1,015 \cdot 40 = 146\,000 \\ \hline \sum Q &= q_2 = 175305 \end{aligned}$$

Таким образом, расход тепла составляет:

$$Q_{\text{рас}} = q_1 + q_2 = 12\,500 + 175305 = 187\,805 \text{ кдж}$$

Количество тепла, отводимое охлаждающей водой, составляет разность между его приходом и расходом:

$$\Delta Q = Q_{\text{пр.}} - Q_{\text{рас.}} = 1\,067\,060 - 187\,805 = 879\,255 \text{ кдж}$$

Вторая окислительная башня. Приход тепла следующий.

1. Энтальпия газовой смеси $q_1 = 175\,305 \text{ кдж}$.

2. Тепло окисления NO в NO_2 :

$$q_2 = \frac{58,77 - 24,07}{2 \cdot 30} \cdot 124\,000 = 71\,500 \text{ кдж}$$

3. Тепло конденсации воды:

$$q_3 = (68,7 - 61,8) \cdot 2360 = 16600 \text{ кдж}$$

4. Тепло образования азотной кислоты:

$$q_4 = 23,9 \cdot 136\,000 : (2 \cdot 63) = 25600 \text{ кдж}$$

5. Тепло испарения азотной кислоты:

$$- q_5 = (29,2 - 20,5) \cdot (-482) = -4190 \text{ кдж}$$

$$= \frac{77,2 - 62}{63} = 0,241 \text{ и } \gamma = \frac{n8974}{n + 1,737} = 5250$$

$$q_6 = m\gamma = 0,241 \cdot 5250 = 1260 \text{ ккал (5280 кдж)}$$

где m — количество 100%-ной HNO_3 , образующейся во второй окислительной башне, кмоль.

7. Тепло, поступающее с кислотой из первой башни $q_7 = 12\,500$ кдж.

Таким образом, приход тепла составляет:

$$Q_{\text{пр}} = 175\,305 + 71\,500 + 16\,600 + 25\,600 - 4190 + 5280 + 12\,500 = 302\,595 \text{ кдж}$$

Расход тепла.

1. Тепло, уносимое отходящей 59%-ной азотной кислотой:

$$q_1 = 133,19 \cdot 2,60 \cdot 40 = 13\,900 \text{ кдж}$$

2. Тепло, уносимое отходящими газами (в кдж):

$$Q_{\text{NO}} = 29,78 \cdot 0,96 \cdot 40 = 1145$$

$$Q_{\text{NO}_2} = 616,20 \cdot 0,545 \cdot 40 = 13\,400$$

$$Q_{\text{O}_2} = 192,30 \cdot 0,918 \cdot 40 = 7080$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = 61,80 \cdot 1,83 \cdot 40 = 4530$$

$$Q_{\text{HNO}_3} = 29,20 \cdot 1,84 \cdot 40 = 2155$$

$$Q_{\text{N}_2} = 3595,00 \cdot 1,015 \cdot 40 = 146\,000$$

$$\sum Q = q_2 = 174\,310$$

Таким образом, расход тепла составляет:

$$Q_{\text{рас}} = q_1 + q_2 = 13\,900 + 174\,310 = 188\,210 \text{ кдж}$$

Количество тепла, составляющее разность между его приходом и расходом, отводится охлаждающей водой:

$$\Delta Q = Q_{\text{пр}} - Q_{\text{рас}} = 302\,595 - 188\,210 = 114\,385 \text{ кдж}$$

Доокислитель. В доокислителе оставшееся количество NO окисляется 98%-ной азотной кислотой. Этот процесс практически протекает без изменения температуры, так как приход тепла, слагающийся из физического тепла входящих компонентов, тепла конденсации водяных паров, тепла полимеризации NO_2 и разбавления азотной кислоты, компенсируется отрицательным тепловым эффектом реакции раскисления и испарения HNO_3 . Колебания температуры в доокислителе составляют 2—3° С.

Газовый рассольный холодильник. Газы, выходящие из доокислителя при 40° С, охлаждаются в холодильнике рассолом до —10° С, причем на участке между второй окислительной башней и рассольным холодильником температура нитрозных газов несколько снижается. Для составления теплового баланса можно принять температуру газов на входе в холодильник около 35° С.

Приход тепла складывается из следующих статей:

1. Энтальпия газовой смеси (в кдж):

$$Q_{\text{NO}_2} = 407,0 \cdot 0,545 \cdot 35 = 7750$$

$$Q_{\text{N}_2\text{O}_4} = 346,2 \cdot 0,494 \cdot 35 = 5990$$

$$Q_{\text{HNO}_3} = 368,0 \cdot 1,84 \cdot 35 = 23700$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = 2,75 \cdot 1,83 \cdot 35 = 176$$

$$Q_{\text{O}_2} = 192,3 \cdot 0,918 \cdot 35 = 7080$$

$$Q_{\text{N}_2} = 3595,0 \cdot 1,015 \cdot 35 = 128000$$

$$\sum Q = q_1 = 172\,696$$

2. Тепло полимеризации NO_2 (принимая, что при охлаждении до -10°C все количество NO_2 полимеризуется в N_2O_4):

$$q_2 = (407 \cdot 57\,000) : 92 = 253\,000 \text{ кдж}$$

3. Тепло конденсации водяных паров:

$$q_3 = 2,75 \cdot 2500 = 6870 \text{ кдж.}$$

4. Тепло конденсации паров азотной кислоты:

$$q_4 = (368 - 50,6) \cdot 482 = 153\,000 \text{ кдж}$$

5. Тепло конденсации N_2O_4 ($36\,100 \text{ кдж/моль}$ или 392 кдж/кг):

$$q_5 = 39 \cdot 392 = 15\,300 \text{ кдж}$$

Общий приход тепла:

$$Q_{\text{пр}} = 172\,696 + 253\,000 + 6870 + 153\,000 + 15\,300 = 600\,866 \text{ кдж}$$

Расход тепла.

1. Тепло, уносимое отходящими газами при -10°C (в кдж):

$$\begin{aligned} Q_{\text{N}_2\text{O}_4} &= 714,2 \cdot 0,453 \cdot (-10) = -3230 \\ Q_{\text{HNO}_3} &= 50,6 \cdot 1,68 \cdot (-10) = -846 \\ Q_{\text{O}_2} &= 192,3 \cdot 0,914 \cdot (-10) = -1760 \\ Q_{\text{N}_2} &= 3595,0 \cdot 0,968 \cdot (-10) = -34800 \\ \hline \sum Q &= q_1 = -40\,636 \end{aligned}$$

Тепло, уносимое отходящей жидкостью, не учитываем.

Количество тепла, выделяющегося в холодильнике, равно:

$$\Delta Q = Q_{\text{пр}} - Q_{\text{рас}} = 600\,866 - (-40\,636) = 641\,502 \text{ кдж}$$

Поглотительная башня. В башне имеются три ступени поглощения. Содержание NO_2 в растворе в верхней ступени равно 5%, в средней 14—15 и в нижней 25—27%. В соответствии с количеством поглощенных окислов азота в каждой ступени выделяется различное количество тепла, поэтому его следует определять для каждой ступени отдельно.

Верхняя ступень. На орошение поглотительной башни подается 2128,57 кг 98%-ной азотной кислоты. В верхней ступени образуется раствор, содержащий 5% NO_2 , в количестве: $2128,57 : 0,95 = 2240,0 \text{ кг HNO}_3$. Следовательно, количество окислов азота, поглощенных в верхней ступени, составляет $2240,0 - 2128,57 = 111,43 \text{ кг}$.

Приход тепла в верхней ступени складывается из:

1. Тепла конденсации N_2O_4 :

$$q_1 = 111,43 \cdot 392 = 43\,600 \text{ кдж}$$

2. Тепла растворения N_2O_4 в образующемся растворе 5%-ной азотной кислоты ($12,9 \text{ кдж/кг}$):

$$q_2 = 2240,0 \cdot 12,9 = 28\,900 \text{ кдж}$$

Общий приход тепла в верхней ступени:

$$Q_{\text{пр}} = q_1 + q_2 = 43\,600 + 28\,900 = 72\,500 \text{ кдж}$$

Средняя ступень. Из средней ступени башни выходит раствор, содержащий 15% NO_2 , в количестве $2128,57 : 0,85 = 2506,0 \text{ кг}$. Следовательно, поглощается $2506,0 - 2240 = 266,0 \text{ кг NO}_2$.

Приход тепла в средней ступени: 1. Тепло конденсации N_2O_4 $q_1 = 266,0 \cdot 392 = 104\,500 \text{ кдж}$. 2. Тепло растворения двуокиси азота в азотной кислоте (с повышением концентрации NO_2 до 15% выделяется $33,3 \text{ кдж/кг}$ обра-

зующегося раствора):

$$q_2 = 2506 \cdot 33,3 - 28\,900 = 54\,500 \text{ кдж}$$

Общий приход тепла в средней ступени:

$$Q_{\text{пр}} = q_1 + q_2 = 104\,500 + 54\,500 = 159\,000 \text{ кдж}$$

Нижняя ступень. Из нижней ступени (см. табл. 56) выходит раствор следующего состава (в кг):

HNO_3	2077,67
H_2O	42,50
N_2O_4	707,00
Всего	2827,17

В двух верхних ступенях поглощено $111,43 + 266,0 = 377,43 \text{ кг NO}_2$. Следовательно, в нижней ступени поглощается $707 - 377,43 = 329,57 \text{ кг NO}_2$.

Приход тепла в нижней ступени включает:

1. Тепло конденсации N_2O_4 $q_1 = 329,57 \cdot 392 = 129\,000 \text{ кдж}$.
2. Тепло растворения NO_2 в азотной кислоте (с повышением концентрации NO_2 до 25% выделяется $43,2 \text{ кдж/кг}$ образующегося раствора)

$$q_2 = 2827,18 \cdot 43,2 - 28\,900 - 54\,500 = 38\,600 \text{ кдж}$$

Общий приход тепла в нижней ступени:

$$Q_{\text{пр}} = q_1 + q_2 = 129\,000 + 38\,600 = 167\,600 \text{ кдж}$$

Общее количество тепла, выделяющегося во всех трех ступенях поглотительной башни, равно:

$$\sum Q = 72\,500 + 159\,000 + 167\,600 = 399\,100 \text{ кдж}$$

Это тепло отводится в рассольных холодильниках.

Рассольный холодильник 98%-ной азотной кислоты. Кислота, поступающая для поглощения N_2O_4 , предварительно охлаждается от 35 до -10°C в рассольном холодильнике. Для охлаждения $2128,57 \text{ кг}$ 98%-ной кислоты требуется отвести тепла

$$Q = 2128,57 \cdot 1,8 \cdot (35 + 10) = 172\,000 \text{ кдж}$$

Отбелочная колонна. Через отбелочную колонну проходит раствор NO_2 в азотной кислоте, полученный в поглотительной башне, и кислота после автоклава. При нагревании паром окислы азота выделяются из раствора, 98%-ная кислота, свободная от окислов азота, охлаждается водой. Часть кислоты возвращается в цикл, остальное количество передается на склад готовой продукции.

Приход тепла в отбелочной колонне складывается из следующих статей.

1. Тепло, приносимое раствором из поглотительной башни:

$$q_1 = m c_p t$$

где m — количество NO_2 , HNO_3 и H_2O , кг;

c_p — удельная теплоемкость раствора, $\text{кдж/(кг} \cdot \text{град)}$;

t — температура, $^\circ\text{C}$.

Для 98%-ной кислоты $m = 2077,67 + 42,5 = 2120,17 \text{ кг}$ (75%), для жидкой N_2O_4 величина $m = 707,0 \text{ кг}$ (25%). Отсюда $m = 2827,17 \text{ кг}$.

Теплоемкость кислоты равна $1,8 \text{ кдж/(кг} \cdot \text{град)}$, а теплоемкость жидкой N_2O_4 равна $2,0 \text{ кдж/(кг} \cdot \text{град)}$. Таким образом, средняя теплоемкость раствора:

$$c_p = 1,8 \cdot 0,75 + 2,0 \cdot 0,25 = 1,85 \text{ кдж/(кг} \cdot \text{град)}$$

Следовательно, $q_1 = 2\,827,17 \cdot 1,85 \cdot (-8) = -41\,900 \text{ кдж}$.

Температуру раствора условно принимаем равной -8°C , допуская увеличение температуры на пути от поглотительной башни до отбелочной колонны.

2. Тепло, приносимое кислотой из автоклава при 45° С:

$$q_2 = (1728,1 + 36,17 + 596) \cdot 1,80 \cdot 45 = 2360,27 \cdot 1,8 \cdot 45 = 192\,000 \text{ кдж}$$

3. Тепло, приносимое паром, обозначим q_3^* .

Общий приход тепла составляет:

$$Q_{\text{пр}} = -41\,900 + 192\,000 + q_3 = 150\,100 \text{ кдж} + q_3.$$

Расход тепла состоит из следующих статей:

1. Тепло выделения NO_2 из раствора, равное теплоте ее растворения:

$$q_1 = (2360,27 + 2827,17) \cdot 43,2 = 5187,44 \cdot 43,2 = 224\,000 \text{ кдж}$$

2. Тепло испарения NO_2 :

$$q_2 = 1303 \cdot 392 = 510\,000 \text{ кдж}$$

3. Тепло диссоциации N_2O_4 (при 40° С степень диссоциации составляет 50%):

$$q_3 = (434 \cdot 57\,000) : 92 = 269\,000 \text{ кдж}$$

4. Тепло испарения HNO_3 , увлекаемой газообразными окислами азота в количестве 49,4 кг:

$$q_4 = 49,4 \cdot 482 = 23\,800 \text{ кдж}$$

5. Тепло, уносимое отходящей 98%-ной азотной кислотой при 86° С:

$$q_5 = 3835,04 \cdot 1,88 \cdot 86 = 622\,000 \text{ кдж}$$

6. Тепло, уносимое отходящими газами при 40° С:

$$q_6 = (434 \cdot 0,545 + 8596 \cdot 0,494 + 49,4 \cdot 1,84) \cdot 40 = 30\,300 \text{ кдж}$$

Общий расход тепла:

$$\sum Q_{\text{рас}} = 224\,000 + 510\,000 + 269\,000 + 23\,800 + 622\,000 + 30\,300 = 1\,679\,100 \text{ кдж}$$

Количество необходимого греющего пара определим из уравнения теплового баланса $Q_{\text{пр}} = Q_{\text{рас}}$:

$$150\,100 + q_3 = 1\,679\,100 \text{ кдж, откуда } q_3 = 1\,529\,000 \text{ кдж}$$

Расход пара при давлении 1,6 ат (162 кн/м^2), температуре 112,7° С и для тепла конденсации 531,4 ккал/кг (2230 кдж/кг) равен:

$$m = 1\,529\,000 : 2230 = 685 \text{ кг } (\sim 690 \text{ кг})$$

Конденсатор окислов азота. Газы, выходящие из отбелочной колонны, содержат пары N_2O_4 и HNO_3 и могут быть полностью сконденсированы при атмосферном давлении путем охлаждения до 22° С (температура сжижения N_2O_4). Однако в связи с тем, что аппарата работает при небольшом разрежении и через ее неплотности подсасывается воздух, газы разбавляются и для сжижения N_2O_4 их приходится охлаждать до более низкой температуры (до —8 или до —10° С).

Конденсация газовой смеси проводится обычно в две ступени: вначале при охлаждении водой (если начальная температура воды не превышает 18° С), затем — рассолом при температуре —15° С. Поэтому температура газов на выходе из первой ступени конденсатора составляет 22° С и на выходе из второй ступени конденсатора понижается до —10° С.

Первая ступень. В первой ступени одновременно с охлаждением газов происходит частичная полимеризация двуокиси азота. Степень диссоциации N_2O_4 при 22° С можно определить по уравнению

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{K + 4P}}$$

где $P = 0,96 \text{ ат } (97\,300 \text{ н/м}^2)$;
 $K = 11\,350$.

Тогда

$$\alpha = \sqrt{\frac{11\,350}{11\,350 + 4 \cdot 97\,300}} = 0,168 \quad (16,8\%)$$

$$p_{N_2O_4} = \frac{(1 - \alpha) P}{1 + \alpha} = \frac{(1 - 0,168) 97\,300}{1 + 0,168} = 69\,400 \text{ н/м}^2$$

Такой величине соответствует содержание N_2O_4 , равное 71 объемн. %.

$$p_{NO_2} = \frac{2\alpha P}{1 + \alpha} = \frac{2 \cdot 0,168 \cdot 97\,300}{1 + 0,168} = 27\,900 \text{ н/м}^2$$

$$\sum p \dots 97\,300 \text{ н/м}^2 (100\%)$$

Если объем N_2O_4 принять равным 1, то объем NO_2 составит:

$$29 : 71 = 0,408 \text{ доли единицы}$$

Тогда количество $N_2O_4 = V_{N_2O_4} (92 : 22,4)$, а количество $NO_2 = V_{NO_2} (46 : 22,4)$.

Отсюда общее количество окислов азота с учетом соотношения их объемов можно выразить уравнением:

$$V_{N_2O_4} \frac{92}{22,4} + 0,408 V_{N_2O_4} \frac{46}{22,4} = 1303$$

т. е. $V_{N_2O_4} = 263 \text{ м}^3 (1080 \text{ кг})$, $V_{NO_2} = 108 \text{ м}^3 (223 \text{ кг})$. Следовательно, при охлаждении газов от 40 до 22° С полимеризуется $1080 - 869 = 211 \text{ кг } NO_2$.

Приход тепла.

1. Тепло газов, охлаждаемых от 40 до 22° С:

$$q_1 = (431 \cdot 0,545 + 869 \cdot 0,494 + 49,4 \cdot 1,84) \cdot (40 - 22) = 13\,640 \text{ кДж}$$

2. Тепло полимеризации NO_2 в N_2O_4 :

$$q_2 = 211 \frac{57\,000}{92} = 131\,000 \text{ кДж}$$

3. Тепло конденсации паров HNO_3 :

$$q_3 = 49,4 \cdot 482 = 23\,800 \text{ кДж}$$

Общий приход тепла в первой ступени:

$$Q_{пр} = 13\,640 + 131\,000 + 23\,800 = 168\,440 \text{ кДж}$$

Вторая ступень. Приход тепла складывается из следующих компонентов.

1. Тепла, вносимого газами, поступающими при 22° С:

$$q_1 = (223 \cdot 0,545 + 1080 \cdot 0,494) \cdot 22 = 14\,400 \text{ кДж}$$

2. Тепла, вносимого жидкой азотной кислотой:

$$q_2 = 49,4 \cdot 1,97 \cdot 22 = 2140 \text{ кДж}$$

3. Тепла полимеризации NO_2 :

$$q_3 = (223 \cdot 57\,000) : 92 = 138\,000 \text{ кДж}$$

4. Тепла конденсации N_2O_4 :

$$q_4 = 1303 \cdot 392 = 511\,000 \text{ кДж}$$

Общий приход тепла во второй ступени:

$$Q_{пр} = 14\,400 + 2140 + 138\,000 + 511\,000 = 665\,540 \text{ кДж}$$

Расход тепла во второй ступени составляет тепло, уносимое жидкими окислами азота с примесью небольшого количества азотной кислоты при -10°C :

$$Q_{\text{рас}} = 1352,4 \cdot 2,0 \cdot (-10) = -27\,000 \text{ кдж}$$

Общий приход тепла во второй ступени конденсации составляет:

$$Q_{\text{пр}} - Q_{\text{рас}} = 665\,540 - (-27\,000) = 692\,540 \text{ кдж}$$

Следовательно, при конденсации окислов азота из первой и второй ступени нужно отвести тепла

$$\sum Q = 168\,440 + 692\,540 = 860\,980 \text{ кдж}$$

При наличии холодной воды примерно 50% этого тепла (430 000 кдж) можно отводить водой, остальное рассолом.

Водяной холодильник для 98%-ной HNO_3 . Выходящая из отбелочной колонны 98%-ная азотная кислота охлаждается водой от 86 до 35°C . Приход тепла * составит:

$$Q_{\text{пр}} = 3835,04 \cdot 1,8 (86 - 35) = 352\,000 \text{ кдж}$$

В табл. 57 приведен сводный баланс в расчете на 1 т HNO_3 .

Таблица 57. Сводный тепловой баланс на 1 т HNO_3

Аппараты	Температура, °C		Количество отводимого тепла, кдж	Хладо-агент	
	на входе	на выходе			
Второй газовый холодильник	100	40	420 530	Вода	
Первая окислительная башня	40	40	879 255	»	
Вторая окислительная башня	40	40	114 385	»	
Газовый холодильник	35	-10	641 502	Рассол	
Поглотительная башня					
верхняя ступень	-10	-10	72 500	} 399 100	»
средняя ступень	-10	-10	159 000		»
нижняя ступень	-10	-10	167 600		»
Рассольный холодильник концентри- рованной HNO ₃	35	-10	172 000	»	
Водяной холодильник готовой азот- ной кислоты	86	35	352 000	Вода	
Отбелочная колонна	45	40	—	»	
	-8	86	1 529 000	Пар	
Конденсатор окислов азота	40	22	430 000	} 860 980	Вода
	22	-10	430 980		Рассол

Так, примерно общее количество тепла, отводимого водой (без учета тепла, отнимаемого в скоростном холодильнике), составляет 2 190 000 кдж; общее количество тепла, отводимого рассолом, — 1 000 000 кдж; количество тепла, вносимое греющим паром, — 1 530 000 кдж. В случае отсутствия холодной воды расход холода на установке (без учета его потерь в окружающую среду) увеличится вследствие замены воды рассолом для охлаждения первой ступени конденсатора.

Тогда расход холода составит:

$$1\,000\,000 + 430\,000 = 1\,430\,000 \text{ кдж}$$

* См. сноску на стр. 371.

Расчет аппаратуры

Ниже приведены примеры расчетов некоторых, наиболее важных аппаратов установки для получения концентрированной азотной кислоты методом прямого синтеза.

Водяной холодильник. Служит для охлаждения 58%-ной азотной кислоты после второй окислительной башни. Холодильник представляет собой теплообменный аппарат кожухотрубного типа. Кислота проходит в нем по трубкам диаметром 32/27 мм, охлаждающая вода — в межтрубном пространстве. Отношение живого сечения межтрубного пространства к живому сечению пучка труб равно 2,18 : 1.

Скорость движения кислоты в трубках, согласно практическим данным, находится в пределах 1,5—1,75 м/сек, а скорость движения воды в межтрубном пространстве 1,0—1,1 м/сек.

Температурный режим холодильника (в °C):

	Кислота	Вода
Начальная	37	22
Конечная	34	25
Средняя	35,5	23,5

Количество отводимого тепла равно 114 385 кдж/ч или

$$Q = \frac{114\,385 \cdot 1000}{3600} = 31\,800 \text{ вт}$$

Допустим, что в холодильнике имеется 28 трубок диаметром 32/27 мм. Тогда живое сечение трубочки равно:

$$S_1 = \frac{\pi d^2 n}{4} = 0,785 \cdot 0,027^2 \cdot 28 = 0,016 \text{ м}^2$$

Сечение, приходящееся на стенки трубок:

$$S_2 = \frac{\pi}{4} (D^2 - d^2) n = 0,785 (0,032^2 - 0,027^2) 28 = 0,00653 \text{ м}^2$$

Живое сечение межтрубного пространства для такой трубочки равно 2,18 по отношению к живому сечению трубок или

$$S_3 = 2,18 \cdot 0,016 = 0,0349 \text{ м}^2$$

Общее сечение кожуха, считая по внутреннему диаметру, равно:

$$S_4 = 0,0349 + 0,00653 + 0,016 = 0,05743 \text{ м}^2$$

тогда можно определить диаметр кожуха трубочки:

$$\frac{\pi D^2}{4} = 0,05743 \quad D = 0,27 \text{ м}$$

Чтобы определить коэффициенты теплоотдачи от кислоты к стенке трубы и от стенки трубы к воде, найдем сначала величины критериев Рейнольдса и Прандтля.

Ниже приведены физико-химические параметры 58%-ной азотной кислоты при 35,5° C:

Динамическая вязкость η	
спз	1,7
н · сек/м ²	$1,7 \cdot 10^{-3}$
Удельная теплоемкость c_p	
ккал/(кг · град)	0,65
дж/(кг · град)	2720
Теплопроводность λ	
ккал/(м · ч · град) . . .	3,88
вт/(м · град)	0,45
Плотность ρ , кг/м ³	1360

Определяем величину приведенного диаметра трубочки по уравнению:

$$\Phi_{\text{пр}} = \frac{4S_1}{\pi}$$

где S_1 — живое сечение труб ($0,016 \text{ м}^2$);
 π — смоченный периметр ($\pi d_n = 3,14 \cdot 0,027 \cdot 28 = 2,38 \text{ м}$).
 Следовательно

$$\Phi_{\text{пр}} = \frac{4 \cdot 0,016}{2,38} = 0,0269 \text{ м}$$

При выбранной нами скорости движения кислоты $v = 1,75 \text{ м/сек}$ находим число Рейнольдса по уравнению:

$$\text{Re} = \frac{v\Phi_{\text{пр}}\rho}{\eta}$$

где v — скорость жидкости, м/сек ;

$\Phi_{\text{пр}}$ — приведенный диаметр пучка труб, м ;

ρ — плотность жидкости, кг/м^3 ;

η — динамическая вязкость жидкости, $\text{н} \cdot \text{сек/м}^2$.

Подставляем в приведенное уравнение физико-химические параметры 58%-ной азотной кислоты и находим:

$$\text{Re} = \frac{1,75 \cdot 0,0269 \cdot 1360}{1,7 \cdot 10^{-3}} = 37\,700$$

Если число Рейнольдса $> 10\,000$, поток жидкости носит турбулентный характер.

Находим безразмерный критерий Прандтля по уравнению:

$$\text{Pr} = \frac{\eta c_p}{\lambda} = \frac{1,7 \cdot 10^{-3} \cdot 2720}{0,45} = 10,3$$

При устойчивом турбулентном потоке для нахождения частного коэффициента теплоотдачи от кислоты к стенке применимы уравнения Нуссельта:

$$\text{Nu} = 0,023 \text{Re}^{0,8} \text{Pr}^{0,4} \quad \alpha_1 = \text{Nu} \frac{\lambda}{\Phi_{\text{пр}}}$$

Находим величину безразмерного критерия Нуссельта:

$$\text{Nu} = 0,023 \cdot 37\,700^{0,8} \cdot 10,3^{0,4} = 292$$

и

$$\alpha_1 = 292 \frac{0,45}{0,0269} = 4880 \text{ вт/(м}^2 \cdot \text{град)}$$

Аналогично определяем для межтрубного пространства (для воды):

$$\Phi_{\text{пр}} = \frac{4S_3}{\pi}$$

где S_3 — живое сечение межтрубного пространства ($0,0349 \text{ м}^2$);
 π — смоченный периметр, найденный по уравнению:

$$\pi = \pi (D + nd) = 3,14 (0,27 + 28 \cdot 0,032) = 3,66 \text{ м}$$

Тогда

$$\Phi_{\text{пр}} = \frac{4 \cdot 0,0349}{3,66} = 0,0382 \text{ м}$$

Физико-химические параметры воды:

Скорость протекания v , м/сек	1,1
Вязкость η спз	100
н · сек/м ²	$100 \cdot 10^{-5}$
Удельная теплоемкость c_p ккал/(кг · град)	1
дж/(кг · град)	4190
Теплопроводность λ ккал/(м · ч · град)	0,517
вт/(м · град)	0,6
Плотность ρ , кг/м ³	1000

Подставляем параметры в уравнение и находим величину критерия Рейнольдса:

$$Re = \frac{1,1 \cdot 0,0382 \cdot 1000}{100 \cdot 10^{-5}} = 42\,500$$

Следовательно, и в межтрубном пространстве поток жидкости носит турбулентный характер.

Находим величину безразмерного критерия Прандтля:

$$Pr = \frac{\eta c_p}{\lambda} = \frac{100 \cdot 10^{-5} \cdot 4190}{0,6} = 7,0$$

По найденным значениям Re и Pr определяем величину безразмерного критерия Нуссельта

$$Nu = 0,023 Re^{0,8} Pr^{0,4}$$

а затем коэффициент теплоотдачи $\alpha_2 = Nu \frac{\lambda}{\Phi_{пр}}$.

$$Nu = 0,023 \cdot 42\,500^{0,8} \cdot 7^{0,4} = 0,023 \cdot 5130 \cdot 2,18 = 257$$

и

$$\alpha_2 = Nu \frac{\lambda}{\Phi_{пр}} = 257 \frac{0,6}{0,0396} = 3900 \text{ вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$$

Стальная трубка диаметром 32/27 мм имеет толщину стенки $\delta = 0,0025$ м, теплопроводность материала $\lambda = \frac{15 \cdot 4190}{3600} = 17,5 \text{ вт}/(\text{м} \cdot \text{град})$.

Подставляем найденные величины α_1 , α_2 , δ и λ в уравнение общего коэффициента теплопередачи и находим:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{\delta}{\lambda}} = \frac{1}{\frac{1}{4880} + \frac{1}{3900} + \frac{0,0025}{17,5}} = 1650 \text{ вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$$

Средняя разность температур кислоты и воды определяется следующим образом:

Кислота . . .	37	→	34
Вода	25	←	22
	12		12

Тогда требуемая поверхность охлаждения равна:

$$S = \frac{Q}{\Delta t K} = \frac{31\,800}{12 \cdot 1650} = 1,60 \text{ м}^2$$

Удельная поверхность, рассчитанная на 1 т HNO_3 в сутки, составляет:

$$S = 1,60 : 24 = 0,065 \text{ м}^2$$

Газовый рассольный холодильник. Холодильник представляет собой трубчатку из 121 трубы диаметром 34/30 мм. Отношение живого сечения межтрубного пространства к живому сечению трубки для холодильников такого типа составляет 3,93. Скорость газа в трубках принимаем равной 11,5 м/сек. Скорость рассола в межтрубном пространстве 0,5 м/сек. В качестве хладагента применяется водный 35%-ный раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Температурный режим в холодильнике (в °C):

	Начальная		Конечная
Газы . . .	35	→	-10
Рассол . .	-13	←	-12

Тепловая нагрузка на холодильник $Q = 641502 \text{ кДж/ч}$.

Определяем конструктивные характеристики холодильника. Живое сечение трубки составляет:

$$S_1 = \frac{\pi}{4} d^2 n = 0,785 \cdot 0,03^2 \cdot 121 = 0,0855 \text{ м}^2$$

Живое сечение межтрубного пространства:

$$S_2 = 0,0855 \cdot 3,93 = 0,336 \text{ м}^2$$

Сечение, занятое стенками труб:

$$S_3 = 0,785 (0,034^2 - 0,03^2) \cdot 121 = 0,0243 \text{ м}^2$$

Сечение кожуха трубки по внутреннему диаметру:

$$S_4 = S_1 + S_2 + S_3 = 0,0855 + 0,336 + 0,0243 = 0,4458 \text{ м}^2$$

Следовательно, диаметр кожуха

$$\frac{\pi D^2}{4} = 0,4458 \quad D = 0,754 \text{ м}$$

Приведенный диаметр трубки находим по уравнению:

$$\Phi_{\text{пр}} = \frac{4S_1}{\pi}$$

где S_1 — живое сечение трубки ($0,0855 \text{ м}^2$);

π — смоченный периметр, определяемый по уравнению:

$$\pi = \pi d n = 3,14 \cdot 0,03 \cdot 121 = 11,4 \text{ м}$$

Тогда

$$\Phi_{\text{пр}} = \frac{4 \cdot 0,0855}{11,4} = 0,03 \text{ м}$$

Находим приведенный диаметр межтрубного пространства:

$$\Phi_{\text{пр}} = \frac{4S_2}{\pi}$$

где π — смоченный периметр, определяемый по уравнению:

$$\pi = \pi (D + nd) = 3,14 \cdot (0,754 + 121 \cdot 0,034) = 15,3 \text{ м}$$

D — диаметр кожуха ($0,754 \text{ м}$).

Следовательно

$$\Phi_{\text{пр}} = \frac{4 \cdot 0,336}{15,3} = 0,0879 \text{ м}$$

Определение коэффициентов теплопередачи.

Для определения коэффициента теплоотдачи α_1 от газов к стенке должны быть известны физические характеристики нитрозных газов (теплоемкость, теплопроводность, динамическая вязкость и плотность). На основании данных материального и теплового балансов определим среднюю плотность и теплоемкость нитрозного газа, проходящего через холодильник.

Плотность на входе в холодильник:

$$\rho_1 = 4911,25 : 3429,22 = 1,39 \text{ кг/м}^3$$

Плотность на выходе из холодильника:

$$\rho_2 = 4552,1 : 3204,6 = 1,42 \text{ кг/м}^3$$

Средняя плотность:

$$\rho = \frac{1,39 \cdot 4911,25 + 1,42 \cdot 4552,1}{4911,25 + 4552,1} = 1,4 \text{ кг/м}^3$$

Теплоемкость газа на входе в холодильник:

$$c_p = \frac{Q}{mt} = \frac{172 \text{ кДж} \cdot 1000}{4911,25 \cdot 35} = 1010 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{град)}$$

Теплоемкость газа на выходе из холодильника:

$$c_p = \frac{40636 \cdot 1000}{4552,1 \cdot 10} = 893 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{град)}$$

Средняя теплоемкость нитрозного газа:

$$c_p = \frac{4911,25 \cdot 1000 + 4552,1 \cdot 893}{4911,25 + 4552,1} = 956 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{град)}$$

Средняя теплоемкость сухого воздуха при этих же условиях равна 1009 Дж/(кг · град), т. е. отличается от нитрозных газов:

$$\frac{1009 - 956}{1009} \cdot 100 \approx 5\%$$

Это объясняется тем, что основную часть нитрозных газов составляют азот и кислород. Остальные физико-химические характеристики можно взять из таблиц для воздуха и использовать в расчете без большой погрешности.

Средняя температура нитрозного газа равна:

$$t_{cp} = 35 - \left[\frac{35 + 10}{2} \right] = 13^\circ \text{C}$$

При этой температуре физико-химические параметры воздуха:

Динамическая вязкость η	
спз	$17,8 \cdot 10^{-5}$
н · сек/м ²	$17,8 \cdot 10^{-6}$
Теплопроводность λ	
ккал/(м · ч · град)	$2,16 \cdot 10^{-2}$
вт/(м · град)	$2,5 \cdot 10^{-2}$

Средняя плотность нитрозного газа $\rho = 1,4 \text{ кг/м}^3$.

Определим число Рейнольдса для нитрозного газа и установим характер газового потока по уравнению:

$$Re = \frac{v \Phi_{np} \rho}{\eta}$$

где v — скорость газа в трубе, м/сек;

ρ — средняя плотность газа, кг/м³;

Φ_{np} — приведенный диаметр трубчатки, м;

η — вязкость газа, н · сек/м².

Подставляем найденные и принятые величины в уравнение и находим:

$$Re = \frac{v\Phi_{пр}\rho}{\eta} = \frac{11,5 \cdot 0,03 \cdot 1,4}{17,8 \cdot 10^{-6}} = 27\,200$$

Число Рейнольдса $> 10\,000$, поток газа носит турбулентный характер, поэтому при расчете можно пользоваться уравнениями:

$$Nu = 0,023 Re^{0,8} Pr^{0,4} \quad \alpha_1 = Nu \frac{\lambda}{\Phi_{пр}}$$

Находим значение безразмерного критерия Прандтля по уравнению:

$$Pr = \frac{\eta c_p}{\lambda}$$

где η — динамическая вязкость газа, $н \cdot сек/м^2$;

c_p — теплоемкость газа, $дж/(кг \cdot град)$;

λ — теплопроводность газа, $вт/(м \cdot град)$.

Подставляем эти величины в уравнение и находим:

$$Pr = \frac{\eta c_p}{\lambda} = \frac{17,8 \cdot 10^{-6} \cdot 956}{2,5 \cdot 10^{-2}} = 0,68$$

По найденным Re и Pr находим критерий Нуссельта

$$Nu = 0,023 Re^{0,8} Pr^{0,4} = 0,023 \cdot 27\,200^{0,8} \cdot 0,68^{0,4} = 61,2$$

и далее значение коэффициента теплоотдачи α_1 :

$$\alpha_1 = Nu \frac{\lambda}{\Phi_{пр}} = 61,2 \frac{2,5 \cdot 10^{-2}}{0,03} = 51 \text{ вт}/(м^2 \cdot град)$$

Найденный коэффициент теплоотдачи от газа стенке, равный $51 \text{ вт}/(м^2 \times \text{град})$, был бы правильным, если бы мы работали с сухими нитрозными газами. Но при охлаждении нитрозного газа одновременно происходит конденсация водяных паров и паров азотной кислоты. Кроме того, газы захватывают капли азотной кислоты и воды, которые осаждаются на охлаждающей поверхности трубок, что улучшает коэффициент теплопередачи.

По практическим данным, в холодильнике выделяется до 8—10% жидкой фазы (от количества поступающих нитрозных газов). Если по аналогии с процессом конденсации водяного пара в присутствии инертных газов принять коэффициент теплопередачи равным $500 \text{ вт}/(м^2 \cdot град)$ и ввести поправку 0,65, учитывающую переход от воды к кислоте, то мы вправе ожидать, что коэффициент теплопередачи для газового холодильника на рассоле будет составлять величину порядка $\alpha_1 = 500 \cdot 0,65 = 325 \text{ вт}/(м^2 \cdot град)$.

Для надежности расчета примем величину $\alpha_1 = 220 \text{ вт}/(м^2 \cdot град)$.

Находим значение частного коэффициента теплоотдачи от стенки трубы к рассолу. При $-12,5^\circ\text{C}$ рассол имеет следующие физико-химические параметры:

Динамическая вязкость	
спз	3,4
$н \cdot сек/м^2$	$3,4 \cdot 10^{-3}$
Удельная теплоемкость	
$ккал/(кг \cdot град)$	0,64
$дж/(кг \cdot град)$	2690
Теплопроводность	
$ккал/(м \cdot ч \cdot град)$	0,402
$вт/(м \cdot град)$	0,466
Плотность ρ , $кг/м^3$	
	1310

Подставляем найденные величины в уравнение Рейнольдса и определяем характер движения рассола в межтрубном пространстве:

$$Re = \frac{v \Phi_{пр} \rho}{\eta} = \frac{0,5 \cdot 0,0879 \cdot 1310}{3,4 \cdot 10^{-3}} = 16\,950$$

Следовательно, поток имеет турбулентный характер, поэтому применимы уравнения:

$$Nu = 0,023 Re^{0,8} Pr^{0,4}$$

$$\alpha_2 = Nu \frac{\lambda}{\Phi_{пр}}$$

Находим значение критерия Прандтля:

$$Pr = \frac{\eta c_p}{\lambda} = \frac{3,4 \cdot 10^{-3} \cdot 2690}{0,466} = 19,7$$

Определяем значение критерия Нуссельта

$$Nu = 0,023 Re^{0,8} Pr^{0,4} = 0,023 \cdot 16\,950^{0,8} \cdot 19,7^{0,4} = 210$$

и величину частного коэффициента теплоотдачи рассолу:

$$\alpha_2 = \frac{Nu \lambda}{\Phi_{пр}} = 210 \frac{0,466}{0,0879} = 1100 \text{ вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$$

Общий коэффициент теплопередачи K будет равен:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\sigma}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}} = \frac{1}{\frac{1}{220} + \frac{0,002}{17,5} + \frac{1}{1100}} \approx 180 \text{ вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$$

где δ — толщина стенки трубы, 0,002 м;

λ — теплопроводность нержавеющей стали, 17,5 вт/(м · град).

Средняя разность температур газа и рассола (в °С):

Газ	35	→	−10
Рассол	−12	←	−13
	47		3

Средняя разность температур:

$$\Delta t = \frac{47 - 3}{2,3 \lg \frac{47}{3}} = \frac{44}{2,3 \cdot 1,156} = 16,5^\circ \text{С}$$

Поверхность охлаждения аппарата должна быть:

$$S = \frac{Q}{K \Delta t} = \frac{641\,502 \cdot 1000}{180 \cdot 16,5 \cdot 3600} = 60 \text{ м}^2$$

Отсюда удельная поверхность охлаждения (на 1 т HNO_3 в сутки) составляет:

$$S = 60 : 24 = 2,5 \text{ м}^2$$

Практически удельная поверхность охлаждения этого аппарата колеблется * в пределах от 2,5 до 3 м² на 1 т HNO_3 в сутки.

* При расчете теплообменной аппаратуры необходимо проверять выбранные скорости движения компонентов, как это принято при рабочем проектировании аппарата.

В приведенном расчете холодильников это не сделано с целью сокращения объема книги. Однако все соотношения сечений и скоростей выбраны на основе данных практически действующей аппаратуры.

Отбелочная колонна. Расчет проводим для колонны вертикального типа с насадкой в виде тарелок и паровой рубашкой. Принимаем внутренний диаметр колонны 350 мм, диаметр рубашки 420 мм, высота нагреваемой стенки 5340 мм. Для нагревания используется насыщенный пар с давлением 162 кн/м² (1,6 ат) и температурой 112,7°С (теплота конденсации 2230 кдж/кг). Тепловая нагрузка на колонну составляет 1529 000 кдж/ч. Расход пара 690 кг/ч. Температура газов, выходящих из колонны, 40°С, отходящей кислоты 86°С.

Определим температуру смеси, поступающей для отбелки, как среднюю между температурами выходящих паров и кипения 98%-ной азотной кислоты (86°С):

$$t_{\text{ср}} = \frac{40 + 86}{2} = 63^{\circ}\text{С}$$

Средняя разность температур в зоне отбелки составит (в °С):

Пар	112,7	→	112,7
Кислота . . .	63	←	86
	49,7		26,7

$$\Delta t = \frac{49,7 - 26,7}{2,3 \lg \frac{49,7}{26,7}} = \frac{23}{2,3 \cdot 0,27} = 37^{\circ}\text{С}$$

Определение коэффициента теплопередачи. Для определения коэффициента теплоотдачи от конденсирующегося пара к стенке трубы (α_1) найдем величину безразмерного критерия Рейнольдса, характеризующую гидравлический характер пленки водяного конденсата по формуле:

$$\text{Re}_{\text{пл}} = \frac{4\Gamma}{\eta}$$

где η — динамическая вязкость водяного конденсата, *спз* (н·сек/м²);

$\Gamma = \frac{m}{\pi}$ — плотность стекания конденсата, кг/(м·сек);

m — количество расходуемого пара, кг/сек;

π — периметр поверхности трубы диаметром 350 мм, м.

Находим:

$$\pi = \pi d = 3,14 \cdot 0,35 = 1,1 \text{ м}$$

$$m = 690 : 3600 = 0,192 \text{ кг/сек}$$

$$\Gamma = \frac{m}{\pi} = 0,192 : 1,1 = 0,174 \text{ кг/(м·сек)}$$

Вязкость воды η при температуре 112,0°С равна $25 \cdot 10^{-5}$ н·сек/м².

Подставляя величины в приведенное уравнение, находим:

$$\text{Re}_{\text{пл}} = \frac{4\Gamma}{\eta} = \frac{4 \cdot 0,174}{25 \cdot 10^{-5}} = 2780$$

Величина критерия $\text{Re} > 400$, следовательно, безразмерный критерий Нуссельта можно найти по уравнению:

$$\text{Nu}_{\text{пл}} = \frac{\text{Re}_{\text{пл}}}{\frac{6,25 (\text{Re}_{\text{пл}} - 400)}{\text{Pr}^{0,33}} + 1580}$$

Для определения критерия Прандтля служит уравнение:

$$\text{Pr} = \frac{\eta c_p}{\lambda}$$

где η — динамическая вязкость воды, в данном случае равна $25 \cdot 10^{-5} \text{ н} \cdot \text{сек}/\text{м}^2$;
 c_p — удельная теплоемкость воды, $4249 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{град})$;
 λ — теплопроводность воды, $0,685 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{град})$.
 Таким образом, величина критерия Прандтля:

$$\text{Pr} = \frac{\eta c_p}{\lambda} = \frac{25 \cdot 10^{-5} \cdot 4229}{0,685} = 1,54$$

Далее находим величину критерия Нуссельта:

$$\text{Nu}_{\text{пл}} = \frac{\text{Re}_{\text{пл}}}{\frac{6,25 (\text{Re}_{\text{пл}} - 400)}{\text{Pr}^{0,33}} + 1580} = \frac{2780}{\frac{6,25 (2780 - 400)}{1,54^{0,33}} + 1580} = 0,192$$

Для определения частного коэффициента теплоотдачи от конденсирующегося пара к стенке пользуемся уравнением:

$$\text{Nu}_{\text{пл}} = \frac{\alpha_1}{\lambda} \left[\frac{\eta^2}{\rho^2 g} \right]^{0,33}$$

где λ — теплопроводность конденсата (воды), $0,685 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{град})$;
 η — динамическая вязкость воды, $25 \cdot 10^{-5} \text{ н} \cdot \text{сек}/\text{м}^2$;
 ρ — плотность конденсата, $950 \text{ кг}/\text{м}^3$;
 g — ускорение силы тяжести, $9,81 \text{ м}/\text{сек}^2$.

Подставляя найденные значения в уравнение, определяем величину α_1 :

$$\text{Nu}_{\text{пл}} = \frac{\alpha_1}{\lambda} \left[\frac{\eta^2}{\rho^2 g} \right]^{0,33} = \frac{\alpha_1}{0,685} \left[\frac{(25 \cdot 10^{-5})^2}{950^2 \cdot 9,81} \right]^{0,33} = 0,192$$

Отсюда $\alpha_1 = 6140 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$ или сопротивление пленки конденсата равно:

$$\frac{1}{\alpha_1} = \frac{1}{6140} = 0,000163 \text{ м}^2 \cdot \text{град}/\text{Вт}$$

Сопротивление стенки алюминиевой трубы толщиной $\delta = 0,008 \text{ м}$ при теплопроводности алюминия $\lambda = 204 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{град})$ составляет:

$$\delta : \lambda = 0,008 : 204 = 0,0000385 \text{ м}^2 \cdot \text{град}/\text{Вт}$$

Для определения частного коэффициента теплоотдачи α_2 от стенки к кипящей азотной кислоте, содержащей растворенные окислы азота, в условиях кипения воспользуемся уравнениями:

$$\text{Nu}_{\text{кип}} = 54 \frac{K^{0,6}}{\text{Pr}^{0,3}} \quad \text{Nu}_{\text{кип}} = \frac{\alpha_2}{\lambda} \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}$$

В первом уравнении критерий К можно найти по формуле:

$$K = \frac{q}{\rho_n \gamma w}$$

и критерий Прандтля по уравнению:

$$\text{Pr} = \frac{\eta c_p}{\lambda}$$

где w — произведение среднего диаметра пузырьков, возникающих при кипении, на число пузырьков, образующихся в единицу времени, $\text{м}/\text{сек}$; определяется по формуле:

$$w = 0,078 \left[\frac{\rho_o}{\rho_n} \right]^{1,1}$$

q — плотность теплового потока, $вт/м^2$; находят по уравнению:

$$q = \frac{T - t}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\sigma}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}}$$

T — температура греющего пара, $112,7^\circ\text{C}$;

t — температура кипения кислоты, 86°C .

В знаменателе уравнения плотности теплового потока указана сумма сопротивлений двух пленок и алюминиевой стенки.

Физико-химические параметры жидкости примем такими же, что и для чистой 98%-ной азотной кислоты при 86°C :

Динамическая вязкость η	
спз	0,4
н · сек/м ²	$0,4 \cdot 10^{-3}$
Удельная теплоемкость c_p	
ккал/(кг · град)	0,453
дж/(кг · град)	1900
Теплопроводность λ	
ккал/(м · ч · град)	0,207
вт/(м · град)	0,24
Плотность ρ , кг/м ³	1512
Поверхностное натяжение σ	
дин/см	30
н/см	$30 \cdot 10^{-3}$

Поскольку из раствора отгоняются пары двуокиси азота, то теплоту испарения r принимаем для окислов азота 392 000 дж/кг и плотность паров окислов азота соответственно при атмосферном давлении

$$\rho_0 = 46 : 22,4 = 2,05 \text{ кг/м}^3$$

с учетом небольшого вакуума

$$\rho_n = 0,98 \cdot 2,05 = 2,01 \text{ кг/м}^3$$

Находим значение w :

$$w = 0,078 \left[\frac{\rho_0}{\rho_n} \right]^{1,1} = 0,078 \left[\frac{2,05}{2,01} \right]^{1,1} = 0,0798 \text{ м/сек}$$

Затем определяем величину критерия K

$$K = \frac{q}{\rho_n r w} = \frac{q}{2,01 \cdot 392\,000 \cdot 0,0798} = \frac{q}{63\,000}$$

Критерий Прандтля:

$$Pr = \frac{\eta c_p}{\lambda} = \frac{0,4 \cdot 10^{-3} \cdot 1900}{0,24} = 3,17$$

и критерий Нуссельта:

$$Nu = 54 \frac{K^{0,6}}{Pr^{0,3}} = \frac{54 \left[\frac{q}{63\,000} \right]^{0,6}}{3,17^{0,3}} = 0,0505 q^{0,6}$$

Далее воспользуемся уравнением зависимости величин критерия Нуссельта Nu и коэффициента теплоотдачи α_2 :

$$Nu = \frac{\alpha_2}{\lambda} \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}} \quad \alpha_2 = Nu \lambda \sqrt{\frac{\rho g}{\sigma}}$$

$$\alpha_2 = 0,24 \cdot 0,0505 \cdot q^{0,6} \sqrt{\frac{1512 \cdot 9,81}{30 \cdot 10^{-3}}} = 8,58 q^{0,6}$$

Для большей надежности вводим коэффициент 0,6, снижающий величину α_2 (как при переходе от воды к кислоте). Это обусловлено тем, что физико-химические параметры были взяты для чистой азотной кислоты без учета содержащихся в ней растворенных окислов азота.

С введением поправочного коэффициента уравнение принимает вид:

$$\alpha_2 = 0,6 \cdot 8,58q^{0,6} = 5,15q^{0,6}$$

Из уравнения видно, что величина α_2 находится в зависимости от величины теплового потока q , который в свою очередь зависит от суммы сопротивлений пленок и стенки трубы. Поэтому для определения величины α_2 задаемся ее величиной и определяем величину теплового потока.

Примем $\alpha_2 = 3500 \text{ вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$, тогда $1 : 3500 = 0,000286$ или

$$\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\sigma}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2} = 0,000163 + 0,0000385 + 0,000286 = 0,000488$$

Следовательно

$$q = \frac{T - t}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\sigma}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}} = \frac{112,7 - 86}{0,000488} = 54600$$

Проверяем значение α_2 по уравнению:

$$\alpha_2 = 5,15q^{0,6} = 5,15 \cdot 54600^{0,6} = 3570 \text{ вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$$

Получили вполне совпадающие величины.

Общий коэффициент теплопередачи будет равен:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\sigma}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}} = \frac{1}{\frac{1}{640} + \frac{0,008}{204} + \frac{1}{3500}} = 2040 \text{ вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$$

Необходимая поверхность нагрева в колонне должна быть:

$$S = \frac{Q}{K \Delta t} = \frac{1\,529\,000 \cdot 1000}{2040 \cdot 37 \cdot 3600} = 5,62 \text{ м}^2$$

Это соответствует удельной поверхности нагревания на 1 т HNO_3 в сутки:

$$S = 5,62 : 24 = 0,234 \approx 0,25 \text{ м}^2$$

Практически удельная поверхность нагревания таких аппаратов составляет 0,35—0,4 м^2 . Это увеличение по сравнению с расчетным объясняется отложением на стенках трубок продуктов коррозии, тепловое сопротивление которых мы не учитывали. Следовательно, поверхность нагревания должна быть:

$$S = 1,4 \cdot 5,62 = 8 \text{ м}^2$$

Расчет числа тарелок отбелочной колонны. Допустим, что смесь, поступающая в колонну, содержит 700 кг азотной кислоты и 300 кг двуокиси азота. Допустим также, что отгоняемые нитрозные газы состоят из 99% NO_2 и 1% HNO_3 , а остаток из 99,9% HNO_3 и 0,1% NO_2 .

Для решения задачи графическим методом необходимо построить кривую зависимости содержания легколетучего компонента в парах от его содержания в кипящей жидкости (рис. IX-2). Для построения линии равновесия нужно перевести значения, приведенные в табл. 58, в мол. %.

Обозначим:

X_A — содержание NO_2 в жидкости, мол. %;

Y_A — содержание NO_2 в парах, мол. %;

$\bar{A}$ — содержание NO_2 , вес. %;

$\bar{B}$ — содержание HNO_3 , вес. %.

Тогда содержание NO_2 в жидкости определится из уравнения

$$X_A = \frac{\frac{A}{46}}{\frac{A}{46} + \frac{B}{63}}$$

где 46 — молекулярный вес NO_2 , 63 — молекулярный вес HNO_3 .

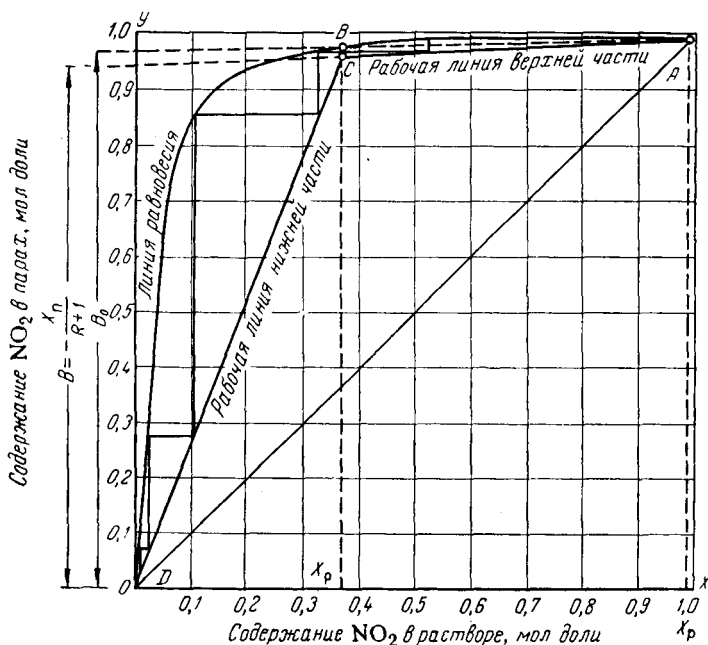


Рис. IX-2. Диаграмма для определения числа тарелок при термическом разложении раствора $\text{HNO}_3\text{--NO}_2$.

Составы паров и жидкой фазы при давлении 760 мм рт. ст., найденные таким путем, приведены в табл. 58.

Таблица 58. Состав паровой и жидкой фаз

Температура кипения, °С	Содержание NO_2 , мол. доли		Температура кипения, °С	Содержание NO_2 , мол. доли	
	в паре	в жидкости		в паре	в жидкости
77	0,665	0,054	46	0,965	0,302
68	0,85	0,106	42	0,972	0,348
62	0,91	0,157	37	0,979	0,392
54	0,94	0,207	29	0,985	0,476
51	0,95	0,255	24,5	0,99	0,52

В прямоугольных координатах $X\text{--}Y$ проводим диагональ под углом 45° и строим кривую равновесия как функцию Y_A от X_A . Для этого выразим в мол.

долях содержание NO_2 в свежем растворе (X_p), в парах, выходящих из колонны (X_n) и в отходящей из колонны азотной кислоте (X_k):

$$X_p = \frac{\frac{30}{46}}{\frac{30}{46} + \frac{70}{63}} = 0,370 \text{ мол. доли}$$

$$X_n = \frac{\frac{99}{46}}{\frac{99}{46} + \frac{1}{63}} = 0,993 \text{ мол. доли}$$

$$X_k = \frac{\frac{0,1}{46}}{\frac{0,1}{46} + \frac{99,9}{63}} = 0,00137 \text{ мол. доли}$$

0,0022
1,587

Из точек, соответствующих значениям X_k , X_p , X_n , восстанавливаем перпендикуляры до пересечения с линией равновесия. Получаем соответственно точки пересечения D , B и A .

Для того чтобы найти минимальное значение флегмового числа по уравнению

$$R_{\min} = \frac{X_n - B_0}{B_0}$$

графически находим значение B_0 . Для этого через точки A и B проводим прямую, отсекающую на оси Y_A значение B_0 , равное 0,965.

$$R_{\min} = \frac{0,993 - 0,965}{0,965} = 0,0364$$

В качестве рабочего значения принимаем флегмовое число $R = 0,05$. Для построения рабочей линии определим значение B по уравнению:

$$B = \frac{X_n}{R + 1} = \frac{0,993}{0,05 + 1} = 0,945$$

Проводим прямую линию, соединяющую точку A с точкой на ординате, соответствующей значению $B = 0,945$. Прямая пересекает ординату X_p в точке C , которую соединяем с точками D и A .

Прямая AC является рабочей линией верхней части колонны (выше ввода свежего раствора), линия CD представляет собой рабочую линию нижней части колонны.

Между линиями равновесия и рабочей, начиная от точки A , строим прямоугольные треугольники. Для этого сначала проводим горизонтальную линию до пересечения с линией равновесия. Далее опускаем вертикальную прямую до пересечения с рабочей линией, потом прямую до пересечения с линией равновесия и т. д. В итоге получаем горизонтальные отрезки, у которых число $n = 6$. Это соответствует колонне с шестью теоретическими тарелками. Коэффициент полезного действия тарелок не более 0,5, поэтому рабочее число тарелок принимаем:

$$n_{\text{раб}} = 6 : 0,5 = 12$$

Ордината X_p пересекает вторую сверху тарелку, следовательно, свежий раствор окислов азота в азотной кислоте надо подавать на вторую теоретическую или четвертую рабочую тарелку.

Конденсатор окислов азота. Для расчета конденсатора принимаем следующие условия:

1) газ состоит на 100% из NO_2 и N_2O_4 (примесь азотной кислоты пренебрегаем);

2) аппарат представляет собой трубчатку вертикального типа, состоящую из 61 алюминиевой трубы (диаметром 32/26 мм). Диаметр кожуха 448 мм;

3) тепловая нагрузка конденсатора в первой зоне (охлаждение газа) 168 440 кДж/ч и во второй зоне (конденсация газов) 692 540 кДж/ч.

Если температура охлаждающей воды 22°С (так было принято при расчете водяного холодильника), она не пригодна для охлаждения конденсатора окислов азота. Тогда в качестве хладагента следует применять только 40—42%-ные растворы кальциевой селитры с начальной температурой —15°С и конечной —12 ÷ —13°С (на выходе из аппарата).

В соответствии с количеством тепла, выделяющегося по зонам, промежуточная температура раствора при переходе из одной зоны в другую будет равна

$$t = t_1 - \Delta t = -15 + \left[3 \frac{692\,540}{692\,540 + 168\,440} \right] = -15 + 2,4 = -12,6^\circ\text{C}$$

В этом случае температурный режим в первой зоне (°С).

Газы . . .	40	→	22
Рассол . .	-12	←	-12,6
	52		34,6

во второй зоне (°С):

Газы . . .	22	→	-10
Рассол . .	-12,6	←	-15
	34,6		5

Первая зона. Для этой зоны средняя разность температур:

$$\Delta t = \frac{52 - 34,6}{2,3 \lg \frac{52}{34,6}} = \frac{17,4}{2,3 \cdot 0,178} = 42,4^\circ\text{C}$$

Для выбранного типа трубчатки имеем следующие параметры.
Живое сечение 61 трубы:

$$S_1 = 0,785 d^2 n = 0,785 \cdot 0,026^2 \cdot 61 = 0,0324 \text{ м}^2$$

Сечение, занятое трубками:

$$S_2 = 0,785 d^2 n = 0,785 \cdot 0,032^2 \cdot 61 = 0,0493 \text{ м}^2$$

Живое сечение межтрубного пространства:

$$S_3 = 0,785 D^2 - S_2 = 0,785 \cdot 0,448^2 - 0,0493 = 0,108 \text{ м}^2$$

Приведенный диаметр трубчатки:

$$\Phi_{\text{пр}} = \frac{4S_1}{\pi}$$

где S_1 — живое сечение, м^2 ;
 π — смоченный периметр, он равен:

$$\pi = \pi d n = 3,14 \cdot 0,026 \cdot 61 = 4,98 \text{ м}$$

Тогда

$$\Phi_{\text{пр}} = \frac{4 \cdot 0,0324}{4,98} = 0,026 \text{ м}$$

Для определения скорости газа берем из материального и теплового балансов содержание NO_2 и N_2O_4 в газах, которое на выходе из отбелочной колонны при 40°C составляет:

	кг	м ³
NO_2	434	211
N_2O_4	869	211
Всего	1303	422 без паров HNO_3

При понижении температуры до 22°C состав газов будет следующий:

	кг	м ³
NO_2	223	108
N_2O_4	1080	263
Всего	1303	371

Средний объем газовой смеси в первой зоне охлаждения

$$w = \frac{422 + 371}{2} = 400 \text{ м}^3$$

или с учетом средней температуры:

$$t_{\text{cp}} = \frac{40 + 22}{2} = 31^\circ\text{C}$$

$$w = 400 \frac{273 + 31}{273} = 446 \text{ м}^3/\text{ч} \quad (0,124 \text{ м}^3/\text{сек})$$

Определение коэффициента теплопередачи. Для определения коэффициента теплоотдачи от газов стенке трубы α_1 нужно определить число Рейнольдса и установить характер движения газов. Физико-химические константы для газообразных окислов азота следующие:

Динамическая вязкость η	
спз	0,01455
н · сек/м ²	$0,01455 \cdot 10^{-3}$
Удельная теплоемкость c_p	
ккал/(кг · град)	0,18
дж/(кг · град)	755
Теплопроводность λ	
ккал/(м · ч · град)	0,0325
вт/(м · град)	0,0378
Плотность ρ , кг/м ³	$1303 : 446 = 2,93$
Скорость газа $v = w/S_1$, м/сек	$0,124 : 0,0324 = 3,84$

Критерий Рейнольдса будет равен:

$$\text{Re} = \frac{v \Phi_{\text{пр}} \rho}{\eta} = \frac{3,84 \cdot 0,026 \cdot 2,93}{0,01455 \cdot 10^{-3}} = 20\,200$$

Движение газа устойчиво турбулентное, поэтому применимо уравнение Нуссельта:

$$\text{Nu} = 0,023 \text{Re}^{0,8} \text{Pr}^{0,4}$$

где величина критерия Прандтля равна:

$$\text{Pr} = \frac{\eta c_p}{\lambda} = \frac{0,01455 \cdot 10^{-3} \cdot 755}{0,0378} = 0,29$$

Критерий Нуссельта равен:

$$Nu = 0,023 Re^{0,8} Pr^{0,4} = 0,023 \cdot 20 \cdot 200^{0,8} \cdot 0,29^{0,4} = 38,6$$

Отсюда находим величину частного коэффициента теплоотдачи по уравнению:

$$\alpha_1 = Nu \frac{\lambda}{\Phi_{пр}} = 38,6 \frac{0,0378}{0,026} = 56 \text{ вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$$

При наличии в газах паров азотной кислоты улучшается коэффициент теплоотдачи, так как параллельно с охлаждением газа проходит процесс конденсации. Поэтому мы можем принять величину $\alpha_1 \approx 60 \text{ вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$.

Для определения частного коэффициента теплоотдачи от стенки рассола, находим сначала величину критерия Рейнольдса с учетом конструктивных данных трубчатки и физико-химических параметров хладагента — раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Приведенный диаметр межтрубного пространства находим по формуле:

$$\Phi_{пр} = \frac{4S_3}{\pi}$$

где π — смоченный периметр, равный

$$\pi (D + nd) = 3,14 (0,448 + 61 \cdot 0,032) = 7,52 \text{ м}$$

Отсюда

$$\Phi_{пр} = \frac{4S_3}{\pi} = \frac{4 \cdot 0,108}{7,52} = 0,0575 \text{ м}$$

Ниже приведены физико-химические константы раствора:

Динамическая вязкость η	
$\text{спз} \dots \dots \dots$	36
$\text{н} \cdot \text{сек}/\text{м}^2 \dots \dots \dots$	$36 \cdot 10^{-3}$
Удельная теплоемкость c_p	
$\text{ккал}/(\text{кг} \cdot \text{град}) \dots \dots \dots$	0,6525
$\text{дж}/(\text{кг} \cdot \text{град}) \dots \dots \dots$	2730
Теплопроводность λ	
$\text{ккал}/(\text{м} \cdot \text{ч} \cdot \text{град}) \dots \dots \dots$	0,316
$\text{вт}/(\text{м} \cdot \text{град}) \dots \dots \dots$	0,367
Плотность ρ , $\text{кг}/\text{м}^3 \dots \dots \dots$	1408

Количество раствора, проходящего через аппарат при перепаде температур $\Delta t = 3^\circ \text{C}$ и общем выделении тепла в конденсаторе, равном $692\,540 + 168\,440 = 860\,980 \text{ кдж}/\text{ч}$, составляет

$$m = \frac{Q}{\Delta t c_p} = \frac{860\,980 \cdot 1000}{3 \cdot 2730 \cdot 3600} = 29,2 \text{ кг}/\text{сек}$$

или в единицах объема $29,2 : 1408 = 0,0207 \text{ м}^3/\text{сек}$.

Линейная скорость рассола вдоль трубок равна:

$$v = \frac{m}{S_3} = 0,0207 : 0,108 = 0,192 \text{ м}/\text{сек}$$

Критерий Рейнольдса будет равен:

$$Re = \frac{v \Phi_{пр} \rho}{\eta} = \frac{0,192 \cdot 0,0575 \cdot 1408}{36 \cdot 10^{-3}} = 432$$

Критерий Прандтля:

$$Pr = \frac{\eta c_p}{\lambda} = \frac{36 \cdot 10^{-3} \cdot 2730}{0,367} = 268$$

При движении раствора в межтрубном пространстве кожухотрубчатых теплообменников в отсутствие поперечных перегородок можно применять уравнение Нуссельта:

$$Nu = 1,16 [\Phi_{пр} Re]^{0,6} Pr^{0,33}$$

Подставляя найденные величины критериев Re и Pr в это уравнение, получаем:

$$Nu = 1,16 (0,0575 \cdot 432)^{0,6} \cdot 268^{0,33} = 50,6$$

Частный коэффициент теплоотдачи α_2 находим по обычному уравнению Нуссельта:

$$\alpha_2 = Nu \frac{\lambda}{\Phi_{пр}} = 50,6 \frac{0,367}{0,0575} = 323 \text{ вт/м}^2$$

Общий коэффициент теплопередачи в первой зоне конденсатора будет равен:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}} = \frac{1}{\frac{1}{60} + \frac{0,003}{203} + \frac{1}{323}} = 50,5 \text{ вт/(м}^2 \cdot \text{град)}$$

Требуемая поверхность охлаждения для первой зоны

$$S_1 = \frac{Q}{\Delta t K} = \frac{168\,440 \cdot 1000}{42,4 \cdot 50,5 \cdot 3600} = 21,8 \text{ м}^2$$

Вторая зона — конденсация NO_2 . Для определения коэффициента теплопередачи от конденсирующихся окислов азота стенке используем известные физико-химические константы жидких окислов азота:

Динамическая вязкость η	
спз	0,54
н · сек/м ²	$0,54 \cdot 10^{-3}$
Удельная теплоемкость c_p	
ккал/(кг · град)	0,355
дж/(кг · град)	1490
Теплопроводность λ	
ккал/(м · ч · град)	0,09
вт/(м · град)	0,105
Плотность ρ , кг/м ³	1477
Теплота испарения γ	
ккал/кг	93,5
кдж/кг	392

Определим гидравлический характер процесса конденсации окислов по критерию Рейнольдса:

$$Re_{пл} = \frac{4\Gamma}{\eta}$$

где η — динамическая вязкость жидких N_2O_4 ;

Γ — плотность стекания конденсата, определяемая по формуле:

$$\Gamma = \frac{m}{\pi} = \frac{\text{количество конденсата, кг/сек}}{\text{смоченный периметр трубки, м}}$$

$$m = 1303 \text{ кг/ч } N_2O_4 \text{ (0,362 кг/сек);}$$

$$\pi = \pi d n = 3,14 \cdot 0,026 \cdot 61 = 4,98 \text{ м}$$

Следовательно

$$\Gamma = \frac{m}{\pi} = 0,362 : 4,98 = 0,0726 \text{ кг/(м · сек)}$$

а критерий Рейнольдса

$$Re_{пл} = \frac{4\Gamma}{\eta} = \frac{4 \cdot 0,0726}{0,54 \cdot 10^{-3}} = 548$$

В этом случае для определения критерия Нуссельта применимо уравнение:

$$Nu_{пл} = \frac{Re_{пл}}{\frac{6,25 (Re_{пл} - 400)}{Pr^{0,33}} + 1580}$$

Вначале находим значение критерия Прандтля

$$Pr = \frac{\eta c_p}{\lambda} = \frac{0,54 \cdot 10^{-3} \cdot 1490}{0,105} = 7,66$$

а затем, подставляя значения Re и Pr в уравнение, находим величину критерия Нуссельта:

$$Nu = \frac{Re_{пл}}{\frac{6,25 (Re_{пл} - 400)}{Pr^{0,33}} + 1580} = \frac{548}{\frac{6,25 (548 - 400)}{7,66^{0,33}} + 1580} = 0,252$$

Для нахождения частного коэффициента теплоотдачи при конденсации NO_2 применяем уравнение Нуссельта:

$$Nu_n = \frac{\alpha_2}{\lambda} \left[\frac{\eta^2}{\rho^2 g} \right]^{0,33}$$

где g — ускорение силы тяжести, $9,81 \text{ м/сек}^2$.

Подставляем известные величины в уравнение и находим:

$$Nu_n = \frac{\alpha_2}{0,105} \left[\frac{(0,54 \cdot 10^{-3})^2}{1477^2 \cdot 9,81} \right]^{0,33} = \frac{\alpha_2 \cdot 0,0000263}{0,105} = 0,252$$

Отсюда $\alpha_2 = 1010 \text{ вт/(м}^2 \cdot \text{град)}$.

Общий коэффициент теплопередачи в зоне конденсации составит:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}} = \frac{1}{\frac{1}{323} + \frac{0,003}{203} + \frac{1}{1010}} = 244 \text{ вт/(м}^2 \cdot \text{град)}$$

Средняя разность температур для второй зоны конденсации равна:

$$\Delta t = \frac{34,6 - 5}{2,3 \lg \frac{34,6}{5}} = \frac{29,6}{2,3 \cdot 0,84} = 13,3^\circ \text{C}$$

Требуемая поверхность охлаждения для второй зоны конденсации:

$$S_2 = \frac{Q}{\Delta t K} = \frac{692 \cdot 540 \cdot 1000}{244 \cdot 13,3 \cdot 3600} = 59,2 \text{ м}^2$$

Общая поверхность охлаждения холодильника-конденсатора

$$S = 21,8 + 59,2 = 81 \text{ м}^2$$

или на 1 т HNO_3 в сутки:

$$S = 81 : 24 = 3,4 \text{ м}^2$$

При наличии холодной воды целесообразно первый по ходу газа холодильник, где газ охлаждается до 22°C , охлаждать водой. В этом случае необходимая поверхность охлаждения несколько увеличится за счет уменьшения разности температур. Однако, если в межтрубном пространстве установить попереч-

ные перегородки, можно увеличить коэффициент теплопередачи и, следовательно, уменьшить поверхность охлаждения. В настоящее время производство концентрированной азотной кислоты оснащено холодильниками-конденсаторами с удельной поверхностью от 3,2 до 3,6 м² на 1 т товарной кислоты в сутки.

Холодильник концентрированной азотной кислоты. Аппарат представляет собой двойной змеевик, погруженный в бак с водой. Змеевик выполнен из алюминиевых труб диаметром 50/42 мм.

Для расчета теплообменной поверхности аппарата принимаем тепловую нагрузку холодильника $Q = 352\,000$ кДж/ч.

Температурный режим аппарата (в °С):

Азотная кислота (98%-ная) . .	86 → 40
Охлаждающая вода	28 ← 22
	58 18

Следовательно, средняя разность температур:

$$\Delta t = \frac{58 - 18}{2,3 \lg \frac{58}{18}} = \frac{40}{2,3 \cdot 0,508} = 34,2^\circ \text{C}$$

Физико-химические константы для 98%-ной азотной кислоты:

Динамическая вязкость η	
спз	0,65
н · сек/м ²	$0,65 \cdot 10^{-3}$
Удельная теплоемкость c_p	
ккал/(кг · град)	0,46
дж/(кг · град)	1930
Теплопроводность λ	
ккал/(м · ч · град)	0,22
вт/(м · град)	0,255
Плотность ρ , кг/м ³	1500

Определение коэффициента теплопередачи. Для определения частного коэффициента теплоотдачи α_1 от кислоты к стенке змеевика найдем величину критерия Рейнольдса по уравнению:

$$Re = \frac{v\Phi\rho}{\eta}$$

где v — линейная скорость азотной кислоты в змеевике, м/сек;

Φ — внутренний диаметр трубопровода, 0,042 м;

ρ — плотность кислоты, 1500 кг/м³;

η — вязкость кислоты, $0,65 \cdot 10^{-3}$ н · сек/м².

Определим скорость течения кислоты. Живое сечение змеевика $S = 0,785 \cdot 0,042^2 = 0,00138$ м² или двух параллельных змеевиков $2 \cdot 0,00138 = 0,00276$ м².

Из материального баланса известно, что нагрузка по кислоте составляет 3805,77 кг/ч, или $3805,77 : 1500 = 2,53$ м³/ч, или 0,000703 м³/сек.

Тогда скорость движения кислоты в змеевике равна:

$$v = \frac{0,000703}{0,00276} = 0,255 \text{ м/сек}$$

Находим величину критерия Рейнольдса:

$$Re = \frac{v\Phi\rho}{\eta} = \frac{0,255 \cdot 0,042 \cdot 1500}{0,65 \cdot 10^{-3}} = 24\,700$$

Так как величина критерия Рейнольдса $> 10\,000$, то для определения критерия Нуссельта применяется уравнение:

$$Nu = 0,023 Re^{0,8} Pr^{0,4}$$

Находим величину критерия Прандтля

$$Pr = \frac{\eta c_p}{\lambda}$$

где η — динамическая вязкость кислоты, $0,65 \cdot 10^{-3}$ н · сек/м²;
 c_p — удельная теплоемкость кислоты, 1930 Дж/(кг · град);
 λ — теплопроводность кислоты, 0,255 Вт/(м · град).

Тогда

$$Pr = \frac{\eta c_p}{\lambda} = \frac{0,65 \cdot 10^{-3} \cdot 1930}{0,255} = 4,92$$

Подставляем найденные величины в уравнение, определяем критерий Нуссельта:

$$Nu = 0,023 Re^{0,8} Pr^{0,4} = 0,023 \cdot 24\,700^{0,8} \cdot 4,92^{0,4} = 144$$

Частный коэффициент теплоотдачи α_1 от кислоты стенке змеевика находим по уравнению:

$$\alpha_1 = Nu \frac{\lambda}{\Phi} = 144 \frac{0,255}{0,042} = 873 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{град)}$$

Для определения частного коэффициента теплоотдачи от стенки змеевика к охлаждающей воде используем следующие физико-химические константы воды:

Динамическая вязкость η	
спз	0,834
н · сек/м ²	$0,834 \cdot 10^{-3}$
Удельная теплоемкость c_p	
ккал/(кг · град)	1,0
Дж/(кг · град)	4190
Теплопроводность λ	
ккал/(м · ч · град)	0,527
Вт/(м · град)	0,613
Плотность ρ , кг/м ³	995
Коэффициент объемного расширения β , град ⁻¹	0,00028

При движении кислоты в змеевиках сверху вниз, а воды в баке снизу вверх можно считать, что теплообмен между водой и змеевиком проходит в условиях свободной конвекции воды.

Среднюю разность температур принимаем исходя из температуры стенки змеевика, равной 47° С:

$$\Delta t = 47 - \frac{28 + 22}{2} = 47 - 25 = 22^\circ \text{C}$$

Для условий свободной конвекции нужно знать величину критериев Грасгофа и Прандтля. Критерий Грасгофа находим по уравнению:

$$Gr = \frac{\Phi_n^3 g \rho^2 \beta \Delta t}{\eta^2}$$

где Φ_n — наружный диаметр омываемого змеевика, 0,05 м;
 g — ускорение силы тяжести, 9,81 м/сек²;
 ρ — плотность воды, 995 кг/м³;
 β — коэффициент объемного расширения, 0,00028 град⁻¹;
 Δt — частная разность температур, 22° С;
 η — динамическая вязкость, $0,834 \cdot 10^{-3}$ н · сек/м².

Подставляя найденные величины в уравнение, получаем:

$$Gr = \frac{0,05^3 \cdot 9,81 \cdot 993^2 \cdot 0,00028 \cdot 22}{(0,834 \cdot 10^{-3})^2} = 10,7 \cdot 10^8$$

Значение критерия Прандтля находим по уравнению:

$$Pr = \frac{\eta c_p}{\lambda} = \frac{0,834 \cdot 10^{-3} \cdot 4190}{0,613} = 5,7$$

Следовательно

$$Gr \cdot Pr = 10,7 \cdot 10^8 \cdot 5,7 = 6,1 \cdot 10^7$$

Так как произведение критериев Pr и $Gr > 2 \cdot 10^7$, то для определения критерия Нуссельта применяется уравнение:

$$Nu = 0,135 (Gr \cdot Pr)^{1/3}$$

Подставляем в это уравнение произведение критериев Gr и Pr и находим:

$$Nu = 0,135 [6,1 \cdot 10^7]^{1/3} = 0,135 \cdot 393 = 53,7$$

Частный коэффициент теплоотдачи α_2 от стенки к воде находим по обычному уравнению Нуссельта:

$$\alpha_2 = Nu \frac{\lambda}{\Phi} = 53,7 \frac{0,613}{0,05} = 658 \text{ вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$$

Общий коэффициент теплопередачи с учетом сопротивления стенки алюминиевого трубопровода равен:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}} = \frac{1}{\frac{1}{873} + \frac{0,004}{203} + \frac{1}{658}} = 380 \text{ вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$$

Требуемая поверхность охлаждения:

$$S = \frac{Q}{\Delta t K} = \frac{352\,000 \cdot 1000}{34,2 \cdot 380 \cdot 3600} = 7,5 \text{ м}^2 (\sim 8 \text{ м}^2)$$

Удельная поверхность охлаждения на 1 т товарной кислоты в сутки равна:

$$8 : 24 = 0,33 \text{ м}^2$$

Практически на действующих заводах работают холодильники с удельной поверхностью 0,35—0,37 м²/т HNO₃ в сутки.

7. ЭЛЕМЕНТЫ СЕБЕСТОИМОСТИ 1 т РАЗБАВЛЕННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Ниже приведена калькуляция себестоимости * 1 т HNO₃.

Поясним содержание отдельных статей, входящих в калькуляцию. 1. При определении затрат на платиновый катализатор следует знать, что 1 г платинового сплава в новых сетках стоит дороже, чем в старых, использованных и передаваемых на афинаж. Методика определения удельного расхода на катализатор подробно описана в статье Каргина С. И. «Метод подсчета затрат на платиновый катализатор при окислении аммиака», Вестник техн. и эконом. информации, НИИТЭХИМ, № 6, 10 (1960).

* Калькуляция составлена с применением условных цен на сырье, материалы, энергию и рабочую силу и не отражает реальной себестоимости кислоты. Поэтому величина денежных затрат по отдельным статьям в абсолютных выражениях не имеет значения и должна рассматриваться как доля суммарной себестоимости.

Статьи расхода	Количество	Цена, руб.	Сумма, руб.
Основные материалы			
в том числе			
аммиак, т	0,284	57,75	16,40
платина, г	0,049	5,48	0,27
Вспомогательные фильтровальные материалы, кг	0,03	1,00	0,03
Энергетические затраты			
в том числе			
электроэнергия, кВт·ч	265	0,01	2,65
пар ($p=10$ ат), Гкал	0,133	3,46	0,46
вода, м ³	150	0,006	0,90
конденсат, т	0,8	0,233	0,19
Отходы: пар с котлов-утилизаторов, Гкал	1,39	3,46	4,81
Зарплата, руб.			
основная	—	—	0,130
начисления	—	—	~ 0,010
Амортизационные расходы, руб.	—	—	2,12
Цеховые расходы, руб.	—	—	1,00
Цеховая стоимость, руб.	—	—	24,16
Общезаводские расходы, руб.	—	—	4,83
Заводская себестоимость (за вычетом отходов), руб.	—	—	24,18
Непроизводственные расходы, руб.	—	—	0,49
Полная себестоимость, руб.	—	—	24,67

2. В статью «Энергетические расходы» входят не только прямые расходы энергии на сжатие газов, насосы для транспортирования кислоты и др., но и расходы на подачу охлаждающей воды, расход пара на подогрев кислоты, подготовку питательной воды для котлов, конденсата и др.

3. В статью «Основная зарплата» входят только лишь расходы, связанные с содержанием основных производственных рабочих-аппаратчиков, машинистов и др. Фонд зарплаты определяется из расчета заработной платы одного рабочего 1150 руб. в год. Начисления на зарплату составляют 8,4% от суммы основной зарплат.

4. Амортизационные расходы слагаются из отчислений со стоимости оборудования и монтажа в размере 11,2% и отчислений от стоимости строительной части (3,7%).

5. В цеховые расходы включают:

а) зарплату административно-технического персонала плюс начисления из расчета 1740 руб. на человека в год, служащих из расчета 950 руб. в год и младшего обслуживающего персонала (МОП) 550 руб. на человека в год;

б) расходы по охране труда, составляющие 30% от годового фонда зарплаты производственных рабочих плюс начисления;

в) текущий ремонт оборудования (5% от его стоимости с монтажом), зданий и сооружений (1% от их стоимости);

г) расходы на специальный ремонт оборудования (0,5% от его стоимости и стоимости монтажа);

д) содержание оборудования (0,85% от стоимости его и монтажа);

е) прочие непредвиденные расходы [20% от общих расходов по пунктам а), б), в), г) и д)];

6. Сумма затрат по пунктам 1—5 (включительно) составляет цеховую стоимость азотной кислоты.

7. Общезаводские расходы составляют ~20% подсчитанной цеховой себестоимости.

8. Заводская (фактическая) себестоимость равняется общезаводским расходам минус стоимость отходов (пар с котла-утилизатора);

9. Непроизводственные расходы прибавляют к фактической себестоимости в размере до 2% фактической себестоимости. В результате получают полную себестоимость 1 т HNO_3 .

ЛИТЕРАТУРА

- Каут В. М., Воробьева Н. Е., Метод расчета абсорбционной колонны для получения высококонцентрированного раствора NO_2 в HNO_3 , Химия и химическая технология азотных удобрений. Производство азотной кислоты, изд. ГИАП, вып. 16, 1965 г.
- Гильденблат И. А. и др., Влияние высоты насадки и способа распределения орошения на эффективность абсорбции в насадочных колоннах, Журн. хим. пром., № 5, 362 (1963).
- Muskaï L. Окисление окиси азота в слабых нитрозных газах при непрерывной абсорбции эквимолекулярных количеств $\text{NO}-\text{NO}_2$. Magyar Kémiai Folyóirat., 67, № 11, 488 (1961).
- Плановский А. Н. и др., Кинетический расчет тарельчатых аппаратов с учетом перемешивания жидкой фазы, Хим. пром., № 3, 224 (1964).
- Павлов В. П., Определение полного сопротивления барботажной ситчатой тарелки, Хим. пром., № 3, 228 (1964).
- Саруханов А. В. и др., Исследование гидродинамики и массообмена в жидкой фазе на ситчатых тарелках, Хим. пром., № 4, 289 (1964).
- Рамм В. М. и др., Об интенсивности теплопередачи через стенку трубы на ситчатых и трубчатых тарелках, Хим. пром., № 5, 367 (1964).
- Касаткин А. Г. и др., Расчет колонн с ситчатыми провальными тарелками, Журн. хим. пром., № 4, 279 (1963).
- Плановский А. Н. и др., Процессы и аппараты химической технологии, Госхимиздат, 1962.
- Каргин С. И., Метод подсчета затрат на платиновый катализатор при окислении аммиака, Вестник тех. и экон. информации, НИИТЭХИМ, № 6, 10 (1960).
- Атрошенко В. И., Гельперин И. И., Засорин А. П., Комиссар В. И., Крайняя А. Я., Лейбуш А. Г., Ястребенецкий А. Р., Методы расчетов по технологии связанного азота, Изд. Харьковского государственного университета, 1960.
- Справочник азотчика, т. 1, 2, Изд. «Химия», 1967—1969.

КОНТРОЛЬ ПРОИЗВОДСТВА

Контроль производства азотной кислоты осуществляется посредством систематического анализа отбираемых проб и применения контрольно-измерительных приборов, которые можно разделить на две группы:

1) приборы, показывающие параметры процесса, — термометры, манометры, расходомеры, счетчики и др.;

2) приборы, которые активно участвуют в регулировании технологического процесса, ограничивают отклонения от нормального технологического режима, предупреждают возможность аварий и даже, в случае необходимости, останавливают работу цеха. К ним относятся предохранительные клапаны, терморегуляторы, регуляторы давления, отсекатели, прекращающие подачу аммиака в конвертор и др.

В настоящей главе рассматриваются лишь методы химического контроля.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ КОНВЕРСИИ

Степень конверсии определяют путем анализа проб газовой смеси до и после катализатора. Одновременно проводят два параллельных анализа.

Четыре шарообразные колбы емкостью 0,5—0,6 л тщательно промывают водой, отшлифованное горло колбы протирают фильтровальной бумагой и смазывают ланолиновой смазкой. В колбы, предназначенные для отбора аммиака, наливают по 25 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 и добавляют 2—3 капли раствора индикатора метилового красного. В колбы, предназначенные для отбора нитрозных газов, наливают 15 мл 3%-ного нейтрального раствора перекиси водорода. Из всех четырех сосудов удаляют воздух в вакууме до тех пор, пока находящаяся в них жидкость не начинает кипеть. Затем колбы протирают снаружи сухим полотенцем и взвешивают на аналитических весах.

Пробы аммиачно-воздушной (или аммиачно-воздушно-кислородной) смеси и нитрозного газа отбирают одновременно. В системах, работающих под давлением, перед отбором проб открывают вентили на пробоотборниках и продувают линию сильной струей газа из аппарата. После этого поток газа ослабляют и в патрубок газохода погружают трубку шарообразной колбы. Вслед за первой парой проб, не закрывая газохода, сразу же отбирают

вторую пару проб. Отобранные пробы выдерживают в весовой ком-
нате до тех пор, пока они не примут температуру окружающего
воздуха, затем вытирают колбы сухим полотенцем и взвешивают.
По разности массы до и после отбора проб определяют взятую на-
веску исследуемых газов.

Колбы с пробой аммиачно-воздушной смеси интенсивно встря-
хивают, чтобы аммиак целиком поглотился находящейся в колбе
кислотой. Затем вводят воздух, шлифы промывают дистиллиро-
ванной водой, которую сливают в колбы. Избыток кислоты отти-
труют в колбах 0,1 н. раствором NaOH или KOH.

Колбы с нитрозными газами также интенсивно встряхивают
для наибольшей полноты окисления и поглощения окислов азота.
Затем вводят воздух, снимают шлифы и промывают их дистилли-
рованной водой. Промывные воды присоединяют к жидкости в
колбах. Пробу титруют 0,1 н. раствором NaOH или KOH. Расчет
ведут следующим образом.

1. Определяют весовое содержание аммиака в аммиачно-воз-
душной смеси:

$$\% \text{NH}_3 = 100 \frac{(25K_{\text{H}_2\text{SO}_4} - V_{\text{NaOH}}K_{\text{NaOH}}) 0,0017}{g}$$

где $K_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ — поправочный коэффициент для 0,1 н. раствора H_2SO_4 ;
 V_{NaOH} — объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на
титрование, мл;

K_{NaOH} — поправочный коэффициент для 0,1 н. раствора NaOH;
0,0017 — количество аммиака, соответствующее 1 мл 0,1 н. рас-
твора H_2SO_4 , г;

g — навеска газа, г.

2. Содержание аммиака, окисленного до окиси азота, вычис-
ляют по формуле:

$$\% \text{NH}_{3\text{ок}} = 100 \frac{V_{\text{NaOH}}K_{\text{NaOH}} \cdot 0,0017}{g}$$

где V_{NaOH} — объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на ти-
трование, мл;

K_{NaOH} — поправочный коэффициент для 0,1 н. раствора NaOH;
0,0017 — количество аммиака, соответствующее 1 мл 0,1 н.
раствора NaOH, г;

g — навеска газа, г.

3. Для определения степени конверсии берут среднюю вели-
чину двух параллельных результатов (расхождение между ними
не должно превышать 0,1%) и рассчитывают по формуле:

$$\% C_k = 100 \frac{\% \text{NH}_{3\text{ок}}}{\% \text{NH}_3}$$

Зная содержание аммиака в газовой смеси в вес.%, можно пе-
ресчитать его количество в объемн. %:

$$\text{объемн. } \% \text{NH}_3 = \frac{242,75 \cdot \% \text{NH}_3}{142,75 + \% \text{NH}_3}$$

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОКИСИ АЗОТА И КИСЛОРОДА В ОТХОДЯЩИХ ГАЗАХ

К отводной трубке для выхлопных газов каждого агрегата присоединяют широкогорлую стеклянную банку, закрытую пробкой с проходящими сквозь нее двумя трубками: одна из них доходит до дна и служит для ввода газа, другая заканчивается сразу же под пробкой и служит для вывода газов. Из банки струя газа поступает в тройник и разделяется на два потока: один направляют в аппарат Орса для определения содержания кислорода, другой через длинную стеклянную трубку поступает в сосуд для определения содержания окиси азота.

Определение содержания окиси азота

Метод основан на том, что окись азота, содержащаяся в выхлопных газах, окисляется присутствующим в них кислородом до NO_2 . Двуокись азота образует с водой азотную кислоту, которую затем оттитровывают раствором едкого натра.

Для отбора пробы газа берут круглодонную колбу емкостью 1—1,5 л и плотно закрывают ее резиновой пробкой, в которую вставляют трубку, снабженную стеклянными кранами.

Колбу предварительно калибруют следующим образом. Из чистой колбы удаляют воздух до остаточного давления 60 мм рт. ст., затем колбу переворачивают, погружают кран в сосуд с водой и открывают его. Вода засасывается через открытый кран в колбу до тех пор, пока в ней не установится атмосферное давление. После этого кран закрывают, колбу вытирают и взвешивают на технических весах с точностью до 1 г.

Для отбора пробы газа из колбы также удаляют воздух до остаточного давления 60 мм рт. ст., затем присоединяют ее к газоотводной трубке, открывают кран и засасывают в колбу газ до прекращения шума в кране. Далее в колбу засасывают воду и встряхивают смесь для лучшего перемешивания газа с водой и ускорения процесса окисления и поглощения. Затем снова в колбу подсасывают воду и повторяют это до тех пор, пока не поглотятся все окислы азота и не прекратится поступление воды в колбу. После этого колбу взвешивают, отмечают барометрическое давление и температуру помещения.

Затем колбу открывают, обмывают водой пробку и трубку с краном, собирая промывные воды в ту же колбу, добавляют несколько капель раствора индикатора метилового красного и титруют 0,1 н. раствором едкого натра.

Из уравнения реакции взаимодействия окислов азота с водой и кислородом следует, что на образование 2 моль азотной кислоты расходуется 3 моль газа. Следовательно, при образовании 2 моль азотной кислоты объем газа уменьшается в 3 раза (а 1 моль кислоты в 1,5 раза). В соответствии с этим для расчета суммарного

содержания окислов азота в выхлопных газах применяют следующую формулу:

$$X = \frac{aK \cdot 2,24 \cdot 100}{(G_1 - G_2) f + aK \cdot 2,24 \cdot 1,5} = \frac{224aK}{(G_1 - G_2) f + 3,36aK}$$

где X — содержание $\text{NO} + \text{NO}_2$ в газах, объемн. %;

a — объем 0,1 н. раствора NaOH , израсходованного на титрование, мл;

K — поправочный коэффициент для 0,1 н. раствора NaOH ;

2,24 — объем газа ($\text{NO} + \text{NO}_2$), соответствующий 1 мл 0,1 н. раствора NaOH ;

G_1 — масса колбы с водой при калибровании, г;

G_2 — масса колбы с водой и пробой газа, г;

f — фактор приведения объема газа к нормальным условиям (760 мм рт. ст. и 0°C);

1,5 — коэффициент, учитывающий сокращение объема газа при протекании реакции.

Колориметрический способ определения окислов азота в выхлопных газах. Для определения содержания окислов в отходящих нитрозных газах применяют колориметр Н. Кузьминых и Э. Я. Турхан. В качестве эталонов служит набор стандартных трубок, наполненных газом с различным содержанием NO_2 . Цвет газа в каждой трубке соответствует определенному содержанию в нем окислов азота.

Анализируемый газ пропускают через сухую трубку стандартного размера и, сравнивая цвет газа с цветом эталона, определяют содержание двуокиси азота в газе. Наблюдение ведут с торцевой стороны трубки. Затем краны трубки закрывают и выжидают, пока содержащаяся в газе окись азота не окислится до NO_2 . Вновь сравнивают цвет с эталонным и определяют общее содержание окислов азота в пробе газа.

Такой метод анализа дает хорошие результаты при условии, что в трубках не конденсируются пары воды.

Определение содержания кислорода

Для поглощения кислорода в поглотительную пипетку аппарата Орса наливают до метки щелочной раствор гидросульфита натрия или пирогаллола. Бюретка должна быть заполнена водой.

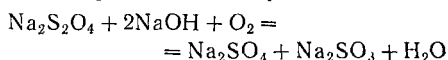
Перед тем как приступить к анализу, бюретку несколько раз промывают анализируемым газом и заполняют ее газом до метки 100 мл. Вначале газ из бюретки пропускают несколько раз в поглотительную пипетку (как описано ниже), заполненную 30%-ным раствором NaOH (или KOH) для поглощения окислов азота, затем приступают к определению кислорода.

Открывают кран, ведущий в поглотительную пипетку, и поднимают уравнительную склянку: газ проходит в пипетку, соприкасается с насадкой, смоченной раствором гидросульфита натрия.

Кислород поглощается гидросульфитом натрия из газа. Постепенно опускают уравнительную склянку, при этом газ переходит обратно в бюретку. Склянку опускают до тех пор, пока жидкость в пипетке не дойдет до первоначального уровня. Затем газ вновь перегоняют из бюретки в поглотительную пипетку и проделывают это от 3 до 6 раз в зависимости от свежести поглотительного раствора. После этого доводят уровень жидкости в пипетке до метки и закрывают кран. Жидкость в бюретке и в уравнительной склянке устанавливают на одном уровне и определяют по шкале бюретки уменьшение объема газа. Затем еще раз пропускают газ в пипетку и, если после вторичного поглощения объем газа не изменится, определение считают законченным. Уменьшение объема

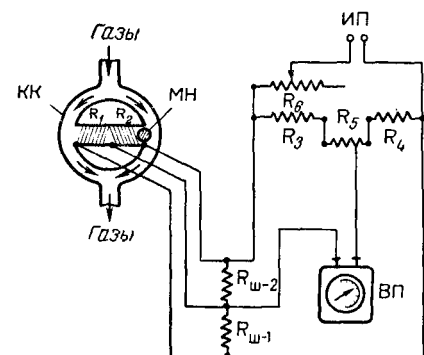
газа за счет поглощения кислорода, выраженное в делениях шкалы бюретки, и указывает на его содержание в газовой смеси (в объемн. %).

Процесс поглощения кислорода протекает по реакции:



Для приготовления раствора гидросульфита натрия 10 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ растворяют в 50 мл воды и прибавляют 50 мл 10%-ного раствора NaOH . Щелочной раствор пирогаллола готовят смешением 1 объема 22%-ного водного раствора пирогаллола с 5—6 объемами 60%-ного раствора KOH . 1 мл полученного раствора поглощает 12 мл кислорода. Поглощение проходит быстро при 15°С и более, и кислород полностью взаимодействует в течение 3 мин.

Вновь собранный или залитый свежим раствором поглотительный прибор Орса необходимо



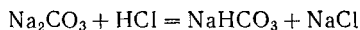
прибор пропускать газовую смесь, содержащую кислород, то под действием магнита МН часть газа начнет поступать в стеклянную трубку. При этом плечо R_2 будет охлаждаться, а газ нагреваться. На участке сопротивления R_1 , наоборот, газ отдает тепло, а спираль R_1 нагревается.

Таким образом, между плечами R_1 и R_2 создается разность температур, изменяются величины их сопротивлений и возникает разность потенциалов, которая фиксируется на шкале вторичного прибора ВП. Чем выше содержание кислорода в смеси, тем большая доля газов втягивается магнитом в трубку и тем будут больше упомянутые выше отклонения. Стрелка вторичного прибора ВП отклонится на эквивалентную величину.

3. АНАЛИЗ НИТРИТ-НИТРАТНЫХ ЩЕЛОКОВ, ПОСТУПАЮЩИХ НА ИНВЕРСИЮ

Определение углекислого натрия. В колбу емкостью 250 мл вводят пипеткой 5 мл испытуемого раствора и разбавляют его дистиллированной водой до 100 мл. Добавляют 2—3 капли индикатора фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором HCl (или H_2SO_4) до обесцвечивания.

При этом протекает реакция:



Содержание Na_2CO_3 (в г/л) вычисляют по формуле:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1000 \frac{V_{\text{HCl}} K_{\text{HCl}} \cdot 0,0106}{5}$$

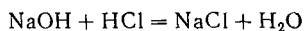
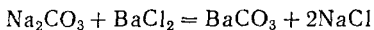
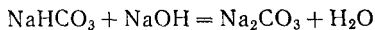
где V_{HCl} — объем 0,1 н. раствора HCl , израсходованного на титрование, мл;

K_{HCl} — поправочный коэффициент для 0,1 н. раствора HCl ;

0,0106 — количество Na_2CO_3 (в г), соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора кислоты при титровании с фенолфталеином.

Определение двууглекислого натрия. 10 мл испытуемого раствора вводят пипеткой в колбу. В эту же колбу добавляют из бюретки 20 мл 0,1 н. раствора NaOH и 1—2 г кристаллического хлористого бария. Избыток щелочи титруют 0,1 н. раствором HCl в присутствии индикатора фенолфталеина до обесцвечивания раствора.

При этом протекают реакции:



Содержание NaHCO_3 (в г/л) вычисляется по формуле:

$$\text{NaHCO}_3 = 1000 \cdot \frac{(K_{\text{NaOH}} \cdot 20 - K_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}) 0,0084}{10}$$

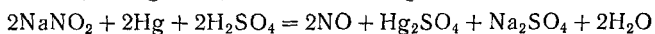
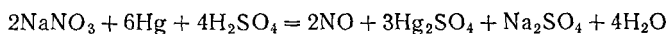
где K_{NaOH} — поправочный коэффициент для 0,1 н. раствора NaOH;
 K_{HCl} — поправочный коэффициент для 0,1 н. раствора HCl;
 V_{HCl} — объем 0,1 н. раствора HCl, израсходованного на титрование избытка NaOH, мл;
0,0084 — количество NaHCO_3 , соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора, г.

Определение азотнокислого и азотистокислого натрия. В стакан емкостью 250 мл вводят 5 мл раствора азотнокислого и азотистокислого натрия. Туда же добавляют 30—35 мл баритовой воды для осаждения CO_2 в виде углекислого бария. Осаждение ведут в горячем растворе.

Раствор фильтруют, фильтрат собирают в мерной колбе емкостью 250 мл. Полученный осадок тщательно промывают и выбрасывают. Фильтрат вместе с промывными водами разбавляют в колбе дистиллированной водой до метки и определяют в растворе общее содержание азота и трехвалентный азот.

Общее содержание азота определяют посредством разложения азотнокислого и азотистокислого натрия до окиси азота. Как разложение солей, так и измерение объема окиси азота производят в нитрометре, состоящем из градуированной бюретки с краном, воронки и уравнильной трубки, соединенных между собой снизу резиновой трубкой.

Тщательно промытый нитрометр заполняют совершенно чистой ртутью так, чтобы бюретка была заполнена до крана, а в уравнильной трубке уровень ртути был не ниже 5 см от резиновой трубки. Бюретку и трубку закрепляют и в воронку нитрометра наливают из колбы 5 мл приготовленного раствора. Осторожно поворачивая кран, раствор вводят в бюретку. Воронку промывают 1—2 мл дистиллированной воды и сливают промывные воды в бюретку. Затем в нитрометр вводят 5 мл серной кислоты (плотность 1,84 г/см³). При введении в бюретку испытуемой пробы, промывной воды и кислоты необходимо следить, чтобы вместе с жидкостью туда не попали пузырьки воздуха. Затем бюретку снимают и интенсивно встряхивают для тщательного перемешивания реагентов. Реакции протекают по схеме:



Образующуюся в результате реакции окись азота собирают в бюретке над жидкостью. Реакцию считают законченной только тогда, когда объем газа в бюретке больше не меняется. Затем бюретку вновь закрепляют и оставляют в покое до тех пор, пока она не примет температуру окружающего воздуха.

Собравшийся в бюретке газ приводят к атмосферному давлению. Для этого в воронку наливают воду и устанавливают бюретку так, чтобы при открытом кране в нее не поступала вода и газ не выходил через воду в атмосферу. В этом положении изме-

ряют объем газа в бюретке и приводят его к нормальным условиям по формуле:

$$V_0 = V \frac{P}{760 (1 + 0,00367t)}$$

где V_0 — объем при нормальных условиях (0°C и 760 мм рт. ст.);

V — измеренный объем, *мл*;

P — атмосферное давление, *мм рт. ст.*;

t — температура окружающей среды, $^\circ\text{C}$.

Содержание NaNO_3 и NaNO_2 в пересчете на NaNO_3 (в *г/л*) определяют по формуле:

$$\text{NaNO}_3 = \frac{V_0 \cdot 0,00379 \cdot 250 \cdot 1000}{5 \cdot 5}$$

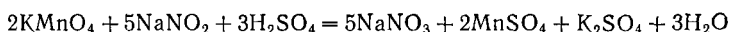
где V_0 — объем окиси азота при нормальных условиях, *мл*;

0,00379 — количество NaNO_3 , соответствующее 1 *мл* газообразной окиси азота, *г*.

Определение содержания азотистокислого натрия. 10 *мл* испытуемого раствора из отобранной пробы переносят пипеткой в мерную колбу емкостью 500 *мл*, доливают колбу дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

В коническую колбу емкостью 300 *мл* наливают 20 *мл* 0,1 н. раствора перманганата калия, добавляют 80 *мл* дистиллированной воды и 20 *мл* разбавленной (1 : 5) серной кислоты. Раствор нагревают до 40°C и при этой температуре и постоянном перемешивании титруют приготовленным раствором азотистокислого натрия до исчезновения окраски перманганата.

Азотистокислый натрий взаимодействует с перманганатом калия по реакции:



Содержание NaNO_2 (в *г/л*) находят по формуле:

$$\text{NaNO}_2 = \frac{0,00345 \cdot 20 \cdot K \cdot 500 \cdot 1000}{10a} = \frac{3450K}{a}$$

где K — поправочный коэффициент для 0,1 н. раствора KMnO_4 ; 0,00345 — количество NaNO_2 , соответствующее 1 *мл* 1 н. раствора KMnO_4 , *г*;

a — объем разбавленного нитрит-нитратного раствора, израсходованного на титрование, *мл*.

Полученное содержание умножают на коэффициент 1,23 и вычитают результат из количества азотнокислого натрия, найденного по показателям нитрометра. Таким образом находят истинное содержание азотнокислого натрия в испытуемом растворе.

4. АНАЛИЗ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Разбавленная (слабая) азотная кислота, согласно МРТУ 6-03-159—63, должна удовлетворять следующим требованиям:

Содержание, %	1-й сорт	2-й сорт	3-й сорт
HNO_3 , не менее	55	47	45
Окислы азота в пересчете на N_2O_4 , не более	0,15	0,2	0,2
Твердый остаток (прокаленный), не более	0,05	0,1	0,1

Кислота должна быть бесцветной или иметь слегка желтоватый оттенок и не должна содержать осадка.

Качество концентрированной азотной кислоты регламентируется ГОСТ 701—68:

Содержание, %	Высший сорт	1-й сорт	2-й сорт
HNO_3 , не менее	98,5	93	97
Окислы азота в пересчете на N_2O_4 , не более	0,3	0,3	0,4
Твердый остаток, не более	0,015	0,03	0,05
Серная кислота, не более	0,05	0,08	0,12

Определение концентрации азотной кислоты ареометром. На рис. X-2 показан непрерывный способ определения концентрации азотной кислоты с помощью ареометра.

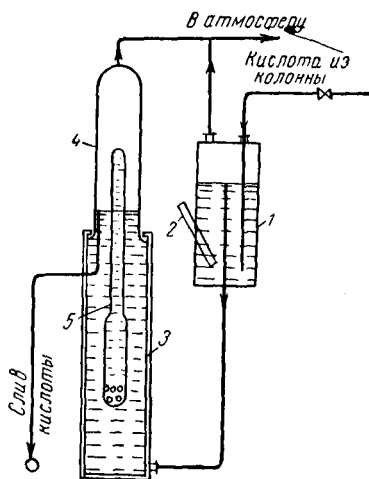


Рис. X-2. Схема непрерывного измерения концентрации азотной кислоты:

1 — промежуточный сосуд; 2 — гильза для термометра; 3 — металлический цилиндр; 4 — стеклянный колпак; 5 — ареометр.

Кислота из абсорбционной колонны постоянно протекает через промежуточный сосуд, снабженный термометром для измерения температуры, и через сосуд, в котором плавает ареометр. Для отсчета показаний ареометра верхняя часть сосуда сделана из стекла. Ареометр показывает плотность кислоты, по величине которой с помощью таблиц находят содержание HNO_3 (в %) при данной температуре.

Определение общей кислотности. Стеклоаннулу с длинным вытянутым в капилляр концом взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,1 мг, нагревают на слабом пламени спиртовой горелки и опускают конец капилляра в кислоту. При охлаждении ампулки в нее засасывается кислота. Набрав таким образом 2—3 г кислоты, кончик ампулки обтирают фильтровальной бумагой и запаивают на горелке. Ампулку с кислотой взвешивают и определяют навеску кислоты.

Взвешенную ампулку помещают в банку из бесцветного стекла, в которую предварительно наливают 100—150 мл дистиллированной

ной воды, и раздавливают ампулку стеклянной палочкой. Тщательно дробят все кусочки капилляра и интенсивно перемешивают. Затем добавляют в банку избыток 1 н. раствора NaOH (на 2 г кислоты требуется 35 мл раствора щелочи), несколько капель раствора индикатора метилового оранжевого и титруют избыток щелочи 1 н. раствором HCl. Делают два параллельных определения. Общую кислотность определяют по формуле:

$$\% \text{HNO}_3 = 100 \frac{(V_{\text{NaOH}} K_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}} K_{\text{HCl}}) 0,063}{g}$$

где V_{NaOH} — объем 1 н. раствора NaOH, взятого для титрования, мл;

K_{NaOH} — поправочный коэффициент для 1 н. раствора NaOH;
 V_{HCl} — объем 1 н. раствора HCl, израсходованного на обратное титрование, мл;

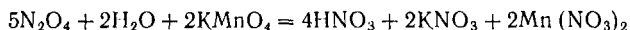
K_{HCl} — поправочный коэффициент для 1 н. раствора HCl;

0,063 — количество HNO_3 , соответствующее 1 мл 1 н. раствора, г;

g — навеска анализируемой кислоты, г.

Расхождение между параллельно проведенными определениями не должно превышать 0,3%.

Определение содержания окислов азота. В коническую колбу наливают около 100 мл воды и 20 мл раствора 0,1 н. KMnO_4 и нагревают до 40—50° С. Анализируемую кислоту набирают в пипетку Лунге-Рей и взвешивают на аналитических весах. Затем навеску (10—12 г) кислоты выливают из пипетки в колбу с раствором перманганата калия. При этом протекает реакция:



Пипетку снова взвешивают и определяют навеску кислоты, взятую для анализа. После остывания к раствору добавляют 20 мл 20%-ного раствора KI, который взаимодействует с избытком марганцовокислого калия с выделением свободного иода по реакции:



Выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, причем в конце титрования добавляют 1—2 мл раствора крахмала.

Содержание окислов азота в пересчете на N_2O_4 вычисляют по формуле:

$$\% \text{N}_2\text{O}_4 = 100 \frac{(V_{\text{KMnO}_4} K_{\text{KMnO}_4} - V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} K_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}) 0,0046}{g}$$

где V_{KMnO_4} — объем 0,1 н. раствора KMnO_4 , взятого для анализа, мл;

K_{KMnO_4} — поправочный коэффициент для 0,1 н. раствора KMnO_4 ;

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ — объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованного на обратное титрование, мл;

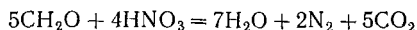
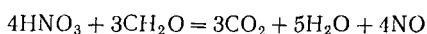
$K_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ — поправочный коэффициент для 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

0,0046 — количество N_2O_4 , соответствующее 1 мл 1 н. раствора, г;

g — навеска кислоты, г.

Определение содержания серной кислоты. Анализируемую кислоту набирают в пипетку Лунге-Роя и взвешивают ее на аналитических весах с точностью до 0,1 мг. Навеску кислоты (8—10 г) выливают из пипетки в фарфоровую чашку и пипетку снова взвешивают. По разности весов определяют навеску кислоты.

Кислоту в чашке упаривают на водяной бане до удаления основного количества азотной кислоты, затем по каплям добавляют раствор формалина до полного прекращения выделения бурых паров. При этом протекают следующие реакции:



Продолжают нагревание еще 10—15 мин для удаления избытка формалина. Остаток в чашке смывают дистиллированной водой в стакан, добавляют несколько капель индикатора метилового оранжевого и титруют 1 н. раствором NaOH .

Содержание H_2SO_4 вычисляют по формуле:

$$\% \text{H}_2\text{SO}_4 = 100 \frac{V_{\text{NaOH}} K_{\text{NaOH}} \cdot 0,049}{g}$$

где V_{NaOH} — объем 1 н. раствора NaOH , израсходованного на титрование, мл;

K_{NaOH} — поправочный коэффициент для 1 н. раствора NaOH ;

0,049 — количество H_2SO_4 , соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора, г;

g — навеска кислоты, г.

Определение содержания азотной кислоты. Содержание азотной кислоты вычисляют исходя из общей кислотности ($\% \text{HNO}_3$)_{общ} и содержания H_2SO_4 по формуле:

$$\% \text{HNO}_3 = (\% \text{HNO}_3)_{\text{общ}} - 1,29\% \text{H}_2\text{SO}_4$$

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОКИСЛОВ АЗОТА, АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ И ВОДЫ В СЫРОЙ СМЕСИ, ПОСТУПАЮЩЕЙ В АВТОКЛАВ

После тщательного перемешивания жидкости отбирают пробу в стеклянные ампулы с концами, оттянутыми в виде капилляров и загнутыми под прямым углом. Ампулы предварительно взвешиваются на аналитических весах. Перед взятием пробы ампулу охлаждают в жидком азоте, берут пробу и запаивают капилляр на пламени горелки. Затем ампулу снова взвешивают и по разности масс определяют навеску.

В толстостенную склянку емкостью 500 мл наливают 0,5 н. раствор NaOH (из расчета 60 мл на 1 г навески) и до половины склянки добавляют дистиллированную воду.

Ампулу помещают в склянку, которую закрывают пробкой и встряхивают так сильно, чтобы ампула разбилась. Ампулу продолжают встряхивать до полного поглощения окислов азота. После этого содержимое склянки переносят в мерную колбу емкостью 500 мл.

Для определения общей кислотности берут 100 мл приготовленного раствора и титруют избыток щелочи 0,1 н. раствором H_2SO_4 .

Для определения содержания нитрита натрия берут 0,1 н. раствор перманганата калия (из расчета 40 мл на 1 вес. ч. навески), прибавляют 15 мл раствора H_2SO_4 (25%-ного) и 50 мл приготовленного раствора из мерной колбы и оставляют на 15 мин в темноте. Затем добавляют 30 мл 10%-ного раствора KI, перемешивают и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором $Na_2S_2O_3$ в присутствии крахмала.

Содержание азотной кислоты в сырой смеси X (в вес.%) вычисляют по уравнению:

$$X = \frac{3,15 [(aK_1 - bK_2) - 2(cK_3 - dK_4)]}{g}$$

Содержание N_2O_4 в сырой смеси Y (в вес.%) определяют по уравнению:

$$Y = \frac{4,6 (cK_3 - dK_4)}{g}$$

а содержание H_2O в сырой смеси Z (в вес.%) по формуле:

$$Z = 100 - (X + Y)$$

где a — объем 0,5 н. раствора NaOH, взятого для анализа, мл;

K_1 — поправочный коэффициент для 0,5 н. раствора NaOH;

b — объем 0,1 н. раствора H_2SO_4 , пошедшего на титрование, мл;

K_2 — поправочный коэффициент для 0,1 н. раствора H_2SO_4 ;

c — объем 0,1 н. раствора $KMnO_4$, мл;

K_3 — поправочный коэффициент для 0,1 н. раствора $KMnO_4$;

d — объем 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, мл;

K_4 — поправочный коэффициент для 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$;

3,15 — количество азотной кислоты, соответствующее 100 мл 0,5 н. раствора NaOH, г;

4,6 — количество N_2O_4 , соответствующее 1000 мл 0,1 н. раствора $KMnO_4$, г.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В КИСЛОРОДЕ

При производстве азотной кислоты прямым синтезом из окислов азота в кислороде не допускаются примеси органических веществ.

Для анализа кислорода летучие органические примеси сжигают при $600^\circ C$ в присутствии катализатора, состоящего из окисей

кобальта и меди, нанесенных на пористый фарфор. Образовавшаяся при сжигании двуокись углерода поглощается раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$, по изменению электропроводности раствора или путем титрования избытка $\text{Ba}(\text{OH})_2$ судят о количестве органических примесей.

Анализируемый кислород сначала очищают от двуокиси углерода 25%-ным раствором KOH , с последующей контрольной промывкой 0,1 н. раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$ для полноты удаления CO_2 . Затем кислород осушают с помощью кусковой щелочи и примеси сжигают на катализаторе.

Очистка кислорода, его осушка, сжигание органических примесей и поглощение CO_2 раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$ проводится на стационарной установке.

Содержание летучих органических примесей (X), считая на углерод (в мг/м^3 газообразного кислорода), вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(a - b)K \cdot 0,06 \cdot 1000}{V_0} = \frac{60(a - b)K}{V_0}$$

где a — объем 0,01 н. раствора, израсходованного на титрование 0,01 н. раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$, мл ;

b — объем 0,01 н. раствора HCl , израсходованного на титрование избытка раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$, мл ;

K — поправочный коэффициент для 0,01 н. раствора HCl ;

0,06 — количество углерода (в мг C), соответствующее 1 мл 0,01 н. раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$;

V_0 — объем газа, взятого для анализа и приведенного к нормальным условиям, л .

В случае анализа жидкого кислорода в знаменателе приведенного уравнения вместо V_0 ставят V — объем пробы жидкого кислорода (в мл).

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ, ОКИСЛЯЕМЫХ ПЕРМАНГНАТОМ КАЛИЯ В СЛОЕ КИСЛОТЫ СЫРОЙ СМЕСИ

После расслоения сырой смеси отделяют слой кислоты и удаляют из нее растворенные окислы азота при продувке воздухом.

Бюкс с 3—5 г анализируемой кислоты взвешивают на технических весах с точностью до 0,01 г. Кислоту переносят в колбу 500 мл , в которую предварительно помещают 100 мл дистиллированной воды и 5 г мочевины или сульфата аммония. Раствор в колбе кипятят 10 мин , затем добавляют 25 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 и вновь кипятят 5 мин . Раствор охлаждают, приливают 15 мл 10%-ного раствора иодистого калия и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала до исчезновения синей окраски. Параллельно проводят титрование холостой пробы.

Содержание окисляемых примесей X в пересчете на кислород (в $\text{мг}/100 \text{ г}$ анализируемой пробы) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(a - b) K \cdot 0,8 \cdot 100}{g}$$

где a — объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование холостой пробы, мл ;

b — объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование исследуемой пробы, мл ;

K — поправочный коэффициент для 0,1 н. раствора тиосульфата натрия;

0,8 — количество кислорода, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, мг ;

g — навеска анализируемой пробы, г .

8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МАСЛА В СМЕСИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ И ОКСИДОВ АЗОТА

Кислоту продувают воздухом для удаления растворенных в ней оксидов азота; оставшееся масло экстрагируют бензином. Бензин испаряют, остаток высушивают и взвешивают.

В колбу емкостью 1 л наливают 100 мл дистиллированной воды и при перемешивании 100 мл исследуемого раствора. Раствор продувают воздухом до обесцвечивания. Оставшуюся кислоту переносят в делительную воронку емкостью 500 мл , добавляют около 70 мл бензина и взбалтывают. После отстаивания жидкости разделяют. Затем оставшееся масло экстрагируют 30 мл бензина и фракции соединяют вместе.

Бензин удаляют при нагревании фарфоровой чашки на водяной бане, остаток сушат при 60—70° С в течение 0,5 ч и взвешивают.

Содержание масла в исследуемой пробе X (в $\text{мг}/\text{л}$) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{a \cdot 1000 \cdot 1000}{b}$$

где a — количество примеси, остающееся в фарфоровой чашке, г ;

b — объем кислоты, взятой для анализа, мл .

9. АНАЛИЗ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Определение содержания серной и азотной кислот в отработанной кислоте. В цилиндр набирают такое количество кислоты, чтобы после погружения ареометра и термометра он был заполнен ею до краев. Когда установится температура кислоты, отсчитывают показания, при этом ареометр не должен касаться термометра и стенок цилиндра. Отсчет производят по верхнему краю мениска. Плотность кислоты приводят к 15° С по следующей формуле:

$$d_{15} = d_t + a(t - 15)$$

где d_{15} — плотность при 15°C , г/см^3 ;

d_t — плотность, измеренная при температуре t , г/см^3 ;

α — температурный коэффициент для серной кислоты данной плотности.

Ниже приведены значения температурного коэффициента α для серной кислоты различной плотности:

Плотность, г/см^3	α	Плотность, г/см^3	α
1,46—1,48 . . .	0,00080	1,61—1,64 . . .	0,00095
1,48—1,55 . . .	0,00085	1,64—1,69 . . .	0,00100
1,55—1,61 . . .	0,00090		

Затем по рассчитанной плотности при 15°C по таблицам находят содержание серной кислоты.

Для определения содержания азотной кислоты в пробирку наливают до первой метки серную кислоту (8,5 мл) затем до второй метки раствор соли Мора (1,5 мл) и добавляют пипеткой 0,5 мл исследуемой кислоты. Раствор тщательно перемешивают. Образующаяся вишнево-красная окраска сравнивается с окраской эталонных растворов. По эталону, окраска которого соответствует окраске испытуемой пробы, определяют содержание азотной кислоты в отработанной кислоте. Если в отработанной кислоте содержится более 0,5% HNO_3 , пробы перед анализом разбавляют серной кислотой, не содержащей HNO_3 , до тех пор пока количество азотной кислоты в пробе не будет менее 0,5%. В этом случае полученное содержание HNO_3 умножают на разбавление.

Приготовление эталонных растворов. Серная кислота, используемая для приготовления эталонных растворов, должна быть бесцветной, прозрачной и не содержать следов азотной кислоты и других примесей, мешающих образованию ясной окраски. Концентрация кислоты должна быть не менее 90% H_2SO_4 .

Растворяют 130 г соли Мора в 850 мл прокипяченной и охлажденной до 70°C дистиллированной воды. Раствор охлаждают до $20\text{--}40^{\circ}\text{C}$, добавляют 20 мл серной кислоты (1 : 4), фильтруют и разбавляют водой до 1 л.

Шкала эталонов состоит из 14 пробирок одинакового диаметра из бесцветного стекла. В каждую пробирку наливают 8,5 мл серной кислоты, добавляют 1,5 мл раствора соли Мора и перемешивают. Затем туда же добавляют 0,5 мл соответствующего стандартного раствора нитрозы, пробирки сразу же запаивают и перемешивают их содержимое.

Стандартные растворы нитрозы готовят таким образом, чтобы содержание в них азотной кислоты было от 0,01 до 0,5%. Для этого смешивают 65—70%-ную серную кислоту, не содержащую азотной кислоты, с соответствующим количеством титрованного 0,1 н., 1 н. и 2 н. раствора HNO_3 . Вначале прозрачные эталонные растворы мутнеют вследствие выпадения сернокислых солей, но через 15—20 ч соли оседают и эталоны становятся пригодными для анализа.

Определение содержания концентрированной серной кислоты. В сухой предварительно взвешенный стаканчик наливают 1,5—2 г концентрированной H_2SO_4 (купоросного масла) и быстро взвешивают на аналитических весах.

В стакан или колбу наливают 100—150 мл дистиллированной воды, опускают туда стаканчик с купоросным маслом, размешивают, добавляют несколько капель индикатора метилового красного и титруют раствором NaOH .

Содержание H_2SO_4 вычисляют по формуле:

$$\% \text{H}_2\text{SO}_4 = 100 \frac{V_{\text{NaOH}} K_{\text{NaOH}} \cdot 0,049}{g}$$

где V_{NaOH} — объем 1 н. раствора NaOH , израсходованного на титрование, *мл*;

K_{NaOH} — поправочный коэффициент для 0,1 н. раствора NaOH ;

0,049 — количество H_2SO_4 , соответствующее 1 *мл* 0,1 н. раствора, *г*;

g — навеска купоросного масла, *г*.

ЛИТЕРАТУРА

Аналитический контроль производства в азотной промышленности. Контроль в цехе слабой азотной кислоты, вып. 8; Контроль в цехе концентрированной азотной кислоты, вып. 11; Контроль в цехе производства концентрированной азотной кислоты методом прямого синтеза, ч. 1, 2, вып. 12, Госхимиздат, 1959.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ И ОХРАНА ТРУДА

В производстве азотной кислоты применяются аммиак, окислы азота, серная кислота, сода, кислород и другие продукты как в чистом виде, так и в виде различных смесей. Многие из них обладают токсическими свойствами или образуют огнеопасные или взрывоопасные смеси. Например, в атмосфере газообразного кислорода возможно самовозгорание органических веществ или материалов. Жидкий аммиак, азотная и серная кислоты оказывают сильное обжигающее действие, особенно при попадании на слизистые оболочки глаз.

В табл. 59 приведены основные физико-химические и токсические свойства веществ, используемых в производстве азотной кислоты. Ниже рассматриваются наиболее взрывоопасные участки.

Отделение конверсии аммиака. При увеличении концентрации аммиака в смеси его с воздухом в зоне катализатора могут происходить взрывы, оказывающие разрушающее действие на аппаратуру. При перегреве котла-утилизатора, недостатке воды или чрезмерном повышении в нем давления аппарат может разорваться.

В улитках и на лопатках нитрозных вентиляторов, устанавливаемых перед абсорбционными (поглотительными) башнями, иногда наблюдается отложение аммонийных солей азотной и азотистой кислоты. Образование и накопление этих солей происходит при затяжном пуске конвертора, когда возможен проскок аммиака через катализатор, последующее его взаимодействие с окислами азота и получение аммонийных солей. Соприкосновение вращающихся частей ротора с отложениями солей на статоре вентилятора может привести к взрыву.

При обработке жидких окислов азота кислородом в автоклаве в случае попадания в него масла из редуктора мешалки либо в результате неаккуратно сделанного ремонта аппарата может произойти взрыв. Кроме того, при случайном попадании в жидкие окислы азота масла (или дихлорэтана, применяемого иногда для обезжиривания деталей) может образоваться смесь, способная взрываться при трении.

Таблица 59. Основные свойства веществ, используемых в производстве азотной кислоты

Показатели	NO	NO ₂	HNO ₃	H ₂ SO ₄	NH ₃
Физические свойства при 0°С и 760 мм рт. ст.	Бесцветный газ	Красно-бурый газ с резким запахом	Бесцветная жидкость	Маслянистая жидкость	Бесцветный горючий газ с резким запахом
Молекулярный вес	30,01	46,01	63,02	98,09	17,03
Относительная плотность по воде или воздуху	1,037	1,49	1,5	1,84	0,597
Температура, °С					
плавления	-163,7	-11,0	-41,0	10,45	-78,0
кипения	-151,8	21,3	86,0	336,5	-33,4
Токсические свойства	Вызывает общую слабость, головокружение, тошноту			Раздражает слизистые оболочки верхних дыхательных путей. При попадании на кожу вызывает тяжелые ожоги	Высокие концентрации вызывают острое раздражение слизистых оболочек, слезотечение, удушье
			При попадании на кожу вызывает тяжелые ожоги		
Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочих помещений, мг/м ³	5	5	5	2	20
	(в пересчете на N ₂ O ₅)				
Пределы взрываемости с воздухом, %	Не взрывается				15,5—27,0
Марка применяемого противогаса . . .	В	В	В	В	КД

Самовозгорание может произойти при соприкосновении древесной стружки, опилок, соломы, кусков древесины или тряпок с азотной кислотой или меланжем. Промасленные и даже сухие хлопчатобумажные материалы могут возгораться при контакте с газообразным кислородом или воздухом, обогащенным кислородом.

Таким образом, производство азотной кислоты связано с возможностью возникновения пожаров и взрывов, а также травматизма обслуживающего персонала. Однако при строгом соблюдении технологического режима, инструкций по технике безопасности и при высокой культуре производства создаются безопасные условия труда.

1. ОСНОВНЫЕ УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА

В производстве азотной кислоты должны выполняться следующие основные правила техники безопасности.

1. Малейший пропуск газа или жидкости из аппарата или коммуникаций должен быть немедленно устранен. При этом следует отключить аппарат, освободить его от содержимого, промыть водой или продуть паром либо газообразным азотом и, наконец, воздухом. Только после такой подготовки можно приступить к ремонту аппарата, получив предварительно письменное разрешение (в соответствии с инструкцией) начальника цеха, начальника смены и других ответственных лиц. Кроме того, на период ремонта вывешиваются соответствующие объявления, запрещающие во избежание аварии включать насосы и другое оборудование.

2. На паровых котлах, танках с жидким аммиаком, кислородных ресиверах и на нагнетательных линиях от насосов должны быть установлены систематически проверяемые предохранительные клапаны. Не разрешается перегрузка клапанов или ограничение их действия.

3. На всех перечисленных выше аппаратах и линиях от компрессоров должны быть установлены манометры с нанесенной на шкалу контрольной чертой красного цвета. Повышение давления сверх отмеченного красной чертой не допускается.

4. Щиты управления и штурвалы вентилей и задвижек необходимо располагать в местах, не загроможденных аппаратурой и коммуникациями, или устанавливать их на высоте, удобной для обслуживания.

5. Проходы между аппаратами, лестничные клетки, двери и места с аварийными запасными выходами не разрешается загромождать оборудованием или коммуникациями.

6. Каждый аппаратчик должен работать в спецодежде, изготовляемой обычно из грубошерстного шинельного сукна, и иметь при себе противогаз соответствующей марки (см. табл. 59). Аппаратчик должен быть обеспечен резиновыми перчатками и защитными очками.

7. Пуск агрегата разрешается лишь при полной исправности установленных автоматических приборов.

8. В случае аварийного прекращения подачи электроэнергии, воды или сырья работа агрегата, отделения или цеха должна прекратиться. Последующий пуск агрегатов, потребляющих ток высокого напряжения, производится дежурным электриком. При пользовании лампочками переносного освещения к ним следует подводить ток напряжением не выше 12 в.

9. Все движущиеся части машин и строительные проемы нужно обязательно ограждать. Подъемные краны и другие механизмы следует содержать в исправности и проверять перед использованием. Обтирочный материал должен храниться только в специаль-

ных металлических ящиках. В цехе должны быть развешены сухие огнетушители и поставлены ящики с песком, установлены ваны и души, а также аптечки для оказания первой помощи.

Аппаратчики допускаются к работе только после сдачи техминимума по технике безопасности.

2. ПРОТИВОПОЖАРНЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ

При возникновении пожара в действующем цехе обслуживающий персонал обязан немедленно принять меры к ликвидации пожара. Одновременно следует вызывать заводскую пожарную команду. Для облегчения работ по ликвидации возникшего пожара необходимо обеспечить свободный доступ к пожарному инвентарю, которым пользуются работники цеха до приезда пожарной команды. Поэтому не разрешается загромождать посторонними предметами проходы между аппаратами, подходы к лестницам и дверям.

Подъезд к производственному зданию всегда должен быть свободен. Поэтому ремонт подземных коммуникаций, связанный с раскопками и, следовательно, с нарушением целостности подъездных дорог, проводится в самые сжатые сроки только с разрешения пожарной охраны.

Сварочные работы, необходимые при ремонте аппаратуры или коммуникации, проводят в помещении цеха с ведома и в присутствии работников пожарной охраны, которые в случае необходимости могут предпринять срочные меры для ликвидации очага пожара.

Отработанное масло рекомендуется хранить в специальном изолированном помещении, использованные обтирочные материалы — в металлических ящиках, установленных в стороне от рабочих мест. Для тушения пожара, возникшего в результате возгорания электрических установок, находящихся под напряжением, а также сильно разогретых машин и аппаратов, нужно пользоваться азотом из баллонов.

Для ликвидации пожара, вызванного горящим газом, выходящим из аппарата или коммуникаций в помещение, также применяют азот: при малом очаге горения можно пользоваться баллоном с азотом; в цехах с вероятностью возгорания больших количеств газа предусматривается специальная противопожарная линия, в которую подается азот с центрального пункта.

В тех случаях, когда для тушения пожара нельзя использовать воду, применяют ручные пенные огнетушители. При возгорании небольшого количества пролитой жидкости очаг горения следует засыпать сухим песком. Небольшие участки пожара могут быть ликвидированы также путем набрасывания тяжелых тканей, одеял, асбестового полотна.

3. МЕРЫ ОКАЗАНИЯ ПЕРВОЙ ПОМОЩИ

При ожогах азотной кислотой необходимо сразу же обмыть пораженное место большим количеством воды, затем 2%-ным раствором NaHCO_3 , смазать вазелином или специальной мазью от ожогов и перевязать.

При попадании под струю кислоты надо быстро сбросить верхнюю смоченную кислотой одежду и принять душ или ванну, которые обычно размещаются в цехах вблизи от рабочих мест. В тяжелых случаях поражения следует снимать одежду под душем или в ванне с помощью других людей.

При попадании на кожу концентрированной серной кислоты необходимо осторожно снять кислоту ватным тампоном, затем промыть обожженное место большим количеством воды, 2%-ным раствором соды и, смазав вазелином, наложить повязку. В случае вдыхания газообразных окислов азота или паров азотной кислоты пострадавшего нужно прежде всего вывести на свежий воздух, напоить молоком, а в случае необходимости применить кислород.

При поражении дыхательных путей аммиаком рекомендуется выйти на свежий воздух и выпить разбавленный раствор винной или лимонной кислоты с сахаром.

При термических ожогах с пострадавшего следует осторожно снять обгоревшую одежду, не касаясь обожженных мест. На ожог нужно наложить компресс из 1%-ного раствора марганцовокислого калия (компресс без бумаги). Не следует смазывать такие ожоги маслом или вазелином.

ЛИТЕРАТУРА

- Лазарев Н. В., Вредные вещества в промышленности, ч. I и II, Госхимиздат, 1963.
- Правила и нормы техники безопасности для проектирования, строительства и эксплуатации производства разбавленной азотной кислоты, концентрированной азотной кислоты и купоросного масла, Госхимиздат, 1960.
- Соловьев Н. В., Ермилов П. И., Стрельчук Н. А., Основы техники безопасности и противопожарной техники в химической промышленности, Госхимиздат, 1966.

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АППАРАТУРЫ, ПРИМЕНЯЕМОЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

В схеме производства азотной кислоты аппараты работают в условиях воздействия сильно агрессивных сред, а иногда при высоких температуре и давлении. В производстве разбавленной и концентрированной азотной кислоты применяются такие вещества, как аммиак, кислород, нитрозные газы, азотная кислота, окислы азота, серная кислота, смеси серной и азотной кислот и растворы щелочей и солей. Поэтому при изготовлении аппаратуры и коммуникаций используются самые разнообразные материалы.

Сравнительная оценка коррозионной стойкости металлов производится по следующей шкале (ГОСТ 13819—68):

Группа стойкости металлов	Скорость коррозии, мм/год	Балл
I. Совершенно стойкие	Менее 0,001	1
II. Весьма стойкие	Свыше 0,001 до 0,005	2
	» 0,005 до 0,01	3
III. Стойкие	» 0,01 до 0,05	4
	» 0,05 до 0,1	5
IV. Пониженно стойкие	» 0,1 до 0,5	6
	» 0,5 до 1,0	7
V. Малостойкие	» 1,0 до 5,0	8
	» 5,0 до 10,0	9
VI. Нестойкие	Более 10,0	10

1. УГЛЕРОДИСТЫЕ СТАЛИ И ЧУГУНЫ

Содержание углерода в углеродистой стали (ГОСТ 1050—60) колеблется от 0,17 до 0,9%, плотность стали 7,8 г/см³, температура плавления в пределах 1350—1500° С. Содержание углерода в чугунах в пределах 2,5—5%, температура их плавления 1100—1200° С.

Углеродистая сталь нестойка к действию разбавленной азотной кислоты вплоть до концентрации 40—50% HNO₃. Поэтому из нее изготавливают аппаратуру, коммуникации и арматуру для таких продуктов, как вода, конденсат, пар, раствор соды и др.

С повышением содержания азотной кислоты более 40,5% ее коррозионная активность по отношению к углеродистой стали снижается. Поэтому для хранения меланжа применяют исключительно

стальные аппараты. Ниже приведены данные о коррозионном действии азотной кислоты и меланжа различной концентрации:

	Потери, г/(м ² ·ч) в жидкой фазе	г/(м ² ·ч) над жидкой фазой
Азотная кислота, 99%-ная	0,51	0,17
Меланж (91 % HNO ₃ , 7,4 % H ₂ SO ₄)	0,15	0,21
То же + 10 % воды	0,11	0,25
То же + 30 % воды	0,45	0,40
То же + 50 % воды	0,99	1,12

Водные растворы серной кислоты, содержащие свыше 69% H₂SO₄, слабо действуют на углеродистые стали:

Концентрация H ₂ SO ₄ , %	при 20°C	Потери, г/(м ² ·ч) при 40°C	при 60°C
1,0	8,8	54,3	144,3
21,5	55,4	263,8	1116,7
41,5	155,4	568,2	838,4
69,0	3,8	6,1	10,7
98,0	1,5	4,3	17,1

В цехах концентрирования серной кислоты широко применяются центробежные насосы, хранилища для 92%-ной серной кислоты и меланжа, изготовленные из углеродистой стали и чугуна. Жидкие окислы азота можно хранить в стальных кислородных баллонах или в обычных железнодорожных цистернах, предназначенных для перевозки жидкого аммиака. Однако аппаратуру для производства жидкой четырехокси азота, в которую может проникнуть вода, следует выполнять из алюминия или специальных сортов стали.

Из чугуна делают трубы, вентили, центробежные насосы, станины под оборудование, арматуру для малых давлений и отдельные детали аппаратуры.

2. НЕРЖАВЕЮЩИЕ И ЖАРОСТОЙКИЕ СТАЛИ

Специальные стали получили в азотной промышленности исключительно широкое применение. Из них изготавливается вся аппаратура азотнокислотных установок, работающих как при повышенном, так и при атмосферном давлении.

Высоколегированные коррозионностойкие стали и сплавы можно разделить на три группы (ГОСТ 5632—61 и ГОСТ 5582—61).

I группа — коррозионностойкие (нержавеющие) стали, к которым относятся стали, обладающие стойкостью против электрохимической коррозии (атмосферной, почвенной, щелочной, кислотной, солевой, морской и др.):

II группа — жаростойкие (окалиностойкие) стали и сплавы, к которым относятся стали и сплавы, обладающие стойкостью против химических разрушений поверхности в газовых средах при

температурах выше 550° С и работающие в ненагруженном состоянии или слабонагруженными.

III группа — жаропрочные, к которым относятся стали и сплавы, работающие в нагруженном состоянии при высоких температурах в течение определенного времени и обладающие при этом достаточной жаростойкостью.

Аппаратура производства азотной кислоты выполняется главным образом из стали следующих марок:

Состав, %	Марки			
	хромистая X17	хромоникеле- вая X18H9	хромоникеле- вогитановая X18H9T	хромонике- левый сплав X23H18
C, не более	0,12	0,12	0,12	0,20
Si, не более	0,8	0,8	0,8	1,0
Mn, не более	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	—	—	[(C—0,02) 5—0,7]	—
S, не более	0,025	0,02	0,02	0,02
P, не более	0,035	0,035	0,035	0,035

Сталь марки X17 ферритного класса, остальные аустенитного.

Физические и механические свойства нержавеющей кислото-стойких сталей приведены ниже:

Марка	Предел прочности, кгс/мм ² , не менее	Относительное удлинение, %, не менее	Твердость по Бринеллю, кгс/мм ²
X17	40	20	150—170
X18H9	55	35	140—175
X18H9T	52	35	140—170
X23H18	55	35	170—180

Температура плавления хромоникелевой стали марки X18H9 равна 1400° С, ее теплоемкость 0,12 кал/(г·град), теплопроводность 0,039 кал/(см·сек·град).

При введении в сталь до 10% хрома металл приобретает стойкость к атмосферной коррозии (нержавеющая сталь), увеличение содержания хрома до 15% придает стали устойчивость к действию азотной кислоты. Однако стойкость металла к коррозионному действию среды сильно зависит также от условий термической обработки. Для стали, содержащей 17% хрома (сталь X17), оптимальная температура термической обработки составляет 760—780° С. Повышение температуры обработки до 1000° С снижает коррозионную стойкость стали, и она становится непригодной для изготовления аппаратуры, содержащей кипящую 50—60%-ную азотную

кислоту. При изготовлении из такой стали аппаратуры методом электросварки металл должен быть обработан при $760\text{--}780^\circ\text{C}$. Тогда сварной шов и прилегающая к нему кромка приобретают устойчивость к коррозии.

Некоторые крупногабаритные аппараты не могут подвергаться отжигу, их изготавливают на заклепках, выполненных из стали X17. Перед употреблением заклепки выдерживают в течение 30 мин в электрических печах при $740\text{--}780^\circ\text{C}$ и быстро расклепывают в горячем состоянии. Клепка не должна заканчиваться при низкой температуре. Нагревание заклепок более одного раза недопустимо.

Добавление никеля к сплаву железа и хрома придает стали большую пластичность, такую сталь удобнее применять для изготовления аппаратуры. Хромоникелевые стали относятся к немагнитным сталям и имеют аустенитную структуру.

Аппаратура, изготавливаемая методом сварки из стали марки X18H9, а также из стали марки X17, подвергается термической обработке при $1050\text{--}1150^\circ\text{C}$ с последующим быстрым охлаждением ее водой.

В состав нержавеющей сталей в качестве присадки вводят также титан, количество которого примерно в 5 раз превышает количество углерода, содержащегося в плаве. Титан, введенный в состав стали, взаимодействует с углеродом с образованием карбидов, поэтому хром, повышающий химическую стойкость стали, не расходуется на образование карбидов. Из стали, содержащей титан, можно изготавливать аппаратуру путем электросварки без последующей термообработки, благодаря чему стали марки X18H9T получили более широкое распространение по сравнению со сталями, не содержащими титана.

Однако следует отметить, что введение титана в нержавеющую сталь типа X18H9T, хотя и предотвращает интеркристаллитную коррозию металла, но несколько снижает общую химическую стойкость стали, особенно к действию горячей концентрированной азотной кислоты. Поэтому, если условия изготовления химической аппаратуры позволяют подвергать сварные детали дополнительной термической обработке, предпочитают использовать сталь, не содержащую титан.

Для изготовления некоторых деталей аппаратуры, работающих при высоких температурах (внутренние детали конвертора и котла), применяются стали типа X23H18. Сталь этой марки обладает пониженной теплопроводностью и высоким коэффициентом расширения. Чтобы предотвратить разрушение деталей из такого сплава, их изготавливают тонкостенными и в процессе эксплуатации стремятся избегать резких температурных колебаний.

Вследствие высокого содержания никеля хромоникелевые сплавы обладают пониженной коррозионной стойкостью при высоких температурах в среде серосодержащих газов. В окислительной газовой среде эти сплавы отличаются высоким сопротивлением коррозии.

Титан используют не только в качестве добавки к хромоникелевому сплаву, но из него изготавливают аппаратуру, устойчивую против действия азотной и уксусной кислот и других веществ. Однако титан при длительном контакте с дымящей азотной кислотой, содержащей до 1,3% воды и 20% и выше растворенных окислов азота, обладает способностью взрываться даже при комнатной температуре.

3. ЖЕЛЕЗОКРЕМНИСТЫЕ СПЛАВЫ

Сплав железа и кремния с небольшим количеством марганца, фосфора, серы или других добавок называют ферросилицием. В химической промышленности нашли применение сплавы, содержащие 10—15% кремния. Состав этих высококремнистых сплавов (ГОСТ 5163—49) приведен ниже (в %):

	Марка Си15	Марка Си10
Si	13,1 (и более)	9—13
Mn, не более . .	3,0	3,0
P, не более . . .	0,2	0,2
S, не более . . .	0,04	0,04

Ферросилиций устойчив к действию азотной и серной кислот и их смесей любой концентрации при различной температуре вплоть до температуры кипения кислоты. Благодаря этому он незаменим при изготовлении дистилляционных колонн, конденсаторов и испарителей, применяемых в процессе концентрирования HNO_3 в присутствии серной кислоты.

Из ферросилиция выполняют также центробежные насосы, вентили и краны, применяемые в условиях воздействия самых разнообразных химических реагентов.

К недостаткам ферросилиция относятся высокая твердость, затрудняющая обработку изделий, и повышенная хрупкость, поэтому при эксплуатации ферросилицидных аппаратов необходимо избегать резких температурных колебаний.

Ферросилицидные детали изготавливаются главным образом методом литья, причем отливка крупных деталей сложного профиля затруднительна. Аппаратура из ферросилиция тяжела, ее сборка выполняется только на фланцах, так как этот материал нельзя сваривать. При правильной эксплуатации и аккуратном обращении ферросилицидная аппаратура достаточно долговечна.

4. АЛЮМИНИЙ

Алюминий представляет собой металл белого цвета со следующими свойствами:

Плотность, г/см^3	2,5—2,7
Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	660
Коэффициент теплопроводности, $\text{кал/(\text{см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град})}$	0,5
Удельная теплоемкость, $\text{кал/(\text{г} \cdot \text{град})}$	0,21

На воздухе алюминий быстро окисляется кислородом и покрывается прочной пленкой окиси алюминия, хорошо защищающей

металл от дальнейшей коррозии. Аналогичное действие на алюминий оказывает азотная кислота. В связи с этим металл нашел широкое применение для изготовления аппаратуры в производстве концентрированной азотной кислоты.

Ниже приведены наиболее распространенные марки технического алюминия (ГОСТ 11069—64):

Марки	Al, %, не менее	Примеси, %, не более					
		Fe	Si	Cu	Zn	Ti	всего
A85	99,85	0,08	0,06	0,01	0,02	0,01	0,15
A8	99,8	0,12	0,10	0,01	0,04	0,02	0,20
A7	99,7	0,16	0,16	0,01	0,05	0,02	0,30
A6	99,6	0,25	0,20	0,01	0,06	0,03	0,40
A5	99,5	0,30	0,30	0,02	0,06	0,03	0,50
A0	99,0	0,50	0,50	0,02	0,08	0,03	1,00

Устойчивость алюминия к действию азотной кислоты характеризуется следующими данными:

Концентрация HNO ₃ , %	Потери, г/(м ² ·ч)					
	A7	A6	A7	A6	A7	A6
	При 25°C		При 40°C		При 75°C	
3,0	0,52	0,51	0,68	1,46	—	—
22,8	0,81	1,31	2,37	3,33	—	—
44,3	0,89	1,17	2,55	—	20,2	30,40
50,2	0,72	1,05	2,46	2,70	23,9	23,30
74,3	0,17	0,78	0,44	0,72	5,95	7,20
94,5	0,02	0,02	0,12	—	0,90	1,27

Из таблицы видно, что с повышением чистоты алюминия он становится более устойчивым в среде азотной кислоты, причем его устойчивость возрастает с увеличением концентрации кислоты. Поэтому из алюминия марок A7 и A6 изготавливают доокислители нитрозных газов, поглотительные колонны, холодильники, мешалки для сырой смеси. Внутренние реакционные стаканы и насадку автоклавов, а также отбеливающие колонны, работающие при повышенных температурах, делают из алюминия марок A95 и A97.

Алюминий неустойчив в растворах аммиака, щелочей и серной кислоты. Алюминий хорошо сваривается, но при этом необходимо соблюдать специальные требования в отношении метода сварки и обмазки электродов.

5. ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Ниже в таблице показана стойкость рассмотренных ранее сталей и сплавов в различных средах:

Металл	Среда и температурные условия	Коррозионная стойкость
Сталь углеродистая	Растворы аммиака до температуры кипения	Устойчива
	Газообразный аммиак при 500° С	Неустойчива
	Окислы азота сухой газ при 20° С	Удовлетворительная устойчивость
	влажный газ	Неустойчива
	Серная 80 %-ная кислота до 50° С	Устойчива
Сталь хромоникелевая	Растворы $\text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2$ (в присутствии Na_2CO_3)	»
	Кислород при температуре окружающей среды	Удовлетворительная устойчивость
	Растворы соды любой концентрации и температуры	То же
	Растворы аммиака при любой температуре	Устойчива
	Азотная кислота при 70° С 70—90 %-ная HNO_3	Удовлетворительная устойчивость
Сталь хромистая	95 %-ная HNO_3	Неустойчива
	Серная кислота любой концентрации при повышенной температуре	Неустойчива
	Растворы $\text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2$ любой концентрации	Устойчива
	Кислород при температуре окружающей среды	»
	Сухие и влажные окислы азота	»
Ферросилид	Азотная кислота (до 40% HNO_3) при кипении	»
	Серная кислота любой концентрации при нагревании	Неустойчива
	Азотная кислота любой концентрации до температуры кипения	Устойчив
Алюминий	Аммиак жидкий и газообразный, влажные пары, растворы (до 1% NH_3) при температуре выше 100° С	»
	Окислы азота сухой газ при 20° С	»
	влажный газ	Неустойчив
	Азотная кислота не выше 80—90% HNO_3 до 60° С	»
	свыше 90% HNO_3 до температуры кипения	Удовлетворительная устойчивость
	Растворы $\text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2$ любой концентрации и температуры	Неустойчив

Металл	Среда и температурные условия	Коррозионная стойкость
Никель	Растворы аммиака разбавленные концентрированные Окислы азота при 200° С Азотная кислота (растворы)	Устойчив Неустойчив » »
Медь	Аммиак (в различных условиях)	Неустойчива
Бронза, латунь	Кислород при температуре окружающей среды	Удовлетворительная устойчивость
Свинец	Серная кислота 23—90 %-ная H_2SO_4 до 20° С 80 %-ная H_2SO_4 (1 % N_2O_3) до 100° С	Устойчив »

6. ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ

Благодаря хорошим антикоррозионным свойствам пластмассы нашли широкое применение в химической промышленности в качестве прокладочных материалов во фланцевых соединениях коммуникаций, для защиты от коррозии внутренних поверхностей простой геометрической формы, для изготовления трубопроводов, а также вентиляторов и газодувок с небольшим напором. Рассмотрим наиболее важные из этих материалов.

Фторопласты. Фторопластами называют полимеры производных этилена, в молекуле которого все атомы водорода замещены атомами галоидов. Полимер состава $(CF_2=CF_2)_n$, называемый фторопласт-4, представляет собой материал белого или серого цвета, плотность его 2,1—2,3 г/см³. При температуре, близкой к 327° С, фторопласт-4 становится мягким, но не изменяет первоначальной формы. При увеличении температуры до 400° С он разлагается с выделением фторсодержащих газов, при понижении температуры полимер сохраняет пластичность и не крошится. При обычной температуре он выдерживает давление до 30 кгс/см².

Поскольку углерод в макромолекуле такого полимера соединен с атомами фтора, полимер представляет собой инертное вещество, не способное вступать в реакции замещения и потому чрезвычайно устойчивое к коррозионному действию таких сильно агрессивных сред, как кипящая азотная кислота любой концентрации, смесь азотной кислоты и окислов азота, кипящие растворы щелочей и др. Фторопласт-4 сохраняет коррозионную стойкость при температурах до 250° С.

Фторопласт-3 соответствует формуле $(CF_2=CFCl)_n$, его плотность $2,14 \text{ г/см}^3$. Этот полимер более прочен, чем фторопласт-4, но уступает ему по химической устойчивости и теплостойкости. Фторопласт-3 при нагревании размягчается с изменением формы, а при 210°C плавится. Материал выпускается в виде труб; листов, лент, стержней. Трубы из фторопласта-3 диаметром $30 \times 33 \text{ мм}$ выдерживают давление до 15 ат . Они соединяются на фланцах, так как этот полимер плохо склеивается. Фторопласт-3 применяется преимущественно для изготовления уплотнительных деталей.

Винипласт. Винипластом называют пластическую массу, получаемую путем термической пластификации полихлорвинила. Материал не горит, но обугливается, при $150\text{—}200^\circ\text{C}$ разлагается. Плотность винипласта $1,35\text{—}1,4 \text{ г/см}^3$. Предел его прочности при растяжении составляет $400\text{—}500 \text{ кгс/см}^2$, относительное удлинение при разрыве $10\text{—}20\%$, коэффициент теплопроводности $0,00038 \text{ ккал/(м} \cdot \text{ч} \cdot \text{град)}$. Винипласт устойчив к действию кислот при сравнительно низких температурах:

Кислоты	$t, ^\circ\text{C}$, не выше
Серная кислота	
92%-ная	20
40%-ная	60
Азотная кислота, 50%-ная . .	50

Он устойчив также в водных растворах аммиака и нейтральных солей при обычной температуре.

Фаолит. Этот материал представляет собой пластмассу на основе феноло-формальдегидной смолы, содержащей кислотостойкие наполнители — асбест, графит, песок. Плотность фаолита $1,8 \text{ г/см}^3$, предел прочности при растяжении $175\text{—}200 \text{ кгс/см}^2$, коэффициент теплопроводности $0,27\text{—}0,42 \text{ ккал/(м} \cdot \text{ч} \cdot \text{град)}$.

Материал нестойк в среде азотной кислоты, устойчивость его в растворах серной кислоты характеризуется следующими данными:

Концентрация H_2SO_4 , %	Температура, $^\circ\text{C}$	Коррозионная стойкость
40	40	Устойчив
50	100	Неустойчив
80	160	Малоустойчив
95	30	Устойчив

7. ПРОКЛАДОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

К прокладочным материалам относятся асбест в виде шнура или полотна, некоторые полимерные материалы и др., эксплуатационные свойства которых приведены ниже:

Материал	Среда	Температура эксплуатации, °C	Срок службы, месяцы
Асбест	Азотная кислота (до 60% HNO_3)	130	До 1
	Нитрозные газы	900	1-3
Асбестовый шнур, пропитанный горным воском	Азотная кислота до 60% HNO_3	35-40	6-12
Асбестовое полотно, покрытое пленкой фторопласта	до 98% HNO_3	130	До 2
Паронит	Азотная кислота до 60% HNO_3	30-35	6-12
	то же	130	До 1
	до 98% HNO_3	80	До 1
	то же	130	До 1
	Раствор N_2O_4 в концентрированной HNO_3	80	До 1
Винипласт	Нитрозные газы	300	2-3
	Азотная кислота (до 60% HNO_3)	30-55	Годы
Фторопласт-3	Нитрозные газы	До 60	3-6 лет
	Азотная кислота (до 98% HNO_3)	80	До 12
	Раствор N_2O_4 в концентрированной HNO_3	80	До 12

ЛИТЕРАТУРА

- Справочник по машиностроительным материалам, т. I сталь; т. II цветные металлы и их сплавы; т. III чугун, Машгиз, 1959; т. IV неметаллические материалы, Машгиз, 1960.
- Чегодаев Д. Д. и др., Фторопласты, Госхимиздат, 1960.
- Бакланов Н. А. и др., Химическое оборудование из винипласта, Госхимиздат, 1956.
- Егоров И. А., Применение феолита в химической промышленности, Госхимиздат, 1957.
- Клинов И. Я., Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы, Машгиз, 1960.
- Бабак А. А., Нержавеющие стали, свойства и химическая стойкость в различных агрессивных средах, вып. 8, Госхимиздат, 1956.

ПРИЛОЖЕНИЯ

А. ОКИСЬ АЗОТА NO

I. Растворимость NO в воде (по Винклеру)

Температура, °C	Раствори- мость, объем/объем	Температура, °C	Раствори- мость, объем/объем	Температура, °C	Раствори- мость, объем/объем
0	0,07381	25	0,04323	70	0,02810
5	0,06461	30	0,04004	80	0,02700
10	0,05709	40	0,03507	90	0,02648
15	0,05147	50	0,03152	100	0,02624
20	0,04706	60	0,02954		

II. Растворимость NO в H₂SO₄ при 0° C и 760 мм рт. ст.

Концен- трация H ₂ SO ₄ , вес. %	Растворимость NO, см ³ /100 г H ₂ SO ₄	Концен- трация H ₂ SO ₄ , вес. %	Растворимость NO, см ³ /100 г H ₂ SO ₄	Концен- трация H ₂ SO ₄ , вес. %	Растворимость NO, см ³ /100 г H ₂ SO ₄
0,0	7,38	58,7	2,20	90,0	2,2
8,8	5,30	66,5	1,90	90,4	2,3
18,2	5,10	70,8	1,90	91,9	2,3
28,0	4,40	76,6	1,8	92,4	2,5
38,6	3,70	78,0	1,9	95,0	3,8
48,0	2,80	88,3	2,0	95,9	4,1
52,6	2,30	89,1	2,0		

III. Коэффициент теплопроводности NO (по данным Эйкена и Винклера):

$t, ^\circ\text{C}$	...	...	...	...	...
	-71,4	0	+7,5	55	127
$\lambda, \text{ ккал}/(\text{м} \cdot \text{ч} \cdot \text{град})$	0,01496	0,01998	0,01655	0,01937	0,0284

Б. ДВУОКИСЬ АЗОТА

IV. Удельная теплоемкость газообразной NO₂ в идеальном состоянии *

[1 ккал/(кг · град) = 4,19 кДж/(кг · град)]

$t, ^\circ\text{C}$	$c_p,$ ккал/(кг · град)	$t, ^\circ\text{C}$	$c_p,$ ккал/(кг · град)	$t, ^\circ\text{C}$	$c_p,$ ккал/(кг · град)	$t, ^\circ\text{C}$	$c_p,$ ккал/(кг · град)
-173,16	0,1728	26,84	0,1932	326,84	0,2480	826,84	0,2775
-73,16	0,1787	51,84	0,1972	426,84	0,2512	926,84	0,2818
-23,16	0,1855	76,84	0,2018	526,84	0,2600	1026,84	0,2827
-1,84	0,1890	126,84	0,2100	626,84	0,2665	1126,84	0,2860
25,00	0,1930	226,84	0,2260	726,84	0,2727	1226,84	0,2880

* По данным E. Altshuller [J. Phys. Chem., 61, № 2, 251 (1957)].

V. Динамическая вязкость η газообразной NO_2 при атмосферном давлении *
(1 пз = 0,1 н · сек/м²)

$t, ^\circ\text{C}$	$\eta, \text{пз}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\eta, \text{пз}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\eta, \text{пз}$
-75	990	0	1360	50	1590
-50	1115	20	1455	75	1710
-25	1240	25	1480	100	1820

* По данным Голубева и Петрова [Труды ГИАП, вып. 1, Госхимиздат, 1953, стр. 7].

V. ЧЕТЫРЕХОКИСЬ АЗОТА

VI. Вязкость η жидкой N_2O_4 (в спз) при различных температурах и давлениях *
(1 спз = 0,001 н · сек/м²)

Температура, $^\circ\text{C}$	Давление, ат				Температура, $^\circ\text{C}$	Давление, ат			
	20	40	60	80		20	40	60	80
10	0,471	0,475	0,479	0,484	70	0,229	0,232	0,236	0,239
20	0,422	0,425	0,429	0,433	80	0,199	0,204	0,208	0,212
30	0,379	0,382	0,385	0,388	90	0,170	0,177	0,183	0,189
40	0,336	0,338	0,341	0,343	100	—	0,154	0,161	0,168
50	0,296	0,299	0,302	0,305	110	—	0,125	0,133	0,141
60	0,261	0,264	0,267	0,270	120	—	0,097	0,107	0,116

* Richter G. N., Reamer H. II., Sage B. H., Ind. Eng. Chem., 45, № 9, 2117 (1953).

VII. Удельная теплоемкость жидкой N_2O_4 при различной температуре
[1 ккал/(кг · град) = 4,19 кдж/(кг · град)] *:

$t, ^\circ\text{C}$	—7,66	—3,19	+2,28	+8,09	13,76	18,18
$c_p, \text{ккал}/(\text{кг} \cdot \text{град})$	0,3555	0,358	0,359	0,362	0,364	0,366

* Giauque W., Kemp J., № 6, 40 (1938).

VIII. Поверхностное натяжение σ жидкой N_2O_4
на границе с паром
($10^{-3} \text{ дин} = 1 \text{ н} \cdot \text{м}$) *.

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{дин}/\text{см}$
1,6	29,52
19,8	26,59

* Landolt, т. 1, gon. 1931

IX. Теплопроводность газа $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$

[1 ккал/(м·ч·град)=1,163 вт/(м·град)] *:

t, °C	$\frac{\lambda}{\text{ккал}/(\text{м}\cdot\text{ч}\cdot\text{град})}$	t, °C	$\frac{\lambda}{\text{ккал}/(\text{м}\cdot\text{ч}\cdot\text{град})}$
18	0,0242	84	0,0264
33	0,0323	120	0,00753
55	0,032	131	0,00653
65	0,0372		

* Butler J. N., Brokaw R. S., J. Chem. Phys., № 4, 1636 (1956).

Г. АЗОТНАЯ КИСЛОТА HNO_3

X. Плотность водных растворов азотной кислоты при различной температуре

Концентрация HNO_3 , %	Плотность (в кг/м³) при				
	5° C	10° C	15° C	20° C	30° C
1	1005,7	1005,4	1004,7	1003,7	—
5	1029,0	1028,2	1027,0	1025,6	—
10	1059,4	1057,8	1056,1	1054,3	—
15	1090,9	1088,7	1086,5	1084,2	—
20	1123,4	1120,6	1117,8	1115,0	—
25	1156,9	1153,6	1150,3	1146,9	—
30	1191,7	1187,6	1183,8	1180,0	—
35	1227,5	1222,7	1218,3	1214,0	—
40	1261,3	1256,0	1251,1	1246,3	—
45	1294,7	1289,0	1283,6	1278,3	—
50	1327,7	1321,5	1315,7	1310,0	—
60	1386,8	1380,1	1373,4	1366,7	—
65	1412,8	1405,5	1398,4	1391,3	—
70	1436,2	1428,5	1421,0	1413,4	—
75	1457,3	1449,4	1441,5	1433,7	1418,0
80	1476,4	1468,3	1460,1	1452,1	1435,7
85	1493,6	1485,2	1476,9	1468,6	1451,8
90	1508,5	1499,7	1491,1	1482,6	1465,6
91	1511,2	1502,3	1493,6	1485,1	1468,0
92	1513,7	1504,8	1496,0	1487,4	1470,3
93	1515,6	1506,7	1497,9	1489,2	1472,1
94	1517,7	1508,8	1499,9	1491,2	1474,1
95	1519,8	1510,9	1501,9	1493,2	1476,1
96	1521,0	1512,4	1504,0	1495,3	1478,1
97	1522,4	1513,9	1506,2	1497,5	1480,3
98	1526,0	1517,6	1509,4	1500,9	1483,7
99	1531,0	1522,7	1514,0	1505,5	1488,7
100	1537,8	1529,3	1521,1	1512,6	1494,8

Концентрация HNO_3 , %	Плотность (в кг/м³) при				
	30° C	40° C	60° C	80° C	100° C
1	1000,9	997,3	988,2	976,7	963,2
5	1022,2	1018,2	1008,4	996,5	982,9
10	1050,3	1045,5	1034,7	1022,1	1008,3

Концентрация HNO ₃ , %	Плотность (в кг/м ³) при				
	30° С	40° С	60° С	80° С	100° С
15	1079,4	1073,9	1061,9	1048,5	1034,1
20	1109,4	1103,1	1089,9	1075,4	1059,8
25	1140,6	1133,2	1118,5	1102,7	1085,7
30	1172,7	1164,5	1148,2	1130,7	1112,2
35	1205,5	1196,6	1178,4	1159,1	1139,0
40	1237,0	1227,0	1206,9	1185,8	1163,8
45	1268,0	1257,0	1235,0	1211,9	1187,9
50	1298,7	1286,7	1262,8	1237,7	1211,8
55	1327,0	1314,1	1288,3	1261,5	1233,9
60	1353,3	1339,8	1312,4	1283,9	1254,7
65	1377,0	1363,0	—	—	—

XI. Парциальные давления паров азотной кислоты p_{HNO_3} и воды $p_{\text{H}_2\text{O}}$ и общее давление паров P (в мм рт. ст.) над водными растворами азотной кислоты
(1 мм рт. ст. = 133,3 н/м²)

Температура, °С	Концентрация HNO ₃ , вес. %					
	20			25		
	p_{HNO_3}	$p_{\text{H}_2\text{O}}$	P	p_{HNO_3}	$p_{\text{H}_2\text{O}}$	P
0	—	4,1	4,1	—	3,8	3,8
5	—	5,7	5,7	—	5,4	5,4
10	—	8,0	8,0	—	7,6	7,6
15	—	10,9	10,9	—	10,3	10,3
20	—	15,2	15,2	—	14,2	14,2
25	—	20,6	20,6	—	19,2	19,2
30	—	27,6	27,6	—	25,7	25,7
35	—	36,5	36,5	0,04	33,8	33,8
40	—	47,5	47,5	0,06	44,0	44,1
45	0,05	62,0	62,0	0,09	57,5	57,6
50	0,07	80,0	80,0	0,13	75,0	75,0
55	0,09	100,0	100,0	0,18	94,0	94,0
60	0,13	128,0	128,0	0,28	121,0	121,0
65	0,19	162,0	162,0	0,40	151,0	151,0
70	0,27	200,0	200,0	0,54	187,0	188,0
75	0,38	250,0	250,0	0,77	234,0	235,0
80	0,53	307,0	308,0	1,05	287,0	288,0
85	0,74	379,0	380,0	1,44	352,0	353,0
90	1,01	458,0	459,0	1,95	426,0	428,0
95	1,37	555,0	556,0	2,62	517,0	520,0
100	1,87	675,0	677,0	3,50	628,0	632,0
105	2,50	800,0	803,0	4,65	745,0	750,0

Температура, °C	Концентрация HNO ₃ , вес. %					
	30			35		
	p_{HNO_3}	$p_{\text{H}_2\text{O}}$	P	p_{HNO_3}	$p_{\text{H}_2\text{O}}$	P
0	—	3,6	3,6	—	3,3	3,3
5	—	5,0	5,0	—	4,6	4,6
10	—	7,1	7,1	—	6,5	6,5
15	—	9,7	9,7	—	8,9	8,9
20	—	13,2	13,2	—	12,0	12,0
25	—	17,8	17,8	0,07	16,2	16,3
30	0,05	23,8	23,8	0,09	21,7	21,8
35	0,07	31,1	31,2	0,13	28,3	28,4
40	0,11	41,0	41,1	0,20	37,7	37,9
45	0,17	53,0	53,2	0,28	48,0	48,3
50	0,25	69,0	69,0	0,42	63,0	63,0
55	0,35	87,0	87,0	0,59	79,0	80,0
60	0,51	113,0	114,0	0,85	102,0	103,0
65	0,71	140	141	1,18	127	128
70	1,00	174	175	1,63	159	161
75	1,38	217	218	2,26	198	200
80	1,87	267	269	3,07	243	246
85	2,53	325	328	4,15	297	301
90	3,38	393	396	5,50	359	365
95	4,53	478	483	7,32	436	443
100	6,05	580	586	9,7	530	540
105	7,90	690	698	12,7	631	644
110	—	—	—	16,5	755	772
115	—	—	—	21,2	897	918

Температура, °C	Концентрация HNO ₃ , вес. %					
	40			45		
	p_{HNO_3}	$p_{\text{H}_2\text{O}}$	P	p_{HNO_3}	$p_{\text{H}_2\text{O}}$	P
0	—	3,0	3,0	—	2,6	2,6
5	—	4,2	4,2	0,05	3,6	3,6
10	—	5,8	5,8	0,07	5,0	5,1
15	0,07	8,0	8,0	0,10	6,9	7,0
20	0,09	10,8	10,9	0,15	9,4	9,5
25	0,12	14,6	14,7	0,23	12,7	13,0
30	0,17	19,5	19,7	0,33	16,9	17,2
35	0,25	25,5	25,7	0,48	22,3	22,8
40	0,36	33,6	34,0	0,68	29,3	30,0
45	0,52	43,2	43,7	0,96	38,0	39,0
50	0,75	56,0	56,8	1,35	49,5	50,8
55	1,04	71,0	72,0	1,83	62,5	64,0
60	1,48	90,0	92,0	2,54	80,0	83,0
65	2,05	114	116	3,47	100	103
70	2,80	143	146	4,65	126	131
75	3,80	178	182	6,20	158	164
80	5,10	218	223	8,15	195	203
85	6,83	268	275	10,7	240	251

Температура, °C	Концентрация HNO ₃ , вес. %					
	40			45		
	p_{HNO_3}	$p_{\text{H}_2\text{O}}$	P	p_{HNO_3}	$p_{\text{H}_2\text{O}}$	P
90	9,0	325	334	13,7	292	306
95	11,7	394	406	17,8	355	373
100	15,5	480	495	23,0	430	453
105	20,0	573	593	29,2	520	549
110	25,7	688	714	37,0	625	662
115	32,5	810	843	46,0	740	786

Температура, °C	Концентрация HNO ₃ , вес. %					
	50			55		
	p_{HNO_3}	$p_{\text{H}_2\text{O}}$	P	p_{HNO_3}	$p_{\text{H}_2\text{O}}$	P
0	0,095	1,97	2,06	0,13	1,8	1,9
5	0,14	2,8	3,0	0,18	2,5	2,7
10	0,22	3,95	4,2	0,27	3,5	3,8
15	0,33	5,5	5,8	0,39	4,9	5,2
20	0,49	7,5	8,0	0,55	6,7	7,2
25	0,52	10,7	11,2	0,66	9,1	9,8
30	0,56	14,4	15,0	0,93	12,2	13,1
35	0,80	19,0	19,8	1,30	16,1	17,4
40	1,13	25,0	26,1	1,82	21,3	23,1
45	1,57	32,5	34,0	2,50	28,0	30,5
50	2,18	42,5	45,0	3,41	36,3	39,7
55	2,95	54,0	57,0	4,54	46,0	51,0
60	4,05	70	74	6,15	60	66
65	5,46	88	93	8,13	76	84
70	7,25	110	117	10,7	95	106
75	9,6	138	148	13,9	120	134
80	12,5	170	182	18,0	148	166
85	16,3	211	227	23,0	182	205
90	20,9	258	279	29,4	223	252
95	26,8	315	342	37,3	272	309
100	34,2	383	417	47,0	331	378
105	43,0	463	506	58,5	400	459
110	54,5	560	615	73,0	485	558
115	67,0	665	732	90,0	575	665
120	84,0	785	869	110,0	685	795

Температура, °C	Концентрация HNO ₃ , вес. %					
	60			65		
	p_{HNO_3}	$p_{\text{H}_2\text{O}}$	P	p_{HNO_3}	$p_{\text{H}_2\text{O}}$	P
0	0,19	1,2	1,4	0,41	0,9	1,31
5	0,29	1,8	2,1	0,60	1,3	1,9
10	0,43	2,5	2,9	0,86	1,9	2,8

Температура, °C	Концентрация HNO ₃ , вес. %					
	60			65		
	p_{HNO_3}	$p_{\text{H}_2\text{O}}$	P	p_{HNO_3}	$p_{\text{H}_2\text{O}}$	P
15	0,62	3,6	4,2	1,21	2,8	4,0
20	0,84	5,0	5,8	1,68	3,9	5,6
25	1,21	7,7	8,9	2,32	6,4	8,7
30	1,66	10,3	12,0	3,17	8,8	12,0
35	2,28	13,6	15,9	4,26	11,6	15,9
40	3,10	18,1	21,2	5,70	15,5	21,2
45	4,20	23,7	28,0	7,55	20,0	27,6
50	5,68	31,0	37,0	10,0	26,0	36,0
55	7,45	39,0	46,0	12,8	33,0	46,0
60	9,90	51,0	61,0	16,8	43,0	60,0
65	13,0	64,0	77,0	21,7	54,5	76,0
70	16,8	81,0	98,0	27,5	68,0	96,0
75	21,8	102,0	124,0	35,0	86,0	121,0
80	27,5	126,0	154,0	43,5	106,0	150,0
85	34,8	156,0	191,0	54,5	131,0	186
90	43,7	192	236	67,5	160	228
95	55,0	233	288	83,5	195	279
100	69,5	285	354	103,0	238	341
105	84,5	345	430	124	288	412
110	103	417	520	152	345	497
115	126	495	620	181	410	591
120	156	590	746	218	490	708
125	187	700	887	260	580	840

Температура, °C	Концентрация HNO ₃ , вес. %					
	70			80		
	p_{HNO_3}	$p_{\text{H}_2\text{O}}$	P	p_{HNO_3}	$p_{\text{H}_2\text{O}}$	P
0	0,76	0,62	1,38	2,9	0,27	3,2
5	1,10	0,92	2,02	4,0	0,41	4,4
10	1,57	1,36	2,9	5,6	0,62	6,2
15	2,20	1,97	4,2	7,7	0,92	8,6
20	3,08	2,83	5,9	10,4	1,4	11,8
25	4,10	5,1	9,2	12,2	2,7	14,9
30	5,50	7,4	12,9	14,5	4,0	18,5
35	7,30	9,8	17,1	18,5	5,5	24,0
40	9,65	12,8	22,5	24,5	7,0	32,0
45	12,6	16,7	29,3	32,0	9,5	42,0
50	16,5	21,8	38,3	41,0	12,0	53,0
55	21,0	27,3	48,0	52,0	15,0	67,0
60	27,1	35,3	62	67	20	87
65	34,5	44,5	79	85	25	110
70	43,3	56,0	99	106	31	137
75	54,5	70,0	124	130	38	168
80	67,5	86	154	158	48	206

Температура, °C	Концентрация HNO ₃ , вес. %					
	70			80		
	p_{HNO_3}	$p_{\text{H}_2\text{O}}$	P	p_{HNO_3}	$p_{\text{H}_2\text{O}}$	P
85	83,0	107	190	192	60	252
90	103,0	130	233	230	73	303
95	125	158	283	278	89	367
100	152	192	344	330	108	438
105	183	231	414	392	129	521
110	221	270	491	465	155	620
115	262	330	592	545	185	730
120	312	393	705	640	219	859
125	372	469	841	—	—	—

Температура, °C	Концентрация HNO ₃ , вес. %				Температура, °C	Концентрация HNO ₃ , вес. %			
	90			100		90			100
	p_{HNO_3}	$p_{\text{H}_2\text{O}}$	P	p_{HNO_3}		p_{HNO_3}	$p_{\text{H}_2\text{O}}$	P	p_{HNO_3}
0	7,8	0,08	7,9	12,8	55	127	5	132	262
5	10,7	0,13	10,8	16,7	60	157	6,5	163	320
10	14,5	0,20	14,7	23,3	65	192	8	200	385
15	19,5	0,31	19,8	31,2	70	232	10	242	460
20	26,0	0,46	26,5	43,0	75	282	13	295	540
25	29,0	0,8	29,8	57	80	338	16	354	625
30	36,0	1,3	37,0	77	85	405	20	425	720
35	47,0	1,8	49,0	102	90	480	24	504	820
40	62,0	2,4	64	133	95	570	29	599	—
45	80	3	83	170	100	675	35	710	—
50	103	4	107	215	105	790	42	832	—

XII. Состав паров над водными растворами азотной кислоты при кипении под атмосферным давлением *

Температура кипения, °C	Концентрация HNO ₃ в жидкости		Концентрация HNO ₃ в парах		Температура кипения, °C	Концентрация HNO ₃ в жидкости		Концентрация HNO ₃ в парах	
	мол. %	вес. %	мол. %	вес. %		мол. %	вес. %	мол. %	вес. %
104,0	6,1	18,5	0,36	1,25	120,05	38,32	68,2	37,45	68,10
106,4	9,6	27,1	0,95	3,25	116,10	48,50	77,0	73,0	90,40
107,8	11,7	31,6	1,50	5,06	113,4	52,1	78,5	81,08	93,80
109,4	13,9	36,1	2,11	7,00	110,8	54,7	80,8	85,00	95,00
111,8	17,5	42,6	4,23	13,40	102,9	65,1	86,8	94,20	98,00
112,3	18,3	44,0	5,10	15,80	96,1	71,9	90,0	97,20	99,10
114,8	22,5	50,4	8,95	25,60	92,0	76,5	91,8	98,75	99,60
116,85	26,6	55,9	13,60	35,50	88,4	81,6	94,0	99,30	99,80
117,5	27,7	57,4	15,99	40,00	83,4	100	100	100	100
119,4	34,1	64,5	25,90	55,00					

* По данным S. Ellis and J. Thwaites.

ХІІІ Удельная теплоемкость водных растворов азотной кислоты [в ккал/(кг · град)]

[1 ккал/(кг · град) = 4,19 кдж/(кг · град)]

Концентрация HNO ₃ , %	Температура, °С				Концентрация HNO ₃ , %	Температура, °С			
	2	20	40	60		2	20	40	60
1	0,993	0,990	0,985	0,990	50	0,667	0,680	0,693	0,710
2	0,978	0,980	0,973	0,980	55	0,649	0,660	0,675	0,690
4	0,953	0,950	0,951	0,960	60	0,630	0,640	0,654	0,670
6	0,927	0,930	0,929	0,940	65	0,607	0,620	0,629	0,640
10	0,884	0,890	0,891	0,900	70	0,583	0,590	0,603	0,610
15	0,888	0,840	0,851	0,860	75	0,558	0,570	0,574	0,580
20	0,799	0,800	0,815	0,830	80	0,535	0,540	0,548	0,530
25	0,767	0,780	0,786	0,800	85	0,515	0,520	0,521	0,530
30	0,739	0,760	0,764	0,780	90	0,490	0,490	0,493	0,500
35	0,716	0,740	0,744	0,770	95	0,456	0,460	0,461	0,460
40	0,698	0,720	0,726	0,750	100	0,418	0,420	0,425	0,430
45	0,682	0,700	0,709	0,730					

ХІV. Коэффициент теплопроводности λ водных растворов азотной кислоты [в ккал/(м · ч · град)]

[1 ккал/(м · ч · град) = 1,163 вт/(м · град)]

Концентрация HNO ₃ , %	Температура, °С					
	0	20	40	60	80	100
0	0,474	0,515	0,545	0,567	0,580	0,587
5	0,467	0,505	0,533	0,554	0,567	0,573
10	0,459	0,494	0,521	0,541	0,553	0,559
15	0,451	0,484	0,508	0,526	0,538	0,544
20	0,442	0,472	0,494	0,512	0,523	0,528
25	0,433	0,459	0,478	0,495	0,505	0,509
30	0,423	0,447	0,463	0,478	0,487	0,491
35	0,413	0,434	0,448	0,461	0,469	0,473
40	0,403	0,421	0,433	0,444	0,452	0,454
45	0,392	0,408	0,418	0,428	0,434	0,436
50	0,381	0,394	0,403	0,412	0,416	0,418
55	0,369	0,379	0,387	0,394	0,399	0,400
60	0,355	0,363	0,369	0,375	0,380	0,381
65	0,341	0,347	0,350	0,355	0,358	0,359
70	0,326	0,330	0,332	0,333	0,334	0,334
75	0,310	0,310	0,310	0,310	0,310	0,310
80	0,292	0,291	0,290	0,289	0,288	0,287
85	0,275	0,273	0,271	0,269	0,267	0,265
90	0,256	0,254	0,251	0,248	0,246	0,243
95	0,239	0,236	0,232	0,228	0,225	0,221
100	0,221	0,216	0,212	0,208	0,205	0,201

XV. Поверхностное натяжение растворов азотной кислоты и воды σ при различной температуре (в дин/см)

$(10^{-3} \text{ дин/см} = 1 \text{ н} \cdot \text{м})$

Концентрация HNO_3 , %	Температура, °C							
	-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	66,2	62,6	58,9	54,9

XVI. Поверхностное натяжение σ водных растворов азотной кислоты при 20° C

$(10^{-3} \text{ дин/см} = 1 \text{ н} \cdot \text{м})$

Концентрация HNO_3 , вес. %	σ , дин/см	Концентрация HNO_3 , вес. %	σ , дин/см
0,0	72,53	22,0	71,48
4,22 *	72,6	34,8 *	68,6
7,25	73,10	37,0	68,1
8,64 *	71,9	50,0	65,43
9,00	72,7	70,0	59,36
15,0 *	71,2	99,8	41,2

* При 15–20° C

XVII. Коэффициент объемного расширения β азотной кислоты и воды при различной температуре

Температура, °C	50%-ная HNO_3	Вода	Температура, °C	50%-ная HNO_3	Вода
0	0,84	0,06	80	1,03	0,63
20	0,88	0,21	100	1,09	0,75
40	0,92	0,39	120	—	0,86
60	0,97	0,53			

XVIII. Энтальпия системы $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при температуре 0—20° C *

$(1 \text{ ккал/моль} = 4,19 \text{ кдж/моль})$

Концентрация HNO_3 , мол. %	Энтальпия, ккал/моль			Концентрация HNO_3 , мол. %	Энтальпия, ккал/моль		
	HNO_3	H_2O	смесь $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$		HNO_3	H_2O	смесь $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
5	-7995	—	-400	70	-274	-3590	-1229
10	-6755	—	-775	80	-38	-4456	-875
20	-4897	—	-1350	84	—	-4840	-691
30	-3244	-926	-1566	88	—	-5244	-533
40	-2020	-1476	-1695	92	—	-5329	-366
50	-1174	-2112	-1650	93	—	-5084	-199
60	-612	-2815	-1488	100	0	—	0

* По данным A. Potier.

Д. РАСТВОРЫ ОКИСЛОВ АЗОТА В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ

ХІХ. Плотность растворов окислов азота в безводной азотной кислоте (в кг/л)

Концентрация NO ₂ , вес. %	Температура, °С			Концентрация NO ₂ , вес. %	Температура, °С		
	0	12,5	25		0	12,5	25
0	1,5472	1,5245	1,5018	30	1,6601	1,6393	1,6160
2	1,5549	1,5323	1,5105	34	1,6675	1,6464	1,6232
6	1,5707	1,5482	1,5276	38	1,6718	1,6500	1,6268
10	1,5867	1,5646	1,5443	42	1,6727	1,6503	1,6285
14	1,6027	1,5806	1,5606	46	1,6707	1,6477	1,6225
18	1,6190	1,5970	1,5760	50	1,6662	1,6430	1,6160
22	1,6353	1,6132	1,5910	54	1,6597	1,6354	1,6080
26	1,6494	1,6278	1,6047				

ХХ. Плотность растворов двуокиси азота в концентрированной азотной кислоте (по данным М. М. Караваева и В. А. Жанталай)

Содержание NO ₂ , вес. %	Плотность (в г/см ³) при			Содержание NO ₂ , вес. %	Плотность (в г/см ³) при		
	20° С	10° С	0° С		20° С	10° С	0° С
В 98,2% - ной HNO ₃				В 94,2% - ной HNO ₃			
20,00	1,5856	1,6037	1,6197	19,38	1,5676	1,5850	1,6032
25,09	1,5934	1,6167	1,6332	25,50	1,5812	1,5990	1,6175
30,35	1,6136	1,6314	1,6490	30,66	1,5897	1,6082	1,6259
35,62	1,6239	1,6412	1,6590	35,95	1,5978	1,6170	1,6347
38,95	1,6280	1,6470	1,6645	38,80	1,5975	1,6174	1,6357
42,14	1,6286	1,6480	1,6662	40,20	1,5980	1,6190	1,6380
45,83	1,6269	1,6453	1,6654	41,50	1,5975	1,6178	1,6359
50,01	1,6159	1,6365	1,6574	41,80	1,5970	1,6180	1,6366
				46,10	1,5913	1,6124	1,6322
В 96,0% - ной HNO ₃				В 92,2% - ной HNO ₃			
19,93	1,5757	1,5936	1,6103	20,80	1,5552	1,5730	1,5904
24,94	1,5897	1,6076	1,6242	24,66	1,5662	1,5830	1,6020
30,59	1,6007	1,6185	1,6361	29,03	1,5742	1,5924	1,6104
34,73	1,6060	1,6252	1,6430	34,19	1,5815	1,6011	1,6195
40,78	1,6105	1,6305	1,6467	39,80	1,5851	1,6050	1,6240
44,34	1,6088	1,6295	1,6488	42,50	1,5824	1,6026	1,6224
46,94	1,6071	1,6283	1,6484	44,45	1,5802	1,6008	1,6208
50,61	1,6004	1,6230	1,6440	47,81	1,5772	1,5973	1,6168

XXI. Плотность растворов окислов азота в водных растворах азотной кислоты
(в кг/л)

Концентрация NO ₂ , вес. %	Температура, °C			Концентрация NO ₂ , вес. %	Температура, °C		
	0	12,5	25		0	12,5	25
В 19 н. растворе HNO ₃				В 16 н. растворе HNO ₃			
0	1,4918	1,4711	1,4530	0	1,4451	1,4284	1,4096
1	1,4940	1,4735	1,4549	1	1,4491	1,4294	1,4105
3	1,4987	1,4784	1,4592	3	1,4504	1,4311	1,4126
5	1,5041	1,4835	1,4640	5	1,4526	1,4334	1,4152
7	1,5098	1,4886	1,4687	7	1,4556	1,4363	1,4186
9	1,5149	1,4938	1,4735	9	1,4591	1,4402	1,4222
11	1,5193	1,4933	1,4777	11	1,4629	1,4440	1,4255
13	1,5227	1,5023	1,4814	13	1,4668	1,4476	1,4288
15	1,5279	1,5061	1,4850	15	1,4708	1,4512	1,4323

XXII. Плотность и вязкость растворов двуокиси азота
(по данным М. М. Караваева и В. А. Жанталай)

Содержание NO ₂ , вес. %	Температура, °C									
	-10	0	10	20	30	-10	0	10	20	30
	Плотность, г/см ³					Вязкость, спз				
В 65,06% - ной HNO ₃										
0,04	1,4332	1,4192	1,4048	1,3910	1,3671	5,45	3,73	2,62	2,08	1,67
0,61	1,4340	1,4197	1,4058	1,3919	1,3779	5,44	3,71	2,58	2,03	1,63
1,13	1,4375	1,4231	1,4087	1,3945	1,3805	—	—	—	—	—
2,18	1,4385	1,4234	1,4098	1,3952	1,3810	5,48	3,77	2,62	2,06	1,65
2,98	1,4392	1,4246	1,4104	1,3959	—	—	—	2,59	2,03	—
3,61	1,4421	1,4277	1,4135	1,3990	—	—	—	—	—	—
6,25	1,4445	1,4300	1,4156	1,4011	1,3864	5,27	3,57	2,66	2,11	1,67
11,1	1,4555	1,4406	1,4259	1,4106	—	5,16	3,54	2,57	2,06	1,69
—	—	—	—	—	—	—	—	2,60	2,06	1,66
В 68,13% - ной HNO ₃										
0,04	1,4481	1,4336	1,4189	1,4043	1,3897	5,43	3,73	2,60	2,04	1,62
1,20	1,4514	1,4371	1,4223	1,4078	1,3940	5,39	3,69	2,58	2,03	1,63
2,65	1,4541	1,4394	1,4246	1,4100	1,3955	5,42	3,69	2,56	2,03	1,63
3,94	1,4560	1,4422	1,4274	1,4124	1,3982	5,53	3,75	2,62	2,05	1,64
4,79	1,4574	1,4433	1,4282	1,4135	1,3984	—	—	—	—	—
7,21	1,4656	1,4506	1,4357	1,4198	—	—	3,76	2,61	2,03	—
8,43	1,4663	1,4513	1,4362	1,4207	—	—	—	—	—	—
11,20	1,4733	1,4577	1,4425	1,4272	—	5,13	3,45	2,55	2,02	—
15,00	1,4744	1,4593	1,4450	1,4303	—	5,26	3,52	2,62	2,09	—
20,42	1,4879	1,4726	1,4580	1,4387	—	5,00	3,36	2,53	—	—
								2,58	2,04	1,63

Содержание NO ₂ , вес. %	Температура, °С									
	-10	0	10	20	30	-10	0	10	20	30
	Плотность, г/см ³					Вязкость, спз				

В 70,0% - ной HNO₃

0,03	1,4579	1,4429	1,4280	1,4135	—	4,98	3,45	2,55	2,00	—
3,52	1,4662	1,4515	1,4363	1,4211	—	5,10	3,47	2,58	2,04	—
6,97	1,4716	1,4567	1,4415	1,4258	—	5,17	3,48	2,58	2,02	—
10,63	1,4778	1,4628	1,4470	1,4317	—	5,09	3,47	2,61	2,04	—
19,41	1,4917	1,4750	1,4588	1,4423	—	5,05	3,40	2,54	2,01	—
						5,08	3,46	2,57	2,02	

В 75,03% - ной HNO₃

0,44	1,4802	1,4650	1,4495	1,4344	1,4189	4,74	3,24	2,42	1,91	1,53
2,84	1,4855	1,4696	1,4542	1,4388	1,4230	4,76	3,28	2,44	1,92	1,54
4,98	1,4887	1,4728	1,4572	1,4418	1,4262	4,85	3,32	2,47	1,94	1,55
7,86	1,4949	1,4791	1,4632	1,4476	1,4313	4,91	3,37	2,49	1,97	1,58
10,15	1,4986	1,4830	1,4672	1,4511	1,4346	4,94	3,37	2,51	1,97	1,57
13,77	1,5051	1,4886	1,4726	1,4563	—	4,95	3,36	2,48	1,96	—
15,80	1,5096	1,4942	1,4775	1,4611	—	4,95	3,40	2,52	1,97	—
20,70	1,5170	1,5000	1,4832	1,4660	—	4,95	3,36	2,50	1,95	—
24,20	1,5223	1,5055	1,4884	1,4705	экстр.	4,88	3,31	2,46	1,93	—

В 80,07% - ной HNO₃

0,20	1,4995	1,4834	1,4676	1,4517	1,4354	4,10	2,87	2,15	1,72	1,39
1,94	1,5038	1,4876	1,4722	1,4568	1,4400	4,17	2,88	2,20	1,73	1,40
5,48	1,5140	1,4974	1,4815	1,4642	1,4478	4,34	2,99	2,24	1,78	1,43
10,78	1,5258	1,5083	1,4920	1,4750	1,4581	4,65	3,19	2,38	1,88	1,48
16,66	1,5376	1,5207	1,5036	1,4869	—	4,80	3,27	2,43	1,90	—
19,75	1,5470	1,5291	1,5108	1,4930	—	4,81	3,25	2,42	1,92	—
24,95	1,5517	1,5340	1,5161	1,4977	1,4789	4,80	3,28	2,44	1,94	1,55
30,82	1,5619	1,5435	1,5251	1,5051	—	4,65	3,14	2,34	1,85	—
35,20	1,5631	1,5430	1,5240	1,5041	—	4,56	3,06	2,30	1,83	—

В 85,04% - ной HNO₃

0,21	1,5184	1,5016	1,4856	1,4689	1,4521	3,31	2,39	1,82	1,47	1,20
2,45	1,5245	1,5083	1,4919	1,4749	1,4583	3,46	2,47	1,89	1,53	1,24
6,43	1,5370	1,5205	1,5035	1,4873	1,4701	3,78	2,65	2,02	1,62	1,31
10,31	1,5510	1,5311	1,5137	1,4970	1,4792	4,14	2,90	2,18	1,72	1,39
15,35	1,5602	1,5458	1,5281	1,5105	1,4926	4,46	3,07	2,33	1,85	1,48
19,35	1,5723	1,5546	1,5369	1,5193	—	4,74	3,24	2,40	1,89	—
24,35	1,5792	1,5614	1,5432	1,5246	—	4,86	3,29	2,45	1,92	—
30,66	1,5907	1,5716	1,5532	1,5334	—	4,97	3,33	2,50	1,94	—
36,10	1,5913	1,5752	1,5551	1,5346	—	4,80	3,31	2,46	1,93	—
38,09	1,5938	1,5742	1,5540	1,5332	—	—	—	—	—	—
40,28	1,5927	1,5735	1,5525	1,5318	—	4,72	3,19	2,36	—	—
40,87	1,5949	1,5751	1,5552	1,5340	—	4,64	3,08	2,28	1,79	—

Содержание NO ₂ , вес. %	Температура, °C									
	-10	0	10	20	30	-10	0	10	20	30
	Плотность, г/см ³					Вязкость, спз				
В 90,0% - ной HNO ₃										
0,17	1,5336	1,5162	1,4991	1,4823	1,4648	2,48	1,85	1,46	1,20	1,01
2,28	1,5420	1,5249	1,5081	1,4909	1,4743	2,71	1,97	1,55	1,28	1,07
5,05	1,5506	1,5339	1,5173	1,4998	1,4824	2,95	2,13	1,66	1,37	1,13
9,88	1,5702	1,5529	1,5358	1,5188	1,5006	3,38	2,42	1,87	1,52	1,23
15,82	1,5884	1,5715	1,5537	1,5359	1,5179	3,93	2,75	2,12	1,71	1,37
21,80	1,6050	1,5882	1,5705	1,5523	1,5332	4,52	3,10	2,35	1,87	1,48
27,31	1,6137	1,5964	1,5793	1,5610	1,5405	4,98	3,38	2,53	2,01	1,58
35,35	1,6263	1,6085	1,5897	1,5703	1,5505	5,26	3,56	2,6	2,09	1,64
40,35	1,6264	1,6085	1,5882	1,5674	—	5,30	3,55	2,63	2,06	—
45,25	1,6234	1,6065	1,5846	1,5628	—	5,16	3,45	2,55	1,99	—

XXIII. Плотность и вязкость растворов двуокиси азота в концентрированной азотной кислоте

(по данным М. М. Караваева, И. М. Каганского, В. А. Жанталай)

Содержание, %		Плотность (г/см ³) при			Вязкость (спз) при		
HNO ₃	NO ₂	20° C	10° C	0° C	20° C	10° C	0° C
98,2	20,2	1,5863	1,6042	1,6202	1,64	2,00	2,50
	24,7	1,5977	1,6157	1,6324	1,77	2,19	2,89
	30,8	1,6130	1,6306	1,6485	2,19	2,72	3,56
	35,0	1,6232	1,6415	1,6586	2,24	2,86	3,81
	39,6	1,6283	1,6475	1,6650	2,39	3,08	4,16
	45,2	1,6272	1,6470	1,6657	2,44	3,18	4,35
	52,8	1,6040	1,6260	1,6500	2,25	2,92	4,01
96,0	17,7	1,5720	1,6050	1,6225	1,62	1,94	2,48
	24,5	1,5878	1,5885	1,6055	1,93	2,40	3,10
	30,5	1,5998	1,6180	1,6353	2,14	2,70	3,54
	35,3	1,6070	1,6262	1,6437	2,23	2,86	3,84
	39,0	1,6098	1,6293	1,6475	2,24	2,89	3,91
	45,5	1,6080	1,6290	1,6485	2,24	2,90	3,98
	50,6	1,6008	1,6230	1,6440	2,06	2,68	3,66
94,2	19,4	1,5677	1,5802	1,6035	1,70	2,11	2,81
	25,5	1,5802	1,5984	1,6162	1,90	2,39	3,15
	30,2	1,5890	1,6076	1,6255	2,01	2,57	3,41
	34,5	1,5960	1,6150	1,6330	2,14	2,75	3,66
	39,2	1,5982	1,6182	1,6368	2,16	2,80	3,72
	41,8	1,5970	1,6175	1,6364	2,11	2,72	3,67
	49,4	1,5835	1,6050	1,6240	1,99	2,52	3,58
92,2	19,5	1,5533	1,5710	1,5883	1,82	2,36	3,03
	25,0	1,5650	1,5833	1,6010	1,90	2,56	3,31
	29,5	1,5745	1,5933	1,6115	2,05	2,72	3,56
	34,2	1,5818	1,6013	1,6195	2,11	2,83	3,73
	39,9	1,5842	1,6047	1,6237	2,09	2,83	3,71
	45,2	1,5800	1,6005	1,6202	2,01	2,74	3,59

XXIV. Теплота растворения жидкой N_2O_4 в растворах $HNO_3 + NO$ при $0^\circ C$
(1 ккал/кг = 4,19 кДж/кг)

Концентрация NO_2 , вес. %	Теплота растворения		Концентрация NO_2 , вес. %	Теплота растворения	
	дифференциальная, ккал/кг NO_2	интегральная, ккал/кг раствора		дифференциальная, ккал/кг NO_2	интегральная, ккал/кг раствора
0	59,1	0	30	25,8	13,35
5	56,0	2,89	35	19,2	14,45
10	51,40	5,58	40	13,3	15,28
15	45,9	8,0	45	8,3	15,79
20	39,4	10,15	50	4,2	16,11
25	32,5	11,92	52	0,5	—

XXV. Давление насыщенных паров над растворами окислов азота в азотной кислоте (в мм рт. ст.)*

Концентрация NO_2 , вес. %	Температура, $^\circ C$			
	-10	0	10	20

В 65%-ной HNO_3

0,05	1,5	3,4	6,0	10,0
0,76	16,8	28,7	38,8	46,3
1,24	19,6	—	49,8	70,8
1,53	28,3	41,9	—	—
2,29	24,7	47,2	78,8	119,9
2,85	—	—	100,1	147,9
3,15	33,7	59,5	100,2	156,9
5,40	47,0	88,2	150,8	231,5
8,86	73,5	132,3	226,0	370,2

В 68,07%-ной HNO_3

0,03	1,7	4,9	11,7	29,5
1,77	16,8	27,1	50,5	89,8
2,50	24,1	48,3	72,8	125,6
3,42	37,1	63,4	98,6	159,0
5,88	57,8	101,8	149,1	262,7
8,00	68,8	123,1	183,4	295,5
10,19	77,0	136,2	234,0	368,5
12,14	91,4	184,5	278,5	447,0
14,70	114,5	199,5	324,5	506,5

В 70,02%-ной HNO_3

0,07	2,4	5,9	9,0	18,3
2,45	28,1	40,3	72,8	108,5
4,30	38,3	74,2	112,6	168,4
5,65	57,1	100,8	—	—
7,97	83,1	138,1	183,0	311,8
9,74	82,0	149,0	224,8	366,6
12,10	91,5	162,3	237,5	397,8

* (По данным М. М. Караваева, В. А. Ярковой и А. И. Бессмертной.)

Концентрация NO ₂ , вес. %	Температура, °C			
	-10	0	10	20
В 74,97 %-ной HNO ₃				
0,09	—	—	—	19,3
0,18	5,6	11,5	15,6	—
2,86	32,4	57,2	73,3	125,6
5,35	49,4	83,1	103,8	192,6
7,62	50,3	90,5	140,6	248,1
9,65	57,4	95,2	—	—
10,90	63,4	114,6	194,6	320,1
13,21	72,8	134,1	220,8	339,0
14,53	76,5	142,7	238,9	368,6
15,80	83,4	139,4	—	—
18,70	97,5	180,0	299,4	473,4
21,46	127,5	222,3	350,5	531,0
22,68	129,9	215,9	365,6	579,8
25,30	114,1	207,3	—	—
26,55	141,2	237,8	—	—
В 80,07 %-ной HNO ₃				
0,15	8,2	12,9	12,4	25,8
0,25	17,5	25,6	17,3	35,4
2,63	21,3	30,3	57,8	96,9
5,46	28,1	51,1	86,8	144,2
10,00	44,5	87,8	137,3	231,9
16,06	82,0	135,5	229,7	376,4
19,00	75,0	141,6	246,0	409,8
24,65	88,9	164,9	285,7	469,3
29,10	121,7	222,0	366,7	592,3
30,70	127,6	228,7	394,6	630,7
В 85,05 %-ной HNO ₃				
0,80	4,9	10,4	27,5	43,0
2,76	10,6	25,2	36,0	55,5
5,36	13,9	26,1	52,6	96,0
10,48	45,5	70,0	116,1	189,0
15,47	79,9	127,6	189,8	336,8
19,80	90,0	174,4	270,4	398,4
22,25	95,7	166,8	275,4	409,5
27,05	131,8	210,0	333,3	488,2
31,12	126,1	220,0	403,5	611,6
33,22	124,0	227,5	390,0	559,5
40,62	137,2	242,0	396,7	617,0
В 89,99 %-ной HNO ₃				
0,14	11,4	19,5	37,9	67,0
2,24	15,6	34,4	46,0	73,0
4,61	13,9	24,0	48,2	83,2
10,33	20,6	34,2	65,7	109,0
16,44	30,7	57,6	103,3	192,3
21,80	45,2	86,6	157,7	270,8
25,85	64,7	119,5	197,8	343,3
28,80	69,5	138,0	229,4	411,5
34,35	97,7	176,4	293,5	496,3
39,52	126,9	215,3	365,9	594,6
44,66	167,8	283,6	448,6	704,4

XXVI. Парциальное давление паров и общее давление над растворами окислов азота в азотной кислоте HNO_3 отб.

(По данным М. М. Караваева, И. М. Каганского и В. А. Жанталай)

Концент-рация NO_2 в жидко-сти, вес. %	P	P_{NO_2}	$P_{\text{N}_2\text{O}_4}$	P_{HNO_3}	Концент-рация NO_2 в жидко-сти, вес. %	P	P_{NO_2}	$P_{\text{N}_2\text{O}_4}$	P_{HNO_3}
	мм рт. ст.	мм рт. ст.	мм рт. ст.	мм рт. ст.		мм рт. ст.	мм рт. ст.	мм рт. ст.	мм рт. ст.
В 97,92%-ной HNO_3					В 96,05%-ной HNO_3				
При 10°C					При 10°C				
34,5	170,3	58,9	105,1	6,3	23,0	90,1	38,4	44,6	7,1
35,9	187,9	63,7	124,2	—	34,9	201,1	65,7	128,9	6,5
38,9	233,4	72,5	160,9	—	36,7	213,8	68,6	145,2	—
40,5	262,1	76,6	179,1	6,4	38,7	252,3	75,6	176,7	—
41,9	273,5	79,3	183,3	4,9	39,5	277,8	79,5	191,9	6,4
44,8	331,7	88,9	242,8	—	42,7	332,2	88,5	237,0	6,7
45,9	345,6	90,9	250,7	4,0	45,6	360,1	93,9	266,2	—
46,1	340,2	89,4	245,2	5,6	48,4	404,3	99,5	304,8	—
46,7	355,3	94,2	261,1	—	50,0	411,0	100,1	305,7	5,2
49,4	412,0	100,7	311,3	—	51,1 ж	415,8	100,9	310,5	4,4
50,5	422,9	102,1	316,2	4,6					
50,7 ж	433,9	104,7	325,0	4,2					
При 0°C					При 0°C				
25,3	46,8	18,5	25,0	3,3	36,4	123,8	34,4	86,5	2,9
34,5	128,7	34,7	90,4	3,6	39,4	146,2	37,7	105,2	3,3
41,8	166,2	40,8	122,0	3,4	41,4	157,8	39,3	114,7	3,8
43,2	183,3	43,2	137,0	3,1	45,0	213,0	46,7	163,1	3,2
50,2	264,7	53,4	211,3	—	49,1	238,4	50,2	188,2	—
50,7 ж	264,7	51,4	210,4	2,9	50,8 ж	248,2	51,1	194,6	2,5
При -10°C					При -10°C				
36,1	39,3	11,9	27,4	—	23,1	22,2	8,1	12,4	1,7
36,6	47,0	13,0	32,6	1,4	34,3	60,8	15,9	43,4	1,5
40,0	70,8	16,8	52,3	1,7	35,8	68,9	16,6	52,3	—
40,7	71,1	16,8	54,3	—	40,0	90,5	19,2	69,6	1,7
43,4	101,9	20,2	79,4	2,3	42,7	105,0	20,9	84,1	—
50,2	132,2	23,5	107,3	1,4	45,0	126,1	23,1	101,4	1,6
				—	50,4	155,9	26,0	128,8	1,1
52,0 ж	144,7	23,6	119,6	1,5					

XXVII. Общее давление паров $\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4 + \text{HNO}_3$ над растворами NO_2 в азотной кислоте (в мм рт. ст.) *

(1 мм рт. ст. = 133,3 н/м²)

Концентрация NO_2 , вес. %	Температура, $^\circ\text{C}$				
	-10	-5	0	5	10
0,0	6,942	10,07	14,16	19,63	20,73
4,8	7,763	11,23	15,92	22,23	30,35
7,47	8,356	12,16	17,50	24,72	34,12
10,50	9,354	13,15	18,75	26,55	36,39
13,63	10,10	14,93	21,14	29,58	41,60
16,30	11,18	16,37	23,34	32,96	45,90
19,72	14,59	21,43	30,48	42,56	58,62
24,16	18,87	26,98	37,60	51,64	70,30
29,80	29,04	40,46	55,33	72,78	100,50
33,12	34,36	47,43	65,20	88,72	119,40
37,90	44,46	62,30	87,10	118,30	159,60

*) По данным А. Potier.

Концентрация NO ₂ , вес. %	Температура, °C				
	-10	-5	0	-5	10
39,97	50,82	70,80	97,30	132,70	177,80
41,55	61,30	85,30	116,20	154,90	207,00
44,85	75,86	103,80	139,40	185,00	244,40
48,96	102,30	136,80	180,30	235,00	306,20
53,50	143,93	185,90	243,60	318,20	411,60
Расслоение	148,1	191,90	253,50	330,90	424,20
97,6	148,1	192,30	254,70	333,0	427,20
98,5	149,1	195,0	258,0	337,2	432,0
100,0	149,95	198,95	262,6	344,0	442,5

XXVIII. Энтальпия растворов окислов азота в азотной кислоте (в кал/100 г)
(1 кал = 4,19 дж)

Темпе- ратура, °C	Концентрация NO ₂ , вес. %					Темпе- ратура, °C	Концентрация NO ₂ , вес. %				
	0	5	10	15	20		0	5	10	15	20
-10	-1,38	-1,67	-1,95	-2,07	-2,34	50	1,30	1,02	0,75	0,55	0,41
0	-0,94	-1,23	-1,51	-1,62	-1,89	55	1,53	1,25	1,00	0,81	—
10	-0,49	-0,78	-1,03	-1,17	-1,44	60	1,75	1,49	1,25	—	—
21	0,00	-0,29	-0,57	-0,68	-0,95	65	1,97	1,74	—	—	—
25	0,18	-0,11	-0,39	-0,61	-0,77	70	2,20	2,60	—	—	—
30	0,40	0,11	0,17	-0,54	-0,65	71	2,24	—	—	—	—
35	0,63	0,34	0,06	-0,16	-0,32	75	2,43	—	—	—	—
40	0,85	0,56	0,29	0,07	-0,08	80	2,66	—	—	—	—
45	1,08	0,79	0,52	0,31	0,16	84	2,84	—	—	—	—

Темпе- ратура, °C	Концентрация NO ₂ , вес. %				Темпе- ратура, °C	Концентрация NO ₂ , вес. %			
	25	30	35	40		25	30	35	40
-10	-2,46	-2,51	-2,50	-2,45	30	-0,65	-0,70	-0,70	-0,64
0	-2,01	-2,06	-2,05	-2,00	35	-0,42	-0,47	-0,46	-0,40
10	-1,56	-1,61	-1,59	-1,50	40	-0,18	-0,23	—	—
21	-1,06	-1,11	-1,11	-1,05	45	0,06	—	—	—
25	-0,88	-0,93	-0,93	-0,87					

XXIX. Термодинамические функции окислов азота

T, °K	C _p ⁰	S ⁰	C _p ⁰	S ⁰	C _p ⁰	S ⁰	C _p ⁰	S ⁰
	N ₂ O ₃		N ₂ O ₄		N ₂ O ₅		NO ₃	
100	10,35	59,90	11,06	57,14	11,89	68,28	7,97	50,61
200	13,50	68,09	15,11	66,04	16,13	77,77	9,02	56,35
250	14,71	71,24	16,93	69,61	18,30	81,61	10,10	58,48
275	15,23	72,67	17,76	71,26	19,32	83,40	10,68	59,47
298,16	15,68	73,92	18,47	72,73	20,22	85,00	11,22	60,36
300	15,72	74,01	18,53	72,84	20,28	85,12	11,26	60,42
325	16,17	75,29	19,25	74,35	21,19	86,78	11,83	61,35
350	16,60	76,50	19,92	75,80	22,04	88,39	12,37	62,35
400	17,39	78,77	21,16	78,55	23,58	91,43	13,21	68,87
500	18,73	82,80	23,24	83,50	26,11	96,98	14,96	67,13
600	19,82	86,32	24,86	87,89	28,03	101,9	16,11	69,96
700	20,69	89,44	26,13	91,86	29,49	106,4	16,92	72,51
800	21,39	92,25	27,12	96,38	30,61	110,4	17,51	74,81
900	21,94	94,80	27,89	98,62	31,48	114,0	17,95	76,90
1000	22,38	97,14	28,49	101,6	—	—	18,28	78,81
1100	22,73	99,29	28,98	104,6	32,69	120,5	18,53	80,56
1200	23,02	101,3	29,37	106,9	33,12	123,4	18,73	82,18
1300	23,25	103,1	29,69	109,4	33,47	126,0	18,89	83,69
1400	23,44	104,9	29,95	111,5	33,76	128,5	19,02	85,09
1500	23,61	106,5	30,16	113,5	34,00	130,8	19,12	86,41

XXX. Частные константы равновесия реакции получения HNO_3

Температура, °C	Концентрация										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
-15	12,13	11,48	10,83	10,38	9,89	9,48	9,25	9,03	8,87	8,72	8,60
-10	11,95	11,30	10,65	10,19	9,71	9,28	9,06	8,83	8,67	8,53	8,39
-5	11,78	11,12	10,46	10,00	9,51	9,08	8,86	8,63	8,47	8,33	8,19
0	11,59	10,93	10,27	9,80	9,32	8,89	8,65	8,43	8,26	8,13	7,99
5	11,42	10,75	10,08	9,61	9,13	8,70	8,46	8,24	8,06	7,93	7,80
10	11,24	10,57	9,90	9,43	8,94	8,51	8,23	8,00	7,83	7,71	7,58
15	11,05	10,38	9,71	9,23	8,74	8,33	8,10	7,90	7,70	7,53	7,38
20	10,86	10,19	9,52	9,04	8,54	8,14	7,87	7,62	7,42	7,26	7,11
25	10,67	10,00	9,33	8,84	8,34	8,00	7,68	7,43	7,22	7,06	6,94
30	10,50	9,82	9,14	8,65	8,15	7,74	7,46	7,22	7,00	6,87	6,72
35	10,30	9,63	8,96	8,45	7,95	7,57	7,22	7,00	6,83	6,66	6,50
40	10,11	9,44	8,77	8,26	7,75	7,31	7,00	6,80	6,58	6,42	6,28
45	9,92	9,25	8,58	8,07	7,56	7,11	6,83	6,59	6,37	6,20	6,04
50	9,73	9,06	8,39	7,87	7,36	6,94	6,63	6,38	6,18	6,00	5,85
55	9,56	8,88	8,20	7,68	7,17	6,74	6,41	6,18	5,99	5,81	5,68
60	9,37	8,69	8,01	7,49	6,97	6,52	6,19	5,97	5,74	5,57	5,40

Температура, °C	Концентрация										
	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
-15	7,51	7,45	7,39	7,33	7,27	7,20	7,14	7,08	7,02	6,96	6,89
-10	7,25	7,18	7,12	7,06	6,99	6,91	6,82	6,75	6,68	6,59	6,49
-5	6,99	6,90	6,84	6,78	6,69	6,61	6,51	6,42	6,35	6,26	6,16
0	6,71	6,61	6,55	6,48	6,39	6,30	6,20	6,14	6,06	5,99	5,89
5	6,47	6,38	6,30	6,21	6,12	6,03	5,96	5,89	5,81	5,70	5,60
10	6,16	6,07	6,00	5,93	5,84	5,74	5,66	5,56	5,47	5,37	5,27
15	5,87	5,77	5,67	5,58	5,48	5,39	5,29	5,19	5,11	5,02	4,93
20	5,61	5,50	5,40	5,31	5,21	5,11	5,01	4,93	4,84	4,74	4,64
25	5,32	5,22	5,12	5,02	4,95	4,85	4,75	4,66	4,56	4,46	4,37
30	5,10	5,00	4,91	4,81	4,71	4,61	4,52	4,43	4,34	4,25	4,14
35	4,90	4,80	4,69	4,59	4,50	4,40	4,31	4,21	4,10	4,00	3,90
40	4,66	4,55	4,44	4,34	4,26	4,18	4,06	3,98	3,89	3,78	3,66
45	4,42	4,30	4,22	4,13	4,02	3,95	3,84	3,75	3,66	3,56	3,45
50	4,23	4,11	4,00	3,92	3,83	3,73	3,63	3,53	3,43	3,33	3,23
55	4,00	3,92	3,83	3,71	3,61	3,50	3,40	3,31	3,21	3,11	3,00
60	3,81	3,69	3,59	3,48	3,38	3,28	3,18	3,07	2,99	2,91	2,82

Температура, °C	Концентрация										
	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58
-15	5,30	5,15	5,00	4,88	4,76	4,63	4,51	4,38	4,27	4,16	4,04
-10	5,00	4,90	4,78	4,66	4,55	4,45	4,35	4,25	4,14	4,03	3,94
-5	4,79	4,69	4,59	4,47	4,35	4,24	4,14	4,02	3,88	3,77	3,65
0	4,57	4,46	4,34	4,21	4,08	3,98	3,84	3,70	3,57	3,41	3,24
5	4,19	4,07	3,96	3,82	3,71	3,58	3,44	3,30	3,17	3,02	2,90
10	3,87	3,74	3,61	3,48	3,35	3,23	3,10	2,98	2,89	2,75	2,61
15	3,51	3,38	3,24	3,12	3,00	2,91	2,80	2,67	2,54	2,40	2,26
20	3,23	3,10	2,98	2,89	2,77	2,65	2,52	2,41	2,29	2,16	2,02
25	3,00	2,91	2,80	2,68	2,56	2,45	2,33	2,20	2,08	1,98	1,84
30	2,77	2,65	2,52	2,40	2,29	2,18	2,07	1,97	1,85	1,75	1,62
35	2,50	2,40	2,28	2,17	2,08	1,98	1,89	1,77	1,64	1,54	1,41
40	2,29	2,18	2,06	1,97	1,88	1,77	1,69	1,58	1,46	1,35	1,22
45	2,08	1,98	1,88	1,77	1,67	1,57	1,48	1,38	1,25	1,15	1,03
50	1,93	1,83	1,70	1,61	1,51	1,41	1,31	1,20	1,09	0,99	0,88
55	1,74	1,63	1,52	1,43	1,32	1,22	1,13	1,02	0,93	0,84	0,72
60	1,53	1,43	1,32	1,23	1,12	1,02	0,96	0,88	0,78	0,67	0,56

$(\lg K_1 = p_{\text{NO}}/p_{\text{NO}_2}^3)$ [данные В. С. Багдасарьяна и Е. И. Перлова]

HNO ₃ , %												
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
8,49	8,38	8,27	8,16	8,00	7,99	7,93	7,87	7,81	7,75	7,69	7,63	7,57
8,29	8,19	8,08	7,96	7,86	7,78	7,72	7,65	7,59	7,53	7,47	7,40	7,33
8,09	7,98	7,87	7,75	7,65	7,57	7,50	7,42	7,35	7,28	7,22	7,14	7,06
7,89	7,78	7,67	7,54	7,45	7,35	7,27	7,18	7,07	7,00	6,95	6,88	6,79
7,68	7,56	7,45	7,32	7,24	7,14	7,05	6,96	6,88	6,79	6,74	6,62	6,56
7,43	7,30	7,21	7,08	7,00	6,90	6,81	6,70	6,60	6,51	6,40	6,32	6,26
7,23	7,11	7,00	6,90	6,78	6,66	6,56	6,45	6,34	6,23	6,14	6,06	5,98
7,00	6,90	6,76	6,64	6,53	6,44	6,33	6,21	6,11	6,00	5,93	5,82	5,71
6,80	6,65	6,53	6,41	6,31	6,19	6,08	5,97	5,87	5,76	5,64	5,54	5,45
6,57	6,43	6,30	6,19	6,06	5,96	5,84	5,72	5,62	5,51	5,42	5,31	5,20
6,37	6,25	6,12	6,00	5,89	5,77	5,65	5,53	5,42	5,32	5,22	5,10	5,00
6,14	6,00	5,89	5,75	5,65	5,53	5,41	5,30	5,19	5,08	4,99	4,88	4,76
5,92	5,82	5,66	5,53	5,43	5,31	5,19	5,07	4,97	4,86	4,75	4,65	4,54
5,72	5,60	5,46	5,33	5,21	5,09	4,99	4,86	4,76	4,64	4,52	4,44	4,34
5,51	5,40	5,26	5,13	5,00	4,91	4,78	4,67	4,55	4,43	4,32	4,22	4,12
5,26	5,14	5,00	4,89	4,78	4,65	4,53	4,42	4,31	4,18	4,09	3,99	3,90

HNO ₃ , %												
35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47
6,82	6,74	6,63	6,53	6,43	6,31	6,21	6,09	5,98	5,84	5,72	5,60	5,45
6,39	6,28	6,18	6,07	5,97	5,87	5,77	5,67	5,55	5,42	5,32	5,21	5,10
6,07	6,00	5,91	5,80	5,70	5,60	5,50	5,39	5,29	5,19	5,09	5,00	4,90
5,81	5,73	5,64	5,54	5,45	5,36	5,26	5,15	5,06	4,96	4,86	4,77	4,67
5,50	5,41	5,33	5,22	5,14	5,04	4,97	4,87	4,75	4,62	4,52	4,41	4,30
5,17	5,07	4,99	4,91	4,81	4,70	4,60	4,50	4,40	4,29	4,19	4,07	3,97
4,84	4,74	4,65	4,54	4,45	4,33	4,25	4,14	4,02	3,94	3,84	3,72	3,62
4,55	4,46	4,36	4,28	4,18	4,07	3,99	3,90	3,79	3,68	3,55	3,43	3,34
4,28	4,19	4,10	4,00	3,94	3,82	3,73	3,63	3,52	3,41	3,30	3,19	3,10
4,05	3,97	3,89	3,79	3,69	3,57	3,47	3,37	3,26	3,15	3,04	2,96	2,87
3,81	3,71	3,61	3,50	3,40	3,28	3,19	3,09	3,00	2,91	2,80	2,70	2,60
3,55	3,46	3,36	3,25	3,16	3,04	2,97	2,88	2,78	2,67	2,57	2,48	2,37
3,33	3,24	3,14	3,04	2,97	2,88	2,78	2,68	2,57	2,46	2,36	2,26	2,17
3,12	3,02	2,97	2,89	2,78	2,67	2,58	2,49	2,39	2,28	2,19	2,08	2,00
2,93	2,86	2,76	2,67	2,57	2,47	2,37	2,28	2,18	2,08	1,99	1,91	1,82
2,71	2,63	2,52	2,44	2,35	2,25	2,16	2,07	1,99	1,90	1,80	1,70	1,61

HNO ₃ , %											
59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
3,94	3,82										
3,84	3,73										
3,53	3,40										
3,06	2,92	2,74	2,54	2,38	2,19	2,00	1,80	1,61	1,42	1,21	1,00
2,74	2,56	2,40	2,22	2,06	1,92	1,75	1,56	1,37	1,20	1,00	0,83
2,45	2,27	2,13	1,99	1,83	1,68	1,50	1,33	1,16	1,00	0,83	0,65
2,10	1,97	1,82	1,66	1,51	1,35	1,20	1,03	0,88	0,73	0,56	0,40
1,89	1,72	1,58	1,43	1,28	1,14	0,98	0,81	0,67	0,50	0,30	0,14
1,70	1,55	1,42	1,27	1,14	1,00	0,85	0,70	0,56	0,40	0,22	0,08
1,49	1,34	1,22	1,08	0,97	0,86	0,70	0,55	0,41	0,27	0,10	
1,39	1,14	1,02	0,90	0,78	0,66	0,51	0,34	0,22	0,08		
1,10	0,98	0,85	0,72	0,60	0,47	0,31	0,14	0,00			
0,93	0,79	0,65	0,52	0,40	0,27	0,12					
0,76	0,61	0,49	0,36	0,24	0,10						
0,60	0,46	0,31	0,22								
0,45	0,30	0,19	0,06								

Е. ГАЗЫ И ПАРЫ

XXXI. Физические параметры сухого воздуха при атмосферном давлении

Удельная теплоемкость $1 \text{ ккал}/(\text{кг} \cdot \text{град}) = 4,187 \text{ кдж}/(\text{кг} \cdot \text{град})$

Коэффициент теплопроводности $1 \text{ ккал}/(\text{м} \cdot \text{ч} \cdot \text{град}) = 1,163 \text{ вт}/(\text{м} \cdot \text{град})$

Динамическая вязкость $1 \text{ кгс} \cdot \text{сек}/\text{м}^2 = 9,81 \text{ н} \cdot \text{сек}/\text{м}^2$

Температуропроводность $1 \text{ м}^2/\text{ч} = 1 : 3600 \text{ м}^2/\text{сек}$

Температура, °C	Плотность, кг/м³	Удельная теплоемкость,	Коэффициент теплопроводности $\lambda \cdot 10^2$,	Динамическая вязкость $\eta \cdot 10^6$, кгс·сек/м²	Кинематическая вязкость $\nu \cdot 10^6$, м²/сек	Температуропроводность $a \cdot 10^2$, м²/ч
		ккал кг·град	ккал м·ч·град	м²	м²/сек	
—50	1,534	0,242	1,75	1,49	9,54	4,73
—20	1,365	0,241	1,94	1,66	11,93	5,94
0	1,252	0,241	2,04	1,75	13,70	6,75
10	1,206	0,241	2,11	1,81	14,70	7,24
30	1,127	0,242	2,22	1,91	16,61	8,14
50	1,056	0,243	2,35	2,00	18,60	9,14
70	0,996	0,243	2,46	2,08	20,45	10,18
90	0,942	0,244	2,58	2,20	22,90	11,25
100	0,916	0,244	2,64	2,22	23,78	11,80
120	0,870	0,245	2,75	2,32	26,20	12,90
160	0,789	0,246	2,96	2,46	30,60	15,25
180	0,755	0,247	3,07	2,55	33,17	16,50
200	0,723	0,247	3,18	2,64	35,82	17,80
250	0,653	0,249	3,42	2,85	42,80	21,20
300	0,596	0,250	3,69	3,03	49,90	24,80
350	0,549	0,252	3,93	3,21	57,50	28,40
400	0,508	0,253	4,17	3,36	64,90	32,40
500	0,450	0,256	4,64	3,69	80,40	40,0
600	0,400	0,260	5,00	4,00	98,10	49,1
800	0,325	0,266	5,75	4,54	137,0	68,0
1000	0,268	0,272	6,55	5,05	185,0	89,9

XXXII. Динамическая вязкость газов при атмосферном давлении η

(1 нз = 0,1 н·сек/м²)

Температура, °C	$\eta \cdot 10^7 \text{ нз}$					
	Воздух	Азот	Кислород	Водяной пар	Аммиак	Оксид азота
—200	510	485	530	—	—	—
—150	842	830	970	—	—	—
—100	1150	1135	1285	—	—	—
—50	1445	1400	1610	—	716	—
0	1708	1665	1910	—	907	1800
50	1955	1877	2180	—	1090	2035
100	2180	2085	2437	1285	1279	2270
150	2390	2280	2675	1470	1465	2475
200	2588	2460	2897	1647	1546	2680
300	2940	2800	3310	2010	2090	3055
400	3275	3110	3685	2358	2337	3400
500	3567	3390	4030	2705	2640	3700
600	3840	3665	4350	3360	2926	4010
700	4110	3900	4650	3410	3210	4275
800	4365	4128	4940	3765	3480	4535
900	4610	4260	5210	4108	3740	4780
1000	4850	4560	5470	4460	3990	5075

XXXIII. Теплопроводность газов и паров *
($\lambda \cdot 10^7$ при $P = 1$ атм)

Температура, °C	N ₂	NO	N ₂ O	NH ₃	Воздух	O ₂	CO ₂	H ₂ O
-200	164	—	—	—	159	155	—	—
-190	187	—	—	—	182	178	—	—
-180	208	—	—	—	204	202	—	—
-170	230	—	—	—	226	225	—	—
-160	251	243	—	—	248	246	—	—
-150	272	265	—	—	271	269	—	—
-140	294	286	—	—	294	291	—	—
-130	316	306	—	—	316	313	—	—
-120	340	323	—	—	338	336	—	—
-110	362	349	—	—	360	359	—	—
-100	385	369	192	—	381	380	188	—
-75	436	420	230	364	433	434	225	—
-50	484	471	270	414	481	483	264	—
-25	528	520	315	467	527	532	305	—
0	571	568	362	524	572	579	348	378
20	604	606	400	569	605	616	385	417
25	611	616	411	581	613	625	394	428
50	651	663	462	644	655	670	441	475
75	690	710	516	714	695	714	493	528
100	727	755	571	788	734	756	540	578
150	800	847	673	942	813	843	640	686
200	871	929	772	1104	887	925	739	800
250	939	1012	869	1274	962	1007	832	917
300	1005	1093	960	1453	1035	1089	923	1033
400	1132	—	1130	1835	1176	1250	1100	1278
500	1250	—	1290	2225	1306	1405	1261	1528
600	1354	—	1440	—	1430	1538	1412	1786
700	1455	—	1570	—	1543	1669	1552	2056
800	1548	—	1690	—	1655	1805	1690	2317
900	1634	—	1810	—	1770	1930	1820	2577
1000	1720	—	1925	—	1880	2050	1950	2834

* Голубев И. Ф., Кальсина М. В., Газ. пром., № 8, 41 (1964).

XXXIV. Энтальпия газов и изменение энтальпии при различной температуре
(кал/моль = 4,187 дж/моль)

Температура, °C	Водород		Кислород		Азот	
	I	ΔI	I	ΔI	I	ΔI
0	0	—	0	—	0	—
100	693	693	707	707	685	685
200	1388	700	1435	728	1386	701
300	2088	703	2184	749	2102	716
400	2791	707	2951	767	2831	729
500	3498	712	3735	784	3575	744
600	4210	718	4535	800	4331	756
700	4928	724	5349	814	5100	769
800	5652	731	6175	826	5879	779
900	6383	738	7012	837	6670	791
1000	7121	—	7859	847	7471	801

Темпера- тура, °C	Водород		Кислород		Азот	
	I	ΔI	I	ΔI	I	ΔI
1 100	7 866	745	8 713	854	8 281	810
1 200	8 620	754	9 574	861	9 100	819
1 300	9 383	763	10 439	865	9 926	826
1 400	10 155	772	11 308	869	10 761	835
1 500	10 937	782	12 178	870	11 602	841
1 600	11 730	793	13 049	871	12 448	846
1 700	12 534	804	13 918	869	13 300	852
1 800	13 349	815	14 785	867	14 157	857
1 900	14 177	828	15 646	861	15 017	860

Темпера- тура, °C	Окись углерода		Двуокись углерода		Метан	
	I	ΔI	I	ΔI	I	ΔI
0	0		0		0	
100	688	688	935	935	873	873
200	1 393	705	1 936	1 001	1 893	1 020
300	2 115	722	3 000	1 064	3 053	1 160
400	2 852	737	4 120	1 120	4 344	1 291
500	3 604	752	5 292	1 172	5 756	1 412
600	4 370	766	6 512	1 220	7 284	1 528
700	5 149	779	7 773	1 261	8 917	1 633
800	5 940	791	9 072	1 299	10 648	1 731
900	6 742	802	10 403	1 331	12 409	1 821
1 000	7 554	812	11 761	1 358	14 370	1 901
1 100	8 375	821	13 142	1 381	16 343	1 973
1 200	9 205	830	14 539	1 397	18 380	2 037
1 300	10 041	836	15 950	1 411	20 474	2 094
1 400	10 885	844	17 368	1 418	22 615	2 141
1 500	11 734	849	18 788	1 420	24 793	2 178
1 600	12 588	854	20 206	1 418	27 003	2 210
1 700	13 445	857	21 616	1 410	29 236	2 233
1 800	14 305	860	23 015	1 399	31 482	2 246
1 900	15 167	862	24 395	1 380	33 733	2 251

Темпера- тура, °C	Водяной пар		Аммиак		Окись азота	
	I	ΔI	I	ΔI	I	ΔI
0	0		0		0	
100	791	791	864	864	692	692
200	1 613	822	1 803	939	1 407	715
300	2 465	852	2 816	1 013	2 138	731
400	3 345	880	3 897	1 081	2 887	749
500	4 253	908	5 046	1 149	3 651	764
600	5 189	936	6 255	1 209	4 432	781
700	6 152	963	7 523	1 268	5 225	793
800	7 141	989	8 847	1 324	6 032	807
900	8 155	1 014	10 226	1 379	6 850	818
1 000	9 194	1 039	11 651	1 425	7 675	835
1 100	10 258	1 064	—	—	8 511	836
1 200	11 344	1 086	—	—	9 354	843
1 300	12 453	1 109	—	—	—	—
1 400	13 585	1 132	—	—	—	—
1 500	14 738	1 153	—	—	—	—
1 600	15 911	1 173	—	—	—	—
1 700	17 105	1 194	—	—	—	—
1 800	18 318	1 213	—	—	—	—
1 900	19 549	1 231	—	—	—	—

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсорбенты 174, 175
 Абсорбционные колонны см. Колонны
 Абсорбция окислов азота
 азотной кислотой 126, 127, 161, 165, 170, 171, 298, 299
 аммиачными растворами 183
 влияние числа тарелок 165
 известковым молоком 178
 кинетика 176 сл.
 концентрированной азотной кислотой 300, 301
 низкой концентрации 178, 179
 одновременно с окислением 179
 при добавлении кислорода 165, 168
 — повышенном давлении 161 сл., 166, 167
 растворами едкого натра 177, 179
 — карбоната алюминия 183
 — карбоната натрия 176, 178
 скорость 176, 177
 щелочная 113, 174 сл., 199
 Автоклавы
 непрерывного действия
 с затопленной насадкой 315, 316
 — колпачковыми тарелками 330, 331
 — кольцевой насадкой 316, 317
 — ситчатыми тарелками 330, 331
 удельная производительность 316
 характеристика 312, 313
 периодического действия 311 сл., 328 сл.
 расчет 389, 390
 Автоматизация процессов
 концентрирования азотной кислоты 265 сл.
 производства разбавленной азотной кислоты 240 сл.
 Агрегат(ы)
 абсорбционный 165 сл.
 ГТТ-3 210, 215 сл.
 Адсорбенты
 окислов азота 175
 тумана серной кислоты 278
- Адсорбция окислов азота
 в кипящем слое силикагеля 184 сл.
 из отходящих нитрозных газов 238 сл.
 кинетика 186, 187
 окисью кальция 188
 торфо-аммиачным сорбентом 188
 торфом 187, 188
 Азот
 выделение при окислении аммиака 34, 35, 64
 вязкость
 образование
 при разложении аммиака 79, 80
 — — окислов азота 189
 — распаде нитрита аммония 183
 окисление
 в атомном реакторе 16 сл.
 — плазменной струе 26 сл.
 — электрических разрядах 12 сл., 19 сл., 24
 путем сжигания газообразного топлива 24 сл.
 с помощью солнечной энергии 432
 определение в газах инверсии 31
 энтальпия 479, 480
 Азотистая кислота
 образование 116, 120
 равновесная концентрация 123
 разложение 118 сл., 253, 305, 311
 строение и устойчивость 117, 118
 Азотная кислота
 абсорбция окислов азота 126, 127, 161, 165, 170, 171, 298, 299
 анализ 434 сл., 438, 439
 влияние концентрации на работу колонны 264
 — условий реакции на концентрацию 305, 306
 давление паров 149 сл., 302, 303, 461 сл., 472 сл.
 диаграмма кипения 249
 зависимость концентрации от времени охлаждения газа 288, 289
 — — — числа тарелок 169, 170

Азотная кислота

зависимость состава пара от соотношения $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}$ 249
изменение концентрации в автоклаве непрерывного действия 313 сл.
контроль производства 426 сл.
концентрация конденсата 161, 162
концентрированная см. Концентрированная азотная кислота
коррозионная активность 448
коэффициент объемного расширения 467
— теплопроводности 466
кристаллогидраты 148
методы концентрирования 168 сл., 254 сл.
— производства 10 сл., 245 сл.
механизм образования 116, 117, 123, 124, 142, 143, 286
мировое производство 10
окисление окислов азота 168, 290, 291
определение содержания в автоклавной смеси 436, 437
отбеливание 304
парциальное давление 461 сл.
плотность растворов 460, 461
поверхностное натяжение 467
применение 9, 168
производство, см. Азотная кислота, производство
разбавленная см. Разбавленная азотная кислота
разложение 154 сл.
состав паров 465
— паровой и жидкой фаз 248
строение 147
температура кипения 248
удельная теплоемкость 466
физико-химические и токсические свойства 147 сл., 443
энтальпия растворов 467
Азотная кислота, производство
зависимость капиталовложений от давления в системе 167
комбинированное 170, 171
контроль 426 сл.
обезвреживание отходящих газов 174 сл.
повышенной концентрации 168 сл., см. также Концентрированная азотная кислота, производство под давлением 165
себестоимость 1 т HNO_3 167
совместно с серной кислотой 170, 171, 281 сл.
характеристика установок 166
Активированные угли 175, 191
Алюминий 451 сл.

Аммиак 12 сл.

абсорбция окислов азота 183
взрывоопасные смеси с кислородом 52 сл.
вязкость 478
давление воспламенения 54
контактное окисление см. Контактное окисление аммиака
окисление под давлением 64 сл., 171
определение содержания в смеси 427
очистка 68, 70
паро-кислородное окисление 293
получение при восстановлении NO 191, 192
равновесная концентрация 79
скорость окисления 55 сл.
содержание в аммиачно-воздушной смеси 49 сл.
— примесей 67
степень конверсии 48, 49
теплопроводность 479
энтальпия 481
Аммиачно-воздушные смеси
обогащение кислородом 71, 73
оптимальное содержание аммиака 49 сл.
очистка 69, 70
пределы взрываемости 52, 53
приготовление 196, 198
Аммоний
нитрат
образование 36, 41, 45, 64, 178
производство 168, 245 сл.
содержание в нитрозных газах 41
техничко-экономические показатели производства 245 сл.
нитрит
инверсия 188
образование 36, 41, 45, 64
соли, поглощение окислов азота 183, 184
сульфит 184
Анализ
азотной кислоты 434 сл., 438, 439
примесей, осевших на сетках 68
седиментометрический платины 76
Андреев 14 сл.
Аппараты
отделения конверсии 81 сл.
пенные, улавливание H_2SO_4 279
Асбест 456
Башни, см. также Колонны
окислительные 180
щелочного поглощения окислов азота 179 сл.
Боденштейна уравнение 99
Бронза 454

Вентиляторы 81, 205, 206
Винипласт 455, 456
Висциновое масло 68
Взрывоопасные смеси 52 сл., 71
Водород, восстановление NO и NO₂ 191
Воздух
очистка 68 сл.
смеси с аммиаком 49 сл.
физико-химические и термодинамические свойства 478 сл.
Время
гетерогенного окисления NO 292
денитрации серной кислоты 254
доокисления NO 290
конверсии
аммиака 55 сл., 63, 65
аммиачно-кислородо-воздушной смеси 72
окисления окислов азота, расчет 93 сл., 97
поглощения окислов азота 143, 144, 176, 177
разложения HNO₂ 119, 120
Выхлопные газы, обезвреживание 192 сл.
Выхлопные трубы, расчет высоты 193
Вязкость
воздуха 478
окиси азота 459
растворов азотной кислоты 150, 153
— NO₂ в азотной кислоте 469 сл.
четыреокси азота 459
Газоанализатор типа МГК-2М 430, 431
Гидравлическое сопротивление ситчатых тарелок 137
Давление паров
азотной кислоты 149 сл., 302, 303, 461 сл., 472 сл.
над растворами окислов азота в HNO₃ 297, 298
окислов азота над растворами азотной кислоты 302, 303
— над смесью N₂O₄ и N₂O₃ 294, 295
равновесное при полимеризации NO₂ трехокси азота 110
четыреокси азота 107, 108
Двуокись азота
взаимодействие с водой 116
— — серной кислотой 252
выделение при растворении NO в азотной кислоте 310
вязкость растворов в азотной кислоте 469 сл.
десорбция из силикагеля 186, 187
диаграмма кипения растворов 303

Двуокись азота
динамическая вязкость 459
диссоциация 107
дифференциальная теплота растворения в HNO₃ 154
коэффициент диффузии 116
образование 122
плотность растворов в азотной кислоте 468 сл.
поглощение щелочными растворами 176 сл.
полимеризация 103, 104
растворимость в разбавленной HNO₃ 299
— в 100%-ной и 97%-ной азотной кислоте 296, 297
степень конденсации 296
строение 117
теплопроводность 479
термическая устойчивость 85
удельная теплоемкость 458
условия конденсации 295
физико-химические и токсические свойства 443
Двуокись серы 281
Двуокись углерода 479
Диаграмма
изменения концентрации HNO₃ 305, 306
— скорости прямого синтеза HNO₃ 305, 306
кипения растворов азотной кислоты 249
двуокиси азота в азотной кислоте 303
серной кислоты 272
смесей азотной и серной кислот 250
кристаллизация системы HNO₃—H₂O 148
HNO₃—H₂O—N₂O₄ 149
определения числа тарелок отбелочной колонны 414
состава паров над смесью HNO₃—H₂O—Zn(NO₃)₂ 270
HNO₃—H₂O—H₂SO₄ 251
Доокислитель, расчет 380 сл., 397
Железоскребные сплавы см. Ферросилиций
Железо хлористое 184
Закись азота
образование 35
термодинамическая устойчивость 85
Известковое молоко, абсорбция окислов азота 178, 199

Инверсия

нитрит-нитратных солей 180 сл.

схема установки 181

Интенсивность (плотность) орошения 160

Испаритель 258, 263

Исполнительный механизм типа МИМ 267

Калий азотнокислый 11

Калькуляция себестоимости разбавленной азотной кислоты 423 сл.

Кальций

азотистокислый 178

азотнокислый 178, 188

окись, адсорбция окислов азота 188

применение 271, 406, 418

цианамид 12, 13

Капитальные затраты

на каталитическую очистку 191

— I агрегат 167

— систему при атмосферном давлении 223

— строительство цеха разбавленной HNO_3 199

Катализатор(ы)

активирование 43

алюмопалладиевый 192

ванадиевый 98

губчатая платина 13, 14

двухступенчатые 77, 44, 45

для анализа летучих примесей 437, 438

железный (активированный) 44

железовисмутмарганцевый 63

железохромовый 44

избирательные 36

кобальтоалюминиевый 44, 63, 64

марганцевый 35, 36

медноникелевый 191

меднохромовый 191

напряженность 60, 61

неметаллические 191

неплатиновые 43, 52

окисления аммиака 35

— окиси азота 98

окисные 35, 38, 42, 43

отравление и регенерация 67 сл.

палладиеворутениевый 99

палладиевый 42

— наносной 191, 209

платина см. Платина

потери 73 сл., 191

разложения окиси азота 189, 190

срок службы 60

хромоникелевый 191

хромоциникельный 98

Каталитическое гидрирование окислов азота 99

Кинетика

адсорбции окислов азота в кипящем слое силикагеля 186, 187

гетерогенного окисления NH_3 56, 57

окисления окиси азота азотной кислотой 290 сл.

— окислов азота 87 сл., 158, 159

поглощения двуокиси азота азотной кислотой 299, 300

— окислов азота щелочными растворами 176 сл.

Кислород

анализ 429 сл.

влияние на каталитическое восстановление NO 191, 192

— — скорость образования HNO_3 308, 309

— — окисления NO 102

— расхода на концентрирование HNO_3 311

— чистоты на скорость образования HNO_3 311

в синтезе HNO_3 165

вязкость 478

концентрация в нитрозном газе 102

обогащение аммиачно-воздушных смесей 71 сл.

определение летучих примесей 437, 438

при окислении NO 99, 100, 121

расход в автоклавах непрерывного действия 313, 314, 317

— при синтезе HNO_3 51

скорость поглощения 308, 309

смеси с аммиаком 49 сл.

теплопроводность 479

энthalпия 479, 480

Коксовый газ, очистка от окислов азота 191

Колонна(ы)

абсорбционные 156, 157, 202 сл., 208, 209, 214, 216, 224 сл.

для поглощения окислов азота 300

капиталовложения 167

расчет 134

с колпачковыми тарелками 162 сл.

— решетчатыми тарелками 181

— ситчатыми тарелками 163 сл.

степень окисления NO 122

техничко-экономические показатели 223

фирмы «Кюльман» 229

адсорбционные, удельный объем 145, 146, 161, 183, 188

десорбции окислов азота 304

инверсионные 182

концентрирования 258 сл.

влияние различных факторов на работу 263 сл.

режим работы 261, 262

Колонна (ы)

- насадочного типа 327, 328
- окислительная 157
 - концентрация кислоты и окислов азота 158
- окислительно-абсорбционная фир-
мы «Кюльман» 145, 146
- отбелочная, расчет 390 сл., 399, 340,
410 сл.
- поглотительная окислов азота 326,
342, 343
 - потери платины 76
 - расчет 384 сл., 398, 389
- промывная 326
 - расчет 386 сл.
- тарельчатая 327

Комбинированный аппарат для очист- ки воздуха 70

Компрессоры 81

Конверсия аммиака

- время 55
- интенсивность 15
- скорость 55 сл.
- степень 48, 49
- температурный режим 45 сл.

Конвертор (ы)

- общая характеристика 72, 82 сл.,
199 сл., 211 сл.
- показатели работы 66
- потери платины 76
- производительность 59, 60, 65, 201,
211
- размеры 200, 349, 350
- с двухступенчатым катализатором
44

Конденсатор (ы)

- окислительного типа 258, 259
- окислов азота 325, 326
- потери платины 76
- расчет 400 сл., 415 сл.

Константа (ы)

- диссоциации азота и кислорода 20,
21

равновесия реакции

- аммиака с окисью азота 64
- образования HNO_2 и HNO_3 132
- N_2O_3 110, 111
- окисления аммиака 34
- окиси азота 290, 87 сл.
- окислов азота и HNO_3 129
- полимеризации NO_2 103, 104
- получения HNO_3 476
- прямого синтеза NO 22
- разложения HNO_2 118, 119

скорости

- инверсии 182
- образования N_2O_3 113
- окисления аммиака 38, 57, 58
- окисления окиси азота 90 сл., 98,
122, 290, 291

Константа (ы)

скорости

- поглощения NO_2 142, 299, 300
- прямого окисления азота 23
- распада HNO_2 119, 120
- N_2O_5 114
- реакции N_2O_4 (ж) с водными рас-
творами HNO_3 314 сл.
- частные, равновесия 127, 129

Конструкционные материалы 80

Контактное окисление аммиака 15, 33 сл.

время 55, 56

катализаторы см. Катализаторы,

Платина, Сетки катализаторные

механизм 36, 37

паро-кислородной смесью 293

побочные реакции 79 сл.

под давлением 64 сл., 171

расход кислорода 49

скорость 55 сл., 63

Контактные яды 67 сл.

Контактный аппарат см. Конвер-

тор (ы)

Контроль производства азотной кис-

лоты 426 сл.

Контрольный фонарь 259

Концентраторы серной кислоты 274 сл.

Концентрирование

азотной кислоты

в присутствии нитратов магния

или цинка 269, 270

— — серной кислоты 249 сл.

— — четырехокси азота 268 сл.

непосредственной перегонкой 248

нитрит-нитратных щелочей 183

окислов азота 184, 185

серной кислоты 272 сл.

в трубах Вентури 279 сл.

Концентрированная азотная кислота

поглощение окислов азота 344 сл.

производство, см. Концентрирован-

ная азотная кислота, производ-

ство

скорость образования 305, 306, 308,

309, 312

требования к качеству 434

Концентрированная азотная кислота,

производство

аппаратура 258 сл., 323 сл.

в присутствии серной кислоты 255

сл.

дробной кристаллизацией 156

из жидких окислов азота 304

— концентрированных окислов

азота 287, 288

— четырехокси азота 287

многократной перегонкой 155

Концентрированная азотная кислота, производство
 одновременно с разбавленной азотной кислотой 339 сл.
 отгонкой воды 254, 255
 оценка методов 344, 345
 прямым синтезом
 из инверсионных газов 182 сл., 333
 окислением аммиака 337 сл.
 под давлением 331 сл.
 при атмосферном давлении 317 сл.
 расходные коэффициенты 311, 321, 335, 339, 341
 совместно с серной кислотой с помощью $Mg(NO_3)_2$ 344, 345
 технологическая схема 318, 332, 334, 336, 340
 Коррозионная стойкость металлов, сравнительная оценка 447
 Котел-утилизатор
 напряженность 199
 прямоточный 198, 200 сл.
 работающий под давлением 212 сл.
 Коэффициент(ы)
 абсорбции окислов азота 176, 177
 использования оборудования 199, 223
 объемного расширения HNO_3 467
 поглощения NO_2 74,64%-ной азотной кислотой 310
 полезного действия см. К. п. д.
 поправочный в расчете абсорбционных колонн 134, 135
 растворимости (поглощения)
 двуокиси азота 310
 окиси азота 86
 расходные см. Расходные коэффициенты
 ситчатых тарелок 135, 136
 скорости абсорбции окислов азота 176, 177, 183
 теплопроводности
 воздуха 478
 окиси азота 458, 478
 растворов HNO_3 466
 четырехокси азота 460
 К. п. д.
 абсорбционных колонн 301
 реактора с пылевидной U_3O_8 16
 ситчатых тарелок 133, 135, 415
 Критическая температура растворения 107
 Латунь 454
 Магний
 азотноокислый 269 сл.
 гидроокись 178

Материальный баланс
 абсорбционного узла 351 сл.
 абсорбционной колонны 354 сл.
 колонны при частичном испарении разбавленной HNO_3 372 сл.
 контактного узла 348, 349
 концентрированной колонны 367 сл.
 производства разбавленной азотной кислоты 363 сл.
 установки непосредственного получения концентрированной HNO_3 374 сл., 392, 393
 Медь 454
 Метан, взаимодействие с NO и NO_2 190
 Минеральные удобрения 9
 Надзотная кислота, разложение 155
 Напряженность
 котлов-утилизаторов 199
 конверторов 199
 катализатора 201
 Насадка(и)
 затопленного типа 315, 316
 колонн 159, 160
 Насос двухкамерный 321 сл.
 Натр едкий 177
 Натрий
 азотистокислый
 инверсия 181 сл.
 определение в щелочах 426, 433
 производство 180, 181
 азотнокислый
 образование 179, 182
 определение в щелочах 432, 433
 разложение 155
 двууглекислый, определение 431, 432
 углекислый, определение 431
 Никель 454
 Нитрит-нитратные щелока
 анализ 431 сл.
 инверсия 180 сл., 306, 333 сл.
 концентрирование 183
 получение 36, 41, 45, 178, 199
 разложение серной кислотой 155
 Нитрозилсерная кислота
 гидролиз 252
 получение 252, 253, 281
 Нитрозные газы см. также Окислы азота
 абсорбция 161
 адсорбция 184 сл.
 закалка 28 сл.
 использование тепла 82, 106
 концентрация 292
 концентрирование 184, 185
 окисление 120, 121, 130, 168 сл.

Нитрозные газы

плотность растворов в азотной кислоте 298
поглощение 98%-ной азотной кислотой 300
получение 26, 27, 52, 317 сл.
равновесный состав 105, 130 сл.
растворимость в азотной кислоте 297, 298
содержание кислорода 102
— окиси азота 24
состав 46, 47, 99, 101, 102, 293
удаление реакционной воды 288, 289

Номограмма определения

скорости окисления NO 94
соотношения NO и NO_2 над растворителями HNO_3 128, 129

Окисление

азотной кислоты перекисью водорода 155
аммиака см. также Контактное окисление аммиака
воздухом 49, 50, 73
катализаторы 35 сл., см. также Платина, Сетки катализаторные
кислородо-воздушной смесью 71
кислородом 51, 72, 73
механизм 36, 37
пределы взрываемости смесей 52 сл.
скорость 55 сл., 63
температурный режим 45 сл.
энергия активации 90, 91
окиси азота
кислородом 51
парами азотной кислоты 98, 99, 290 сл.

Окислительная башня 223, 324 сл.
расчет 376 сл., 395 сл.

Окислы азота см. также Нитрозные газы

абсорбция см. Абсорбция окислов азота
адсорбция см. Адсорбция окислов азота
взаимодействие с водой 116, 126
— — растворами HNO_3 129
влияние на концентрацию HNO_3 168
— — число тарелок 169, 170
выделение из растворов азотной кислоты 301 сл.
выход при окислении аммиака 46
гетерогенное окисление 98, 99
давление паров 107, 472 сл.
двуокись см. Двуокись азота
жидкие, получение 292 сл.
закалка 28 сл.

Окислы азота

закись см. Закись азота
каталитическое разложение 188 сл.
каталитическое восстановление 190 сл.
концентрирование 184, 185
коэффициент скорости абсорбции 183
образование 39, 85
окисление азотной кислотой 429
окись см. Окись азота
определение содержания 168
парциальное давление 294, 295, 302, 303
перекись 114
переработка в азотную кислоту 116 сл., 182 сл., 333
поглощение щелочными растворами 174 сл.
получение
в ударных трубках 26
дуговым способом 12, 13
контактным окислением аммиака 13 сл.
окислением азота в высокочастотном разряде 16
плазменный способ 26 сл.
регенеративный способ 24, 25
с использованием ракетных двигателей 25, 26
хемоядерным способом 16, 17
прямой синтез с применением кислорода 236 сл.
пятиокись см. Пятиокись азота
равновесная концентрация 28
скорость абсорбции 122, 123, 139, 140
— поглощения 176, 177
содержание
в автоклавной смеси 436, 437
в отходящих газах 188
в парах 302
способы улавливания 174 сл.
степень конденсации, расчет 293, 294
температура замерзания 295, 296
термодинамические характеристики 85, 115, 475
трехокись см. Трехокись азота
физико-химические и токсические свойства 443, 442
хранение и перевозка 304
четыреокись см. Четыреокись азота

Окись азота

абсорбция щелочными растворами 176 сл.
взаимодействие с HNO_3 289
влияние очистки газа на выход 70

Оксись азота
 восстановление на древесном угле
 или коксе 190, 191
 выделение из газов 310
 выход 44, 60, 64, 66
 влияние скорости газа 59
 — напряженности катализатора
 61
 — времени контактирования 65
 вязкость 478
 гетерогенное окисление азотной
 кислотой 121, 290 сл.
 гомогенное окисление 87 сл., 289
 закалка 28, 29
 коэффициент теплопроводности
 458, 579
 определение содержания в отходя-
 щих газах 428, 429
 оптимальная концентрация 102
 получение
 окислением аммиака 33 сл.
 при разложении HNO_2 119 сл.
 прямым синтезом из воздуха
 19 сл., 234 сл.
 равновесная концентрация 20 сл.,
 28, 79
 растворимость
 в азотной кислоте 87, 309, 310
 в воде 458
 в серной кислоте 458
 скорость окисления 90 сл., 98 сл.,
 102
 термодинамическая устойчивость 85
 физико-химические и токсические
 свойства 86, 443
 энтальпия 481
Оксись углерода 480
Оптимальная скорость газового по-
тока 61
Оптимальные условия прямого син-
теза NO 28
Отходящие газы, обезвреживание
174 сл., 239
Очистка газов 68 сл., 174 сл.

Паронит 456
Парциальное давление паров
азотной кислоты 461 сл.
над растворами окислов азота в
 HNO_3 472 сл.
Перекись азота 114
Печь для окисления азота 23, 24
Плазма 26
Плазмотрон 26, 27
Пластические массы 453, 454
Платина 39 сл.
 в катализаторных сетках см. Сет-
 ки катализаторные
 механизм действия 36, 37
 наносные катализаторы 190, 191

Платина 39 сл.
 отравление и регенерация 67 сл.
 потери 66, 67, 74 сл.
 пыль, размеры частиц 76
 температура окисления 45
 улавливание 77, 78

Плотность
 азотной кислоты 147, 148, 150, 154
 орошения 179, 316
 пятиокси азота 114
 растворов
 азотной кислоты 460, 461
 окислов азота в азотной кислоте
 298, 468 сл.
 четыреокси азота 106

Поверхностное натяжение
 растворов азотной кислоты 467
 четыреокси азота 459

Подогреватели воздуха 201 сл. 213
 сл.
 удельная поверхность 223

Поролитовый фильтр 198
 производительность 199

Пределы взрываемости аммиачно-
 воздушных смесей 52 сл.

Предельно-допустимое содержание
 веществ в воздухе 174, 443

Природный газ, взаимодействие с NO
и NO_2 190

Производительность
 агрегатов производства HNO_3 146
 конверторов 59, 60, 65

Прокладочные материалы 455, 456

Пятиокись азота
 термодинамическая устойчивость
 85
 физико-химические и термодинами-
 ческие свойства 113 сл.

Разбавленная азотная кислота
 калькуляция себестоимости 423 сл.
 механизм образования 142, 143
 поглощение окислов азота 116, 117
 производство, см. Разбавленная
 азотная кислота, производство
 требования к качеству 434

Разбавленная азотная кислота, про-
 изводство
 аппаратура 200 сл., 210 сл., 224 сл.
 капиталовложения 199
 комбинированный способ 222 сл.
 по способу Кюльмана 227 сл.
 под давлением 6—8 ат без потреб-
 ления энергии 219 сл.
 под давлением 2,5—5,5 ат 231 сл.
 при атмосферном давлении 156 сл.,
 196 сл.
 при повышенном давлении 207 сл.,
 234, 235

Разбавленная азотная кислота, производство
 прямым синтезом из воздуха 235 сл., 306, 307
 расходные коэффициенты 200, 210, 224, 236, 254, 341, 335
 совместно с концентрированной HNO_3 339 сл.
 — с H_2SO_4 281 сл.
 схема автоматизации 240 сл., 265 сл.
 технико-экономические показатели 199
 технологические схемы 197, 207, 220, 222, 228, 234, 255

Растворимость
 двуокиси азота в азотной кислоте 154, 296, 297, 299
 окиси азота
 в азотной кислоте 87
 — воде 458
 — серной кислоте 458
 трехокиси азота в воде 109
 четырехокиси азота в воде 107, 108

Расход
 воды на 1 т HNO_3 166
 электроэнергии
 в производстве азотной кислоты 165, 166, 200, 210
 — плазменной струе 29, 30
 — электродуговых установках 29
 при получении окислов азота 15, 16, 28, 29

Расходные коэффициенты
 кислорода в производстве концентрированной HNO_3 311
 концентрирования азотной кислоты в присутствии H_2SO_4 252
 — серной кислоты 274, 281
 одновременного получения разбавленной и концентрированной HNO_3 341
 предварительного концентрирования HNO_3 254
 при окислении аммиака кислородно-паровой смесью 339
 производства азотной кислоты из инверсионных газов 335
 — нитрозных газов 321
 при атмосферном давлении 200, 210, 224
 прямого синтеза HNO_3 236
 совместного производства HNO_3 и H_2SO_4 283

Расчет(ы)
 абсорбционной колонны 134, 135, 354 сл.
 абсорбционного узла 347 сл.
 автоклава 389 сл.

Расчет(ы)
 барботажных поглотительных колонн 134
 башен щелочной абсорбции 361 сл.
 времени окисления NO 143, 144
 высоты выхлопной трубы 193
 доокислителя 380, 397
 количества прореагировавшего аммиака 62, 63
 конденсатора окислов азота 400 сл., 415 сл.
 концентрационной колонны для совместного получения HNO_3 и H_2SO_4 367 сл.
 коэффициентов теплопередачи 405, 407 сл., 410 сл., 417 сл., 421 сл.
 к. п. д.
 реактора с пылевидной U_3O_8 16
 ситчатых тарелок 133, 135, 415
 напряженности катализатора 63
 окислительных башен 376 сл., 395 сл.
 отбелочной колонны 390 сл., 399, 400
 поглотительных башен 384, 398, 399
 промывной башни 386 сл.
 равновесной концентрации N_2O_3 110 сл.
 равновесного состава окислов азота над HNO_3 130 сл.
 ситчатых тарелок 137 сл.
 скорости окисления NO 89, 92, 93, 139 сл.
 — гетерогенного разложения NO 189, 190
 состава газа 111, 112
 состава фаз 414, 415
 степени диссоциации N_2O_4 104, 105
 — конденсации окислов азота 293, 294
 — окисления NO 88 сл.
 удельного адсорбционного объема колонны 146, 147
 установки непосредственного получения концентрированной HNO_3 374
 холодильников 374 сл., 382 сл., 394, 395, 397 сл., 402 сл., 421 сл.
 числа тарелок отбелочной колонны 413 сл.

Реактор тарельчатого или ситчатого типа 316, 317

Реакционный объем аппарата
 влияние состава нитрозного газа 102
 зависимость от давления и степени абсорбции 145, 146
 расчет 100, 101

Регулятор ЭМД-237 266

Режим работы четырехкамерного концентратора 277

Свинец 454
 Себестоимость 1 т HNO_3 167
 способы снижения 175
 Серная кислота
 анализ 439 сл.
 влияние на работу концентрацион-
 ной колонны 263
 денитрация 253, 254
 диаграмма кипения 272
 концентрирование
 в трубах Вентури 279 сл.
 путем упаривания 272 сл.
 коррозионная активность 448
 поглощение окислов азота 174, 175, 184
 применение для концентрирования
 HNO_3 249 сл.
 производство совместно с HNO_3
 170, 171, 281 сл.
 физико-химические и токсические
 свойства 442, 443
 Сетки катализаторные
 активирование 41
 время конверсии 59
 замена 79
 отравление 67
 платиновые 42, 48, 49, 65, 68
 потери 72 сл.
 предельная степень превращения
 NH_3 58
 продолжительность работы 78, 79
 разогрев 48, 49
 регенерация 70, 71
 свободный объем 56
 характеристика 39 сл., 80
 Силикагель
 адсорбент NO и NO_2 175, 239
 адсорбционная емкость 185
 катализатор окисления NO 98
 марки АСМ 240
 потери 240
 Скорость
 абсорбции окислов азота
 азотной кислотой 133 сл., 140,
 141, 299
 азотной кислотой и водой 139,
 144, 145
 на ситчатых тарелках 136 сл.
 растворами карбоната аммония
 183
 — щелочей 176 сл.
 расчет 122
 способы увеличения 180
 абсорбции нитрозного газа 185 сл.
 взаимодействия NO_2 и H_2O 313
 восстановления окиси азота 190,
 191
 движения молекул O_2 , N_2 и NH_3
 81
 денитрации серной кислоты 253

Скорость
 диссоциации NO_2 90
 инверсии нитрит-нитратных щело-
 ков 182
 линейная окислов азота, влияние
 на окисление 121
 образования азотной кислоты
 из окислов азота 310
 из четырехоксида азота и воды
 312
 окисления окиси азота 89, 91, 121,
 179, 180, 290, 291
 поглощения кислорода в автоклав-
 ном процессе 308, 309
 потока очищаемого воздуха 68
 псевдооживления 185
 разложения
 азотистой кислоты 119, 120
 азотной кислоты 155
 нитрита аммония 183
 окислов азота 189, 190
 реакции прямого синтеза HNO_3
 305, 306, 308, 309
 удаления окислов азота из раство-
 ров азотной кислоты 304
 Смеситель
 аммиачно-воздушной смеси 81
 воды, жидких окислов азота и
 азотной кислоты 328
 — совмещенный с фильтром 210,
 211
 Состав
 жидких слоев в системе
 $\text{HNO}_3\text{—N}_2\text{O}_4$ 299
 паров
 над водными растворами HNO_3
 465
 — растворами окислов азота в
 HNO_3 302 сл.
 — смесью $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O—Zn(NO}_3)_2$
 270
 — — $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O—Mg(NO}_3)_2$
 271
 — 68—98%-ной азотной кислотой
 291
 при паро-кислородном окислении
 аммиака 292, 293
 Сталь
 марки ЭИ-654 331
 нержавеющие и жаростойкие 448
 сл., 453
 углеродистая 204, 447, 448, 453
 Степень
 абсорбции
 в системах, работающих при ат-
 мосферном давлении 175
 двуокиси азота раствором HNO_3
 130
 окислов азота 165, 300, 301
 адсорбции окислов азота 187

Степень

десорбции двуокиси азота из силикагеля 187

диссоциации N_2O_4 105, 106, 294, 296

конверсии

аммиака 40 сл., 48, 50, 59, 61, 62, 65, 71

аммиачно-кислородо-воздушной смеси 72

определение 426 сл.

конденсации

двуокиси азота 296

окислов азота 293, 294

окисления NO в абсорбционной колонне 122

очистки

аммиачно-воздушной смеси 69

отходящего газа на силикагеле 237

полимеризации

двуокиси азота 295

нитрозного газа 105

превращения

воды в азотную кислоту 313

двуокиси азота в азотную кислоту 125, 126, 129

улавливания H_2SO_4 шлаком 278

Температура

в автоклаве при прямом синтезе HNO_3 306, 307

зажигания катализатора 209

замерзания окислов азота 295, 296

кипения растворов окислов азота в азотной кислоте 302

Температурный режим установки концентрирования серной кислоты 274

Тепловой баланс

абсорбционного узла 353, 354

абсорбционной колонны 360, 361

колонны для совместного получения HNO_3 и H_2SO_4 367 сл.

— при частичном испарении разбавленной HNO_3 372 сл.

контактного узла 350, 351

установки для непрерывного получения концентрированной HNO_3 394 сл., 402

Теплоемкость

азотной кислоты 148, 153

воздуха 478

двуокиси азота 458

растворов азотной кислоты 466

четыреохокси азота 106, 459

Теплообменник, потери плагин 76

Теплопроводность HNO_3 150, 154

Теплота дифференциальная растворения NO_2 в HNO_3 154

Теплота

испарения

азотной кислоты 149

пятиокиси азота 114

четыреохокси азота 106

образования

азотной кислоты 149

двуокиси азота 106

пятиокиси азота 114

четыреохокси азота 106

плавления

азотной кислоты 149

пятиокиси азота 114

разбавления азотной кислоты 149, 153

растворения жидкой N_2O_4 в растворах $NO_2 + HNO_3$ 472

Техника безопасности в производстве азотной кислоты 442 сл.

Технико-экономические показатели агрегата ГТТ-3 217, 218

комбинированного способа получения разбавленной HNO_3 223

переработки аммиака в селитру 245 сл.

производства HNO_3 из синтетического аммиака 17

системы, работающей при атмосферном давлении 199

— — — 2,5—5,5 ат 234

совместного производства HNO_3 и H_2SO_4 283

трехкамерного концентратора 277

установки

с трубой Вентури 281

фирмы «Кюльман» 231

хемоядерного способа получения азотной кислоты 17

Технологическая схема

абсорбции окислов азота 168, 169

автоматизации контактного агрегата 241

— концентрирования азотной кислоты 267

капельного концентрирования серной кислоты 280

каталитической очистки отходящих газов 191, 192

конверсионного отделения 82

концентрирования азотной кислоты в присутствии H_2SO_4 256

концентрирования серной кислоты 273

очистки отходящих газов на силикагеле 238

получения разбавленной HNO_3 без подвода энергии 220, 239

комбинированным способом 222, 228 сл.

Технологическая схема
получения разбавленной HNO_3
под давлением 207 сл.
при атмосферном давлении 197
предварительного концентрирова-
ния 255
принципиальная обогащения нит-
розных газов 184, 185
прямого синтеза
азотной кислоты 235
окислов азота 236
совместного производства азотной
и серной кислот 282, 284
установки непрерывной инверсии
щелочов 181
Торф, адсорбция окислов азота 187,
188
Торфо-азотное удобрение 188
Трехокись азота
взаимодействие
с водой 116, 123
— серной кислотой 252, 284
давление паров 108, 109, 295
коэффициент скорости абсорбции
183
образование 85, 108
поглощение щелочными раствора-
ми 176, 177
равновесная концентрация 110, 111,
113
растворимость в воде 109
содержание в смеси окислов 109,
110
термодинамическая устойчивость
85
— характеристика 115
Трубы Вентури 279 сл.
Туман серной кислоты, улавливание
276 сл.
Турбокомпрессоры 226, 227
Углеродистая сталь 204, 447, 448, 453
Удельный объем абсорбционной ко-
лонны 145, 146, 161, 183, 188
Удельный окислительный объем 319
Улавливание сернокислотного тумана
276 сл.
Ультразвуковой метод разложения
азотистой кислоты 311
Установка (и)
для очистки воздуха 69, 70
плазменного реактора 26
с использованием тепла горючих
газов 24
синтеза азотной кислоты под дав-
лением 10 ат, 30 сл.
— окиси азота 25, 29

Фаолит 455

Ферросилиций 451, 453
Фильтр (ы)
для очистки газа 68
картонный 200
поролитовый 69, 198, 199
совмещенный со смесителем 210,
211
с насадкой из стекловолокна 279
Фосфорная кислота 249
Фторопласты 454 сл.

Холодильники
газовые 202, 203, 323, 324
поверхность 199
кислотные 204, 205
поверхность 199
конденсаторы 213, 215, 216, 324,
325
пластинчатый 147
концентрированной H_2SO_4 279
расчет 374 сл., 382 сл., 394, 395,
397 сл., 402 сл., 421 сл.
Хромоникелевые сплавы 81

Цинк азотнокислый 269 сл.

Четырехокись азота
абсорбция азотной кислотой 301
взаимодействие
с азотной кислотой 312, 313
— водой 116, 269, 305
влияние соотношения $\text{N}_2\text{O}_4 : \text{H}_2\text{O}$
на синтез HNO_3 307, 308
выделение из нитрозных газов
конденсацией 292 сл.
растворением в HNO_3 296 сл.
вязкость 459
давление паров 108, 294, 297
диссоциация 103, 105, 107
коэффициент диффузии 116
образование 86, 102
поверхностное натяжение 459
степень диссоциации 104, 105
расчет 294, 296
степень конденсации 293
строение 117
теплопроводность 460
теплота растворения 472
термодинамическая устойчивость
85
— характеристика 115
удельная теплоемкость 459
физико-химические свойства 102,
103, 106
чистая, производство 343, 344

Щелочное поглощение окислов азота
174 сл.

Эксплуатационные расходы в произ-
водстве концентрированной
 HNO_3 345
Электропроводность HNO_3 153
Электрофилтры 277 сл.
Энергия активации при адсорбции
окислов азота таблетками CaO
188

Энергия активации реакции окисле-
ния NO 90, 91
Энтальпия
в системе $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ 467
газов и паров 479, 480
растворов окислов азота в HNO_3
475

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»

РУМЯНЦЕВ О. В.

ГОТОВИТСЯ
К ВЫПУСКУ
в 1970 г.

Оборудование цехов синтеза
высокого давления
в азотной промышленности

25 л., ц. 1 р. 08 к. в пер.

В книге кратко изложены физико-химические основы процессов синтеза аммиака, карбамида, спиртов, описаны промышленные схемы их производства. Основное внимание уделено аппаратурному оформлению этих процессов — дан подробный анализ типов, устройства и конструкций насадок колонн синтеза, рассмотрены конденсационно-сепарационная аппаратура, конструкции и основные узлы сосудов, циркуляционных компрессоров и насосов высокого давления. Показаны методы технологических, тепловых и механических расчетов описываемого оборудования.

Книга предназначена в качестве учебного пособия для студентов химико-технологических вузов и факультетов, специализирующихся в области процессов и аппаратов химических производств, технологии связанного азота и химического аппаратустроения. Она представит также большой интерес для широкого круга инженерно-технических работников химической и смежных с ней отраслей промышленности.

Предварительные заказы на книгу можно оформить в магазинах, распространяющих научно-техническую литературу.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»

БЕРКМАН Б. Е.

ГОТОВИТСЯ
К ВЫПУСКУ
В 1970 г.

Основы технологического проектирования производств органического синтеза
23,5 л., ц. 1 р. 45 к. в пер.

В книге рассмотрена методика технологического проектирования производств органических продуктов, показаны последовательность и содержание работы проектанта-технолога, начиная с предпроектных исследований и кончая разработкой рабочих чертежей и пуском спроектированного объекта. Сделаны попытки выявить критерии оценок проекта, надежности принятых решений, выбора оптимальных схем и оборудования. Освещены некоторые вопросы экономики производств и механизации трудоемких процессов.

Книга предназначена для широкого круга инженерно-технических работников проектных организаций, конструкторских бюро, предприятий химической, нефтехимической и смежных отраслей промышленности, а также может служить учебным пособием для студентов вузов.

Предварительные заказы на книгу можно оформить в магазинах, распространяющих научно-техническую литературу.