

В. И. АТРОШЕНКО, С. И. КАРГИН

ТЕХНОЛОГИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

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

*Александрович
Романович
Синяков
1962*



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА • 1962

В книге описаны теоретические основы и технологические процессы окисления аммиака, производства разбавленной и концентрированной азотной кислоты, а также улавливания окислов азота для получения азотсодержащих солей. Понятно с описанием технологических процессов рассматривается применяемая аппаратура; методы ее расчетов выделены в самостоятельный раздел.

Книга предназначена в качестве учебного пособия для студентов химико-технологических вузов и факультетов и может быть полезна инженерно-техническим работникам химической промышленности.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	7
Введение	9
Роль и значение азотной кислоты в народном хозяйстве	9
Методы производства азотной кислоты	12
Литература	23
Глава I. Контактное окисление аммиака	25
1. Общие условия и механизм окисления аммиака	25
2. Катализаторы	36
3. Температурные условия окисления аммиака на платиновом катализаторе	43
4. Оптимальное содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси	46
5. Скорость реакции окисления аммиака	50
6. Воспламенение аммиачно-кислородных смесей и пути предотвращения взрывов	59
7. Потери катализатора и методы их уменьшения	63
8. Отравление и регенерация катализатора. Очистка газа	70
9. Методы поддержания оптимального температурного режима	75
10. Контактное окисление при повышенном содержании аммиака и кислорода в газовой смеси	76
11. Окисление аммиака под давлением	78
12. Окисление аммиака кислородом в присутствии паров воды и других газов	80
13. Побочные реакции при окислении аммиака и способы их предотвращения	83
14. Смещение аммиака с воздухом	85
15. Аппараты контактного узла	86
Литература	92
Глава II. Окисление окиси азота	94
1. Образование высших окислов азота	94
2. Свойства окиси азота	96
3. Равновесие и скорость реакции окисления окиси азота	97
4. Использование кислорода в производстве разбавленной азотной кислоты	119
5. Образование и диссоциация четырехокиси азота	122
6. Образование трехокиси азота	130
7. Пятиокись азота	136
Литература	137
Глава III. Переработка окислов азота в разбавленную азотную кислоту	138
1. Реакции, протекающие при поглощении окислов азота водой	138
2. Равновесие реакции взаимодействия двуокиси азота с водой	144
3. Скорость поглощения окислов азота и образования азотной кислоты	154

4. Физические свойства водных растворов азотной кислоты	164
5. Изменение концентрации нитрозных газов и кислоты в абсорбционных башнях	171
6. Температурный режим процесса абсорбции окислов азота	173
7. Режим орошения	176
8. Объем абсорбционных аппаратов	178
9. Влияние давления на абсорбцию окислов азота	179
Литература	185
Глава IV. Использование окислов азота для получения солей	187
1. Целесообразность щелочного поглощения остатков окислов азота после кислотного поглощения	187
2. Скорость поглощения окислов азота растворами щелочей	188
3. Соотношение скоростей окисления окиси азота и абсорбции окислов азота растворами щелочей	199
4. Насадка щелочных башен и плотность орошения	202
5. Влияние линейной скорости газа и давления на скорость абсорбции окислов азота	205
6. Инверсия растворов азотистокислых солей	206
7. Комбинирование производств азотной кислоты и нитратных удобрений	211
8. Условия получения концентрированных растворов азотистокислых и азотнокислых солей	214
9. Получение азотистокислого натрия	218
Литература	219
Глава V. Производство разбавленной азотной кислоты	220
1. Системы, работающие при атмосферном давлении	220
2. Аппаратура систем, работающих при атмосферном давлении	226
3. Пуск и остановка системы, работающей при атмосферном давлении	234
4. Системы, работающие при повышенном давлении	236
5. Аппаратура систем, работающих под давлением	242
6. Пуск и остановка системы, работающей под давлением	248
7. Комбинированные способы производства азотной кислоты	249
8. Получение окиси азота из воздуха с последующей переработкой в азотную кислоту	255
9. Сравнительная характеристика различных систем	259
10. Автоматизация производства разбавленной азотной кислоты	262
Литература	266
Глава VI. Концентрирование азотной кислоты	267
1. Условия предварительного концентрирования разбавленной азотной кислоты	267
2. Концентрирование азотной кислоты при помощи водоотнимающих веществ	269
3. Промышленные схемы концентрирования азотной кислоты	274
4. Аппаратура для концентрирования азотной кислоты	278
5. Факторы, влияющие на работу концентрационной колонны	285
6. Автоматизация процесса концентрирования азотной кислоты	288
7. Новые методы концентрирования азотной кислоты	291
8. Концентрирование отработанной серной кислоты	294
9. Аппаратура для концентрирования серной кислоты	298

Глава VII. Получение концентрированной азотной кислоты непосредственно из окислов азота	306
1. Общие условия получения концентрированной азотной кислоты из окислов азота	306
2. Выделение из нитрозных газов избыточной воды	308
3. Окисление окиси азота азотной кислотой	310
4. Условия получения жидких окислов азота	314
5. Выделение четырехоксида азота из нитрозных газов путем растворения ее в концентрированной азотной кислоте	319
6. Скорость выделения окислов азота из раствора в азотной кислоте	324
7. Скорость взаимодействия жидких окислов азота с водой	328
8. Производство концентрированной азотной кислоты из нитрозных газов, полученных под атмосферным давлением	341
9. Аппаратура и показатели работы установки для непосредственного получения концентрированной азотной кислоты	347
10. Производство концентрированной азотной кислоты из нитрозных газов, полученных под давлением	359
11. Производство концентрированной азотной кислоты с применением инверсионных газов	361
12. Производство концентрированной азотной кислоты с применением аммиачно-кислородно-паровой смеси	365
13. Одновременное производство концентрированной и разбавленной азотной кислоты	368
14. Сравнительная оценка методов производства концентрированной азотной кислоты	371
Литература	372
Глава VIII. Методы расчетов	373
1. Метод расчета контактного узла	373
2. Метод расчета абсорбционного узла	379
3. Метод расчета щелочных башен	395
4. Метод составления материального баланса (в общем виде) производства разбавленной азотной кислоты	399
5. Метод расчета колонны для концентрирования азотной кислоты	404
6. Метод расчета установки для непосредственного получения концентрированной азотной кислоты	411
7. Элементы себестоимости 1 т разбавленной азотной кислоты	464
Литература	465
Глава IX. Контроль производства	466
1. Определение степени контактирования	466
2. Определение содержания окиси азота и хлорода в выходящих газах	468
3. Анализ щелочей, поступающих на инверсию	471
4. Анализ азотной кислоты	474
5. Анализ серной кислоты	477
Литература	479
Глава X. Техника безопасности и охрана труда	480
1. Основные условия безопасного ведения процесса	481
2. Противопожарные мероприятия	483

3. Меры первой помощи	484
4. Обезвреживание отходов производства	484
Литература	486
Глава XI. Материалы для аппаратуры, применяемой в производстве азотной кислоты	487
1. Углеродистые стали и чугуны	487
2. Нержавеющие и жаростойкие стали	489
3. Железистые сплавы	491
4. Алюминий	492
5. Химическая стойкость металлов и сплавов	493
6. Пластические массы	495
7. Прокладочные материалы	496
Литература	497
<i>Приложения</i>	
I. Плотность водных растворов азотной кислоты при 20° и концентрации в различных размерностях	498
II. Плотность водных растворов азотной кислоты при различной температуре	499
III. Парциальное давление паров азотной кислоты P_{HNO_3} и воды $P_{\text{H}_2\text{O}}$ и общее давление паров P над водными растворами азотной кислоты	501
IV. Общее давление паров P над водными растворами азотной кислоты	504
V. Состав паров над водными растворами азотной кислоты при кипении под атмосферным давлением	505
VI. Теплоемкость водных растворов азотной кислоты	505
VII. Теплопроводность водных растворов азотной кислоты	506
VIII. Энтальпия системы $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 0—20°	506
IX. Плотность растворов окислов азота в безводной азотной кислоте	507
X. Плотность растворов окислов азота в 19 н. и 16 н. растворах азотной кислоты	507
XI. Общее давление паров $\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4 + \text{HNO}_3$ над раствором N_2O_4 в азотной кислоте	508
XII. Энтальпия растворов окислов азота в азотной кислоте	508
XIII. Теплота растворения жидкой N_2O_4 в растворах $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_2$ при 0°	509
XIV. Теплопроводность газов λ при атмосферном давлении	509
XV. Энтальпия газов	510
XVI. Вязкость газов η при атмосферном давлении	512
XVII. Физические параметры сухого воздуха при атмосферном давлении	512
XVIII. Свойства насыщенного водяного пара	513
Предметный указатель	515

ПРЕДИСЛОВИЕ

В книге «Технология азотной кислоты», вышедшей первым изданием в 1949 г., были обобщены результаты обширных научных исследований, проведенных в области технологии связанного азота в годы, предшествовавшие выпуску книги, и отражен достигнутый к тому времени технический уровень производства азотной кислоты. Книга получила широкое распространение в качестве учебного пособия для студентов химических технологических вузов и факультетов, а также использовалась работниками азотной промышленности.

Дальнейшее расширение подготовки квалифицированных специалистов для химической промышленности, связанное с ее ускоренным развитием, обусловило необходимость выпуска более современного учебника по технологии азотной кислоты. В последнее десятилетие были выполнены новые интересные исследования в области химии и технологии связанного азота, на основе которых производство азотной кислоты удалось значительно интенсифицировать и усовершенствовать. Это дало возможность при подготовке книги к переизданию переработать ее и дополнить новыми сведениями.

Наибольшей переработке был подвергнут раздел, посвященный производству концентрированной азотной кислоты. Кроме того, в книгу включена дополнительная глава о технике безопасности в производстве азотной кислоты; сведения о материалах для аппаратуры расширены и выделены в самостоятельный раздел, дополнены справочные данные, помещенные в приложении.

Были учтены также замечания читателей — работников азотной промышленности, студентов и преподавателей вузов, сотрудников научно-исследовательских организаций, которых авторы выражают благодарность за высказанные ими пожелания, направленные на улучшение содержания книги.

Издаваемый в книге материал расположен, как и в первом издании, в соответствии с последовательностью стадий технологического процесса производства азотной кислоты — вначале описывается окисление аммиака в окись азота, далее рассматриваются окисление окиси азота в высшие окислы и переработка их в азотную кислоту.

Введение и главы I—IV написаны В. И. Атрошенко, остальные главы — С. И. Каргиным, кроме главы VII, которая написана авторами совместно.

Авторы выражают признательность Н. С. Торочешникову, М. С. Смариго и С. Г. Писарскому за ценные советы и замечания, сделанные ими при просмотре рукописи, подготовленной к второму изданию.

Авторы

ВВЕДЕНИЕ

Роль и значение азотной кислоты в народном хозяйстве

По объему производства азотная кислота занимает среди минеральных кислот второе место после серной кислоты, что объясняется большим и все возрастающим значением азотной кислоты и ее солей в народном хозяйстве. Основными потребителями азотной кислоты и нитратов являются сельское хозяйство, производство синтетических красителей и взрывчатых веществ. В сельском хозяйстве для удобрения почвы используются соли азотной кислоты, в промышленности применяются как соли, так и непосредственно азотная кислота.

Известно, что одним из важнейших факторов, влияющих на урожай сельскохозяйственных культур, является наличие в почве соединений азота, усваиваемых растениями. Количество азота, ежегодно выносимого с урожаем различных культур, составляет от 30 до 100 кг на 1 га, причем лишь небольшая часть этого азота вновь возвращается в почву. Вследствие вымывания солей и процесса денитрификации, связанного с образованием элементарного азота, почва непрерывно теряет соединения азота.

Азот является составной частью белков, имеющих огромное значение в жизни растений и животных. Потребность человека в белке составляет 80—100 г в сутки, что соответствует 13—16 г азота.

Происходящий в растениях синтез белковых веществ невозможен без участия азота. Поэтому для повышения урожайности требуется систематическое внесение в почву азотных удобрений, восполняющих потери азота.

Исходным веществом для получения всех азотнокислых солей, применяемых в качестве удобрений, является азотная кислота. Необходимо отметить, что нитратный азот хорошо усваивается растениями и быстро дает эффект в сельском хозяйстве. Большая часть вырабатываемой азотной кислоты потребляется в производстве азотнокислых солей. Главное место среди них занимает аммиачная селитра, в меньшем количестве вырабатываются натриевая, калиевая и кальциевая селитра. Ассортимент продуктов, вырабатываемых современной азотной промышленностью, включает примерно 30 различных азотнокислых солей.

Концентрированная азотная кислота применяется в производстве взрывчатых веществ — для нитрования толуола, уротропина, диметиланилина, пентаэритрига, ксилола, нафталина (при этом получают соответственно тротил, гексоген, тетрил, тэн, ксилит, динитронафталин), а также используется в производстве нитратов целлюлозы, нитроглицерина, гремучей ртути. В качестве взрывчатых веществ находят значительное применение аммониты — смеси аммиачной селитры с нитропроизводными ароматических соединений.

Большое количество азотной кислоты употребляется для нитрования бензола, нафталина, антрацена и получения других нитропроизводных ароматического ряда, используемых в качестве полупродуктов в производстве синтетических красителей. Азотную кислоту применяют также в производстве лекарственных веществ, химикатов для фотографии и ряда других продуктов органического синтеза. Значительные количества азотной кислоты расходуются в производстве серной кислоты по нитроному способу. Кроме того, имеются и другие весьма важные области применения азотной кислоты.

Рост производства азотной кислоты тесно связан с развитием производства синтетического аммиака. Данные о масштабах мирового производства связанного азота приведены в табл. 1.

Мировое производство связанного азота в тыс. т/г
(без СССР)

Годы	Природный азот (в виде селитры)	Синтетический азот			Всего
		Азот из каменного угля (в виде аммиака)	дуговой метод	цианамидный метод	
1903	239,1	112,9	—	0,1	352
1906	290,3	149,7	—	0,7	440,1
1912	413,2	252	8,9	25,7	699,8
1914	394,6	257,9	15,9	41,5	720,9
1918	455,9	365,8	28,6	89,1	1066,9
1925	408,3	365,2	33,9	167,4	1397,3
1932	71	295	—	168	1664
1940	242	550	—	335	4892
1957	270	760	—	274	8974
1958	—	—	—	—	8533
1959	—	—	—	—	9530
1960	—	—	—	—	11057

Наиболее крупными из месторождений природных азотнокислых солей являются залежи натриевой селитры в Чили. Как видно из табл. 1, природная селитра в течение длительного вре-

мени использовалась в качестве одного из основных видов сырья для азотной промышленности. Стремление многих стран мира к независимости от источников природного азотсодержащего сырья послужило стимулом для развития синтетических методов фиксации атмосферного азота, на долю которых в настоящее время приходится 97% мирового производства связанного азота.

Данные о росте производства связанного азота в наиболее развитых капиталистических странах за последние десятилетия представлены в табл. 2.

Таблица 2

Объем производства связанного азота в некоторых капиталистических странах
(в тыс. т азота)

Страны	1951 г.	1953 г.	1955 г.	1957 г.	1959 г.	1960 г.
США	1322	1721	2326	2735	2950	3300
ФРГ	517	719	895	1065	1220	1370
Япония	455	572	650	830	920	955
Италия	178	246	350	420	473	530
Франция	274	312	400	488	556	612
Великобритания	382	432	449	455	465	495
Нидерланды	189	247	295	330	400	Нет данных
Канада	182	193	210	220	305	То же
Бельгия	181	182	223	232	260	»

В нашей стране производство связанного азота как крупная отрасль химической промышленности возникло и развивалось за годы Советской власти. В 1923 г. после реконструкции был введен в эксплуатацию первый русский азотный промышленный азотный завод в Юзовке (ныне г. Донецк). В 1925—1926 гг. были построены цехи производства азотной кислоты по способу фирмы «Фришер», оборудованные керамическими башнями.

Ввиду нерентабельности эти башни были в последующие годы снесены.

В начале 30-х гг. был введен в эксплуатацию Чернореченский азотноуглековый комбинат, в 1933 г. Березниковский, в 1934 г. Горловский и другие азотноуглековые комбинаты. На этих предприятиях азотная кислота производилась как при атмосферном, так и при повышенном давлении. В последующие годы в СССР продолжалось усиленное развитие азотной промышленности. Одновременно развивалось химическое машиностроение, создавались научно-исследовательские, конструкторские и проектные институты, которыми было выполнено большое коли-

чество работ по интенсификации и усовершенствованию производства азотной кислоты. Все это способствовало накоплению большого опыта в области производства связанного азота. Используя этот опыт, Советский Союз оказал практическую помощь в сооружении предприятий азотной промышленности отдельных странам социалистического лагеря и некоторым слабо развитым странам.

В соответствии с решениями партии и правительства об ускоренном развитии химической промышленности в ближайшие годы в СССР намечено построить и ввести в эксплуатацию ряд новых азотнотуковых комбинатов, на которых будут осуществлены более совершенные методы производства слабой и концентрированной азотной кислоты.

Методы производства азотной кислоты

Азотная кислота известна с давних времен. Начиная с XVIII в., ее получали путем разложения смеси селитры с серной кислотой.

В России первые прописи по производству азотной кислоты из селитры были составлены еще Петром 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. Он положил также начало изучению атмосферного электричества и его использованию. Продолжая эти исследования, В. Н. Каравин проводил опыты по «низведению электричества с верхних слоев атмосферы для производства селитры» и выдвинул в 1818 г. предложение об использовании электричества для этой цели.

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



Проведение реакции с меньшим расходом 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.

Разложение природной селитры серной кислотой проводили в чугунных ретортах, обогреваемых топочными газами. Выделяющаяся азотная кислоту конденсировали в холодильниках и собирали в 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 изве-

стковым молоком для поглощения окислов азота. После отгонки азотной кислоты кислый сернокислый натрий выводили из реторты в расплавленном состоянии.

Усовершенствованный Валентином вариант этого метода получения азотной кислоты состоял в том, что разложение селитры серной кислотой производилось в вакууме (до 650 мл вод. ст.). При этом температура разложения селитры снижалась до 80—160°, продолжительность отгонки кислоты сократилась до 6 час. и достигался выход азотной кислоты, близкий к теоретическому. Расход топлива составлял около 120 кг/т HNO_3 . Этот 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 разрешена 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 7500 тыс. т азота. Задача превращения инертного азота в химически активное вещество решена в результате последовательных усилий многих ученых. В 1901 г. было положено начало фиксации азота воздуха в пламени электрической дуги (дуговой метод). В 1906 г. в заводском масштабе осуществлен диаמידный метод связывания атмосферного азота. Цианамид кальция представляет собой хорошее удобрение и может служить сырьем для получения аммиака. Наконец, в 1913 г. на основе многочисленных работ был освоен промышленный метод синтеза аммиака из элементов, который получил широкое развитие и в настоящее время занял главное место в производстве связанного азота. Вскоре после этого была решена проблема 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». Именно в этом направлении и произошло развитие азотной промышленности в течение послед-

них пятидесяти лет. Д. И. Менделеев провел целый ряд работ по изучению соединений азота с кислородом и водородом. Исходя из закона замещения, он получил гидроксилламин, гидразин, азотистую кислоту и окислы азота. Менделеев подробно описал также репортный способ получения азотной кислоты и создал лабораторную установку для окисления аммиака.

Последующая деятельность химиков в области технологий связанной азота явилась логическим продолжением исследований Д. И. Менделеева.

Производство азотной кислоты по дуговому методу интересно тем, что для его осуществления не требуется получения исходного сырья и аппаратное оформление процесса несложно. Однако этот процесс требует большого расхода электроэнергии.

Окисление азота воздуха происходит при высокой температуре по реакции:



Равновесные концентрации NO при окислении атмосферного азота имеют следующие значения:

Температура, °К	1810	1880	2000	2030	2200	2400	2580	2700	3000
Концентрация NO, % объемн.	0,37	0,42	0,59	0,64	0,98	1,50	2,05	2,31	3,57

Для этой реакции дано уравнение изохоры в следующем виде:

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

где K — константа равновесия;

T — абсолютная температура.

Равновесную концентрацию окиси азота можно определить по уравнению:

$$K = \frac{C_{NO}^2}{C_{N_2} \cdot C_{O_2}} = \frac{x^2}{(79,2 - 0,5x)(20,8 - 0,5x)} \approx \frac{x^2}{1646} \quad (2)$$

где x — концентрация окиси азота, % объемн.;

79,2 — содержание азота в воздухе, % объемн.;

20,8 — содержание кислорода в воздухе, % объемн.

Решая совместно уравнения (1) и (2), можно приближенно определить равновесную концентрацию окиси азота в воздухе в зависимости от температуры по уравнению:

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

Из приведенных данных следует, что получение окиси азота необходимо вести в области высоких температур.

Исходный газ, согласно уравнению реакции получения NO, должен содержать 50% азота и 50% кислорода. При таком составе газа возможно достижение наиболее высокого выхода окиси азота и максимальной скорости реакции. Однако вследствие незначительной степени превращения азота и кислорода в окись азота применять обогащенный кислородом воздух было нецелесообразно. Для получения окиси азота практически использовался воздух.

Исследования показали, что скорость окисления азота быстро увеличивается с повышением температуры. Так, время, необходимое для образования окиси азота в количестве 50% от равновесной концентрации, при 1230° составляет 30 час., при 1630° — 124 сек., при 2030° — 0,224 сек. и при 2630° — 3,4 · 10⁻³ сек.

Исходя из того, что реакция протекает в соответствии с кинетическим уравнением второго порядка, скорость ее можно определить по уравнению

$$\frac{dx}{dt} = k_1(C_{N_2} - 0,5x)(C_{O_2} + 0,5x) - k_2x^2 \quad (3)$$

где C_{N_2} и C_{O_2} — начальные концентрации азота и кислорода в газе, % объемн.;

x — концентрация окиси азота (в % объемн.), соответствующая времени t (в сек.);

k_1 и k_2 — константы скорости прямой и обратной реакций.

Значения константы скорости обратной реакции (разложения окиси азота) можно определить в зависимости от абсолютной температуры по уравнению

$$\lg k_2 = -10,897 + 5,371 \cdot 10^{-3} T$$

Зная константу равновесия K и константу скорости реакции разложения окиси азота k_2 , можно определить константу скорости реакции образования азота:

$$k_1 = k_2 K$$

Значения k_1 в зависимости от температуры приведены ниже:

T , °К	1000	2000	2500	3000
k_1	$1,2 \cdot 10^{-14}$	$1,45 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-1}$	$1,05 \cdot 10^3$

Скорость реакции разложения NO при низких температурах мала, поэтому, несмотря на то, что окись азота при этих температурах термодинамически неустойчива, заметного разло-

жения ее не происходит. Так, время, необходимое для разложения чистой окиси азота на 50%, при 1230° составляет 197 сек., а при 2630° уменьшается до $2 \cdot 10^{-6}$ сек.

Приведенные выше данные являются приближенными, так как более поздними исследованиями установлены каталитическое влияние кислорода на скорость разложения окиси азота и цепной механизм этой реакции.

По А. И. Розловскому, кинетика реакции разложения окиси азота описывается уравнением:

$$-\frac{d\rho_{\text{NO}}}{dt} = k_a \rho_{\text{NO}}^2 + k_b \rho_{\text{NO}} \sqrt{P_{\text{O}_2}}$$

где ρ_{NO} и P_{O_2} — парциальные давления окиси азота и кислорода, *атм*;

τ — время, сек.;

k_a — константа скорости бимолекулярной реакции, соответствующая энергии активации 78,2

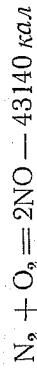
ккал/моль;

k_b — константа скорости цепной реакции, соответствующая энергии активации 84,8

ккал/моль.

Таким образом, для получения значительных количеств окиси азота окисление N_2 целесообразно проводить при высокой температуре. Однако чтобы предотвратить снижение концентрации NO (вследствие ее разложения) до равновесного состояния, соответствующего более низкой температуре, необходимо быстрое охлаждение газа. При 3000° равновесная концентрация окиси азота достигается почти мгновенно и составляет 4,6%, но вследствие охлаждения газа и происходящего при этом быстрого смещения равновесия влево она фактически равна только 2—1,5%.

Если бы вся затраченная электроэнергия могла быть использована для реакции



то на 1 *квт-ч* должно было бы получаться 2500 г азотной кислоты. В действительности выход азотной кислоты составляет лишь 55—80 г на 1 *квт-ч*.

Для окисления азота ранее широко применялись печи Биркеланда и Эйде, в которых электрическая дуга под действием электромагнита сплющивалась в диск и растягивалась по направлению электродов. Диаметр диска достигал 3 м. Мощность печи составляла от 300 до 1000 *квт*, напряжение 5000 в при частоте 50 герц.

Полученная окись азота перерабатывалась далее в азотную кислоту способом, аналогичным применяемому в настоящее время для переработки окиси азота, образующейся при контактом окисления аммиака.

А. И. Горбов и В. Ф. Миткевич сконструировали более эффективную печь, оригинальной особенностью которой являлась воронкообразная форма пламени электрической дуги. Эта печь присоединялась непосредственно к холодильнику, охлаждаемому водой. Перерабатываемый воздух, проходя сквозь воронку, тесно соприкасался с пламенем дуги и затем быстро охлаждался в холодильнике. Это позволило получить окись азота более высокой концентрации, достигавшей 2,5%. Однако в условиях царской России метод Горбова и Миткевича не нашел широкого применения.

Дуговой метод связывания азота, как видно из табл. I (стр. 10), достиг наибольшего развития в 1925 г. В 1932 г. этот метод получения азотной кислоты был полностью вытеснен методом контактного окисления синтетического аммиака.

Общий расход электроэнергии на получение водорода и азота, синтез аммиака и окисление его в азотную кислоту составляет в пересчете на топливо (по эквиваленту) около 6—8 т угля на 1 т связанного азота вместо 64 т угля по дуговому методу. Таким образом, косвенный способ получения азотной кислоты из азота, связанного в аммиак, оказался более рентабельным, чем прямое взаимодействие атмосферного азота с кислородом.

Однако исследования процессов непосредственного соединения азота с кислородом продолжают, и в настоящее время в этой области получены некоторые положительные результаты. Проводятся опыты фиксации азота под высоким давлением, что позволяет достигать более высокой температуры электрической дуги и, следовательно, более высокой концентрации окиси азота, чем ранее (при 100 ат образуется 9% NO).

Интересные результаты получены Н. Н. Семеновым при взрывном окислении азота кислородом в присутствии горючих газов — метана, водорода и окиси углерода. Эти опыты, проведенные в полузаводском масштабе, показали, что при сжигании коксового газа в воздухе развивается температура около 2000° и что в этих условиях удается получить нитрозные газы, содержащие до 1,5—1,6% NO . При условии использования тепла горючих газов такие нитрозные газы могут применяться в качестве сырья для получения азотной кислоты и ее солей.

Несколько лет тому назад в США был испытан регенеративный способ получения окиси азота из воздуха при температуре около 2100°, развивающейся при сжигании метана, с последующим быстрым охлаждением (закалкой) газа.

концентрации $5.5 \cdot 10^{-5}$ молей в 1 л газа при 17°). В предэкспоненциальном члене этих уравнений одновременно учтено влияние кислорода на скорость реакции.

Перспективны работы по непосредственному окислению азота в электроразрядных трубках. Следифический характер воздействия электрического разряда на процесс окисления азота был установлен Габером. Применяя разрядные трубки, охлаждаемые водой, он получил при давлении 100 мм рт. ст. и средней температуре газа около 1000° высокие выходы окиси азота, которые по чисто термическому способу окисления азота достигимы лишь при очень высоких температурах. Так, при использовании воздуха выход окиси азота составлял 9,5%, что, согласно уравнениям (1) и (2), соответствует термодинамической температуре 4060° , а для смеси кислорода и азота, содержащей 51% азота, выход окиси азота составлял 14,3%, чему соответствует термодинамическая температура 4380° .

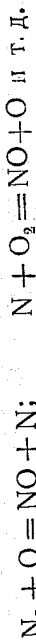
Н. И. Кобозев, С. С. Васильев и др. дали теоретическое обоснование метода прямого синтеза окиси азота. По их данным, механизм реакций, активированных чисто термическим путем, отличается от механизма реакций, активированных электрической энергией, хотя в обоих случаях сохраняется одинаковый энергетический барьер. При подводе электрической энергии часть ее, прежде чем превратиться в тепловую энергию, может произвести ряд активационных процессов. Этим путем можно создать повышенную концентрацию активных молекул, значительно отличающуюся от обычно достигаемой при чисто термическом равновесии. Таким образом, при разряде часть электрической энергии может создать в процессе активирования температуру в десятки тысяч градусов, на много превышающую среднюю температуру газа в разрядной трубке. Окись азота, образовавшаяся при высоких температурах, быстро стабилизируется при соприкосновении с окружающей газовой средой, имеющей сравнительно низкую температуру.

Интересные работы по изучению прямого окисления азота в электрических разрядах были проведены в последние годы Н. И. Кобозевым, Е. Н. Еремичевым, С. С. Васильевым, К. Н. Мочаловым, Т. В. Заболотским, Н. И. Некрасовым. Они исследовали влияние электрических параметров разряда на выход окиси азота, а также зависимость достигаемой концентрации окиси азота и расхода электроэнергии от условий процесса, конструкции газоразрядной трубки и материала электродов.

Установлено, что удельный расход электроэнергии снижается почти во всех случаях, когда получается низкая концентрация

В настоящее время изучается возможность получения окиси азота в качестве побочного продукта в генераторах прямой трансформации тепловой энергии сжигания газов (при $3000-5000^\circ$) в электрическую энергию.

Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников и Д. А. Франк-Каменецкий в работе, посвященной окислению азота при горении, изучали кинетику процесса и механизм реакции. Им было установлено, что концентрация окиси азота при горении и взрывах в присутствии различных горючих газов зависит только от разницы температур при этом температуры, т. е. от теплотворной способности взрывчатой смеси. Следовательно, концентрация окиси азота в горючих смесях определяется пределом термодинамического равновесия [уравнения (1) и (2)]. В то же время установлено, что окисление азота при горении является цепной реакцией и, в соответствии с теорией Н. Н. Семенова, протекает по уравнениям:



Следует напомнить, что на возможность образования окиси азота в горючих смесях указывал еще Д. И. Менделеев в «Основах химии».

На константу скорости реакции оказывает большое влияние концентрация кислорода. Цепной механизм реакции, однако, не противоречит представлению о ее термическом характере, так как концентрация атомов кислорода и азота полностью определяется концентрацией молекул кислорода и азота. Если пользоваться уравнением (3) второго порядка для определения скорости образования окиси азота или ее разложения, то константы скорости, по данным указанных авторов, можно определить из следующих уравнений:

$$k_1 = 6 \cdot 10^2 \frac{129000}{T} - \frac{86000}{RT} \quad k_2 = 3 \cdot 10^{8e} - \frac{86000}{RT}$$

где 129 000 — энергия активации реакции образования окиси азота, кал/моль;

86 000 — энергия активации реакции разложения окиси азота, кал/моль;

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

T — абсолютная температура, °К;

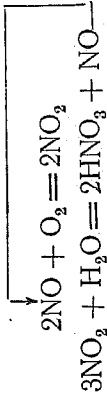
k_1 и k_2 — константы скорости прямой и обратной реакции.

Константы скорости k_1 и k_2 даны в следующей системе единиц: время — в секундах; концентрации, выраженные через парциальные давления, — в мм рт. ст. (1 мм рт. ст. соответствует

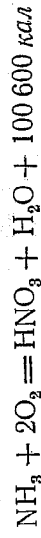
Процесс получения азотной кислоты контактным окислением аммиака можно разделить на две стадии. Первая стадия — окисление аммиака в окись азота — изображается в общем виде уравнением



Вторая стадия — окисление окиси азота в высшие окислы и образование из них азотной кислоты — представляется следующими уравнениями:



Суммарная реакция получения азотной кислоты без учета побочных процессов, идущих с образованием элементарного азота, может быть представлена уравнением



Исследования процесса окисления NH_3 были начаты давно, но промышленное применение этот способ получил лишь после возникновения производства дешевого аммиака. Имеются указания, что еще в 1800 г. окислы азота были получены при пропускании через накаленную железную трубку аммиака с избытком кислорода. Для получения азотной кислоты путем окисления аммиака Ф. Кульманн применил в качестве катализатора платину. Пропуская смешанный с воздухом аммиак через разогретую до 300° стеклянную трубку, содержащую платину, он получил окислы азота, азотистую и азотную кислоты.

Полученные азотной кислоты окислением аммиака воздухом на платиновом катализаторе впервые осуществлено на опытной установке в 1907 г. В последующие десятилетия было построено несколько таких установок, но техническое оформление этого процесса оставалось неизвестным до окончания первой мировой войны.

В России И. И. Андреев, независимо от других исследователей, изучал возможность получения азотной кислоты контактным окислением аммиака и разработал этот технологический процесс. За исключительно короткой промежуток времени он исследовал весь процесс получения азотной кислоты из аммиака сначала в лабораторных, а затем в полупромышленных условиях и определил выход окиси азота на платине в зависимости от скорости газа, температуры и состава аммиачно-воздушной смеси. В сконструированном им же аппарате были проведены ис-

окиси азота, однако при этом затрудняется последующая переработка образовавшихся нитрозных газов.

Т. В. Заболотский показал, что при окислении азота в высокочастотном разряде (10^6 герц) наблюдается значительно больший выход окиси азота, чем в низкочастотном разряде (50 герц) или в разряде постоянного тока. При прямом окислении азота воздухом, обогащенным кислородом, была достигнута концентрация 9—10% NO , выход ее составил до 2,6 г-мол на 1 квт-ч, что соответствует расходу около 28 000 квт-ч электроэнергии на 1 т связанного азота.

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

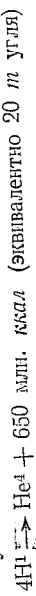
В последнее время ведутся многочисленные исследования в области превращения ядерной энергии в химическую. Известно, например, что одновременно с этими превращениями происходит образование окислов азота. Окислы азота были также непосредственно получены при воздействии на жидкий и газообразный воздух электронов и гамма-лучей от кобальтового источника.

Проведенные П. Хартеком и С. Дондесом* опыты прямого облучения в урановом ядерном реакторе смеси воздуха и кислорода показали возможность получения окислов азота концентрацией 11—15%. Наиболее благоприятными условиями оказались: температура около 200° , давление выше 10 атм, содержание азота в смеси с кислородом порядка 80% (г. е. обычный состав воздуха). При плотности потока тепловых нейтронов $3,8 \cdot 10^{12}$ см²-сек и продолжительности облучения 14 400 мин. получалось 11,2—9% NO_2 , выход составил 4—5 моль двуокиси азота на 100 электрон-вольт. Использование энергии деления U_{235} составляло при этом около 10%. В реакторе при сопряжении воздуха с мелкодисперсным U_{235} молекулы азота и кислорода ионизируются и разлагаются осколками деления, что дополняет действие бета- и гамма-излучения. При делении 1 моль U_{235} освобождается энергия порядка 170 Мэв, при этом образуется около $5 \cdot 10^6$ моль двуокиси азота, что эквивалентно 230 т концентрированной азотной кислоты или приблизительно 390 т 58%-ной азотной кислоты. Одновременно в реакторе получается тепло, используемое обычным способом для получения пара, и довольно большое количество закиси азота.

Необходимо учитывать, что при этом в результате наведенной радиоактивности может образоваться углерод C^{14} (около 5 г C^{14} в виде CO и CO_2 на 1 моль урана). Удаление радиоактивного C^{14} следует производить после поглощения окислов азота водой. Окись углерода можно окислить над катализатором до двуокиси углерода, а CO_2 поглотить раствором гидроокиси кальция.

Все это указывает на перспективность процесса прямого синтеза окиси азота непосредственно из азота и кислорода воздуха.

Возрождение прямого способа получения окиси азота возможно также при практическом осуществлении регулируемой реакции сжигания водорода в гелий:



Благодаря высокой температуре при этом можно будет получать окись азота высокой концентрации.

* P. Harteck, S. Dondes Превращение ядерной энергии в химическую Nucleonica, 14, № 7, 22 (1956). Химия и химическая технология, вып. 8, 1957, стр. 152.

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



И. И. Андреев (1880—1919 г.).

В течение года были получены данные, необходимые для проектирования и строительства азотнокислотного завода. На основе этих данных в России (в Юзовке) в 1916 г. И. И. Андреевым, Н. М. Кулепестовым и А. К. Колосовым был построен первый азотнокислотный завод (рис. 1) производительностью 10 тыс. т аммиачной селитры в год. Завод был оборудован 42 контактными аппаратами (диаметром 0,3 м) и 11 гранитными башнями для абсорбции окислов азота и по технике оборудования контактного отделения 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

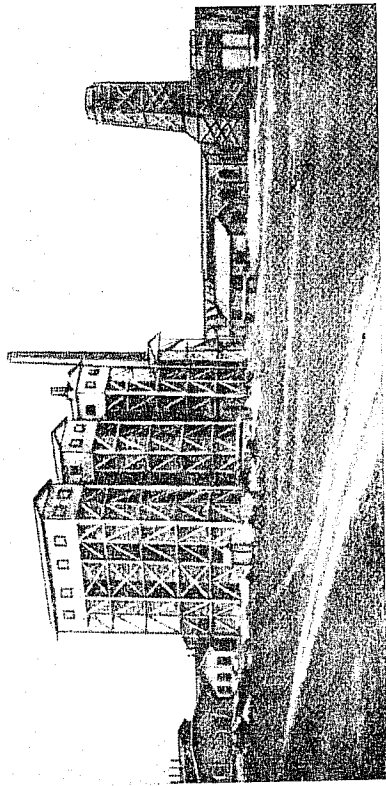


Рис. 1. Юзовский азотнокислотный завод, построенный в 1916 г.

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.

ЛИТЕРАТУРА

- М. В. Ломоносов, Первые основания металлургии и рудных дел, Полное собрание соч., т. 5, стр. 397, Изд. АН СССР, 1954.
 Д. А. Эштейн, Синтетическая азотная кислота, Госхимтехиздат, 1933.
 П. М. Лукьянов, Курс химической технологии минеральных веществ, ч. 1, Госхимтехиздат, 1934.
 И. Е. Ададуров, Азотная кислота, Госхимтехиздат, 1934.
 И. И. Андреев, Исследование в области азотных соединений, Научн. хим.-техн. изд., 1921.
 А. К. Колосов, Контактное производство азотной кислоты, Научн. хим.-техн. изд., 1923.
 Д. И. Гамбург, Основоложники азотной промышленности России И. И. Андреев, Усл. хим., 14, № 3, 239 (1945).
 В. И. Атрощенко, О развитии основной химической промышленности, Труды Харьковского политехнического института, т. XVIII, вып. 5, 1958, стр. 5.
 Н. М. Жаворонков, Азот в природе и технике, Изд. «Правда», 1951.
 Н. М. Жаворонков, Источники технического связанного азота, Изд. «Правда», 1951.
 Сб. «Пути снижения капиталовложений в строительство азотных предприятий», Отраслевое бюро техн. информации ГИАП, 1958.
 П. М. Лукьянов, К вопросу о создании в России производства синтетической азотной кислоты, Труды Института истории естествознания и техники АН СССР, т. 18, 1958, стр. 385.

- П. М. Лукьянов, К истории фиксации атмосферного азота в России, Труды Института истории естествознания и техники АН СССР, т. 30, 1960, стр. 20.
 Н. И. Кобозев, С. С. Васильев, Об активационных процессах при реакциях в электрических разрядах, ЖФХ, 10, № 4—5, 543 (1937).
 К. Н. Мочалов, Синтез окиси азота в высокочастотном разряде, ДАН СССР, 18, № 6, 229 (1938).
 Т. В. Заболотский, Прямое окисление азота. Хим. наука и пром., № 6, 680 (1956).
 А. И. Розловский, Кинетика и механизм разложения окиси азота, ЖФХ, 30, № 6, 1349 (1956).
 А. И. Саханов, Получение азотной кислоты и ее солей из воздуха, Московский сельскохозяйственный институт, Труды Комиссии по добыче азотно азотистых соединений, вып. I, 1912.
 В. И. Медведовский, Азот, Изд. АН СССР, 1957.
 Я. Б. Зельдович и др., Окисление азота при горении, Изд. АН СССР, 1947.

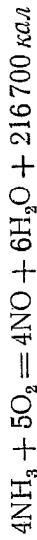
ГЛАВА I

КОНТАКТНОЕ ОКИСЛЕНИЕ АММИАКА

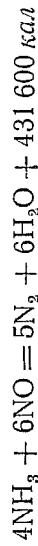
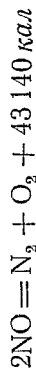
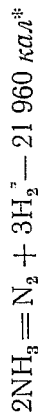
1. Общие условия и механизм окисления аммиака

Многочисленные исследования показывают, что при окислении аммиака в зависимости от примененного катализатора и условий протекания процесса можно получить окись азота, элементарный азот или закись азота.

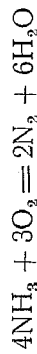
При контактном окислении аммиака возможны следующие реакции:



Кроме того, могут протекать и побочные реакции, идущие без участия катализатора:



Разложение аммиака на азот и водород может происходить при высокой температуре на пути подвода аммиачно-хлоридной смеси к контактному аппарату и катализатору, а разложение окиси азота на азот и кислород возможно после прохождения катализатора и на выходе из контактного аппарата. В конечном итоге три приведенные выше побочные реакции могут быть выражены следующим суммарным уравнением:



Термодинамические расчеты изменения свободной энергии показывают, что все три основные реакции окисления аммиака могут практически протекать до конца.

* С последующим окислением водорода в воду.

Вычисленные по уравнению Нернста константы равновесия при 900° имеют следующие значения:

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

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

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

Превращение аммиака в конечные продукты при 900° достигает почти 100%, поэтому все три реакции можно рассматривать как практически необратимые, смещенные в правую сторону. Однако из значений констант равновесия следует, что при окислении аммиака превращение в элементарный азот может быть наиболее полным и что 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 каталитическим действием катализаторов.

По представлению Д. И. Менделеева и Н. Д. Зелинского, катализатор непосредственно участвует в реакции. Молекулы реагирующих веществ подвергаются на катализаторе деформации, что является основной причиной их высокой реакционной способности в присутствии катализатора и приводит к возникновению активных соединений, богатых свободной энергией с последующим образованием конечных продуктов.

Особенность катализатора, обладающего избирательным действием, заключается в ускорении лишь одной из нескольких возможных реакций. Вообще же аммиак способен реагировать в нескольких термодинамически возможных направлениях, образуя различные устойчивые продукты, в данном случае окись азота, элементарный азот, а иногда закись азота. 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. 2.

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

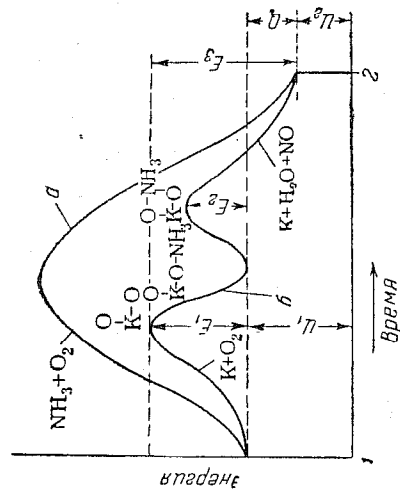
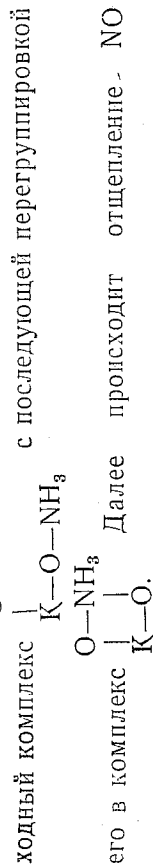


Рис. 2. Энергетическое состояние экзотермической реакции окисления аммиака: 1 и 2 — исходное и конечное состояния; K — катализатор; E_1 , E_2 — энергии активации исходных, промежуточных и конечных продуктов; Q — внутренняя энергия начального и конечного состояний; Q — теплотой эффект реакции (кривая a соответствует процессу гомогенного окисления NH_3 , кривая b — процессу гетерогенного окисления).

Затем происходит активированная адсорбция аммиака, требующая меньшей энергии активации. При этом образуется переходный комплекс



Далее происходит отщепление NO и H_2O . Этот процесс и показан на рис. 2.

Зависимость константы скорости реакции от температуры и энергии активации выражается следующей формулой:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

или

$$k = ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (I, 1)$$

где E — наблюдаемая кажущаяся энергия активации;
 R — газовая постоянная (1,987 кал/град · г-мол);
 T — абсолютная температура;
 a — постоянная.

Проведенные реакции в присутствии катализатора позволяют снизить энергию активации, что в соответствии с уравнением (I, 1) приводит к увеличению скорости реакции. Если катализатор снижает энергию активации от E до $E-m$, то в присутствии катализатора реакция идет быстрее в n раз, причем

$$n = \frac{e^{-\frac{E-m}{RT}}}{e^{-\frac{E}{RT}}} = e^{\frac{m}{RT}}$$

Снижение энергии активации обусловлено промежуточным взаимодействием компонентов реакции на поверхности катализатора, которое способствует протеканию реакции в желательном направлении. При образовании промежуточных поверхностных соединений кристаллическая структура катализатора в общем не изменяется. При активированной адсорбции и образовании поверхностных соединений процесс окисления аммиака происходит с меньшей затратой внешней энергии. Из числа потенциальных термодинамически возможных реакций в присутствии катализатора в первую очередь протекает та реакция, которая требует наименьшей энергии активации. Одним из критериев активности катализаторов является их удельная поверхность.

Основным положением теории гетерогенного катализа является утверждение, что катализ происходит не на всей поверхности катализатора, а на ее активных участках. При этом активность катализатора обычно связана с физической неоднородностью его поверхности, а именно с наличием ребер, пик, изъёмов в решетке, разрыхлений, а также со скоплением на некоторых участках атомов со свободными валентностями. Работами С. З. Рогинского установлено, что активность катализатора определяется также химической неоднородностью поверхности, связанной с промотирующим действием различных адсорбированных газов и с образованием на активных центрах твердой фазы неустойчивого состава. Введение не-

которых металлов, так называемых активаторов, в основной катализатор иногда вызывает увеличение количества активных центров и тем самым повышение активности катализатора.

Следует отметить, что представленные об активных центрах в качестве основного положения теории гетерогенного катализа не являются общепризнанным и разделяется только частью ученых.

При протекании каталитической реакции наряду с воздействием катализатора на реагирующее вещество, по Г. К. Борскову, происходит и воздействие реакционной системы на катализатор, приводящее к изменению его состава и, следовательно, свойств. Активность катализатора может меняться в зависимости от соотношения исходных компонентов и степени их превращения.

Время достижения «стационарной» каталитической активности зависит от условий проведения процесса.

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 в 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 контролирующей стадии можно установить скорость суммарного процесса и, исходя из этого, вывести уравнение для расчета скорости процесса.
- Для окисления аммиака необходимым катализатор, обладающий избирательными свойствами, на котором скорость реакции образования окиси азота была бы наибольшей, т. е. предвостановилась бы возможность направить реакцию в сторону обра-

зования окиси азота, а не элементарного азота. Окисление аммиака воздухом без катализатора приводит к образованию только элементарного азота; в присутствии катализатора, помимо азота, можно получить окись или закись азота или оба этих соединения.

Так, при окислении аммиака на марганцевом катализаторе при низких температурах 70% NH_3 образует закись азота. Из графика, представленного на рис. 3, видно, что с повышением

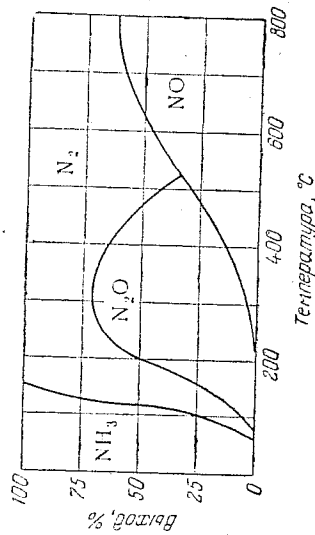


Рис. 3. Состав газа, образующегося при окислении аммиака на марганцевом катализаторе.

температуры до 250° из аммиака вначале образуются только элементарный азот и закись азота. При 250° примерно 70% окисляемого аммиака образует закись азота, а 30% — элементарный азот. Дальнейшее повышение температуры приводит к образованию окиси азота и к уменьшению количества закиси азота. При 800° 65% аммиака образуют окись азота и 35% — элементарный азот, а закиси азота не получается совсем.

В. Ф. Постников и Л. Л. Кузьмин показали, что при 200—300° на марганцевом катализаторе, активированном висмутом, при содержании до 10,5% аммиака в аммиачно-воздушной смеси 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 (пирролита) при 350° образуется 81% N_2O , при 300° аммиак не вступает в реакцию, а выше 400° образуется NO_2 . Этот процесс получения закиси азота в настоящее время приобретает практическое значение.

На других катализаторах и в области более высоких температур (600—1000°) закись азота не образуется, но получают одновременно элементарный азот и окись азота в разных

соотношениях. На платиновом катализаторе удаётся окислять 99% аммиака до окиси азота.

Катализатор из платинового сплава в настоящее время считается наилучшим для избирательного окисления аммиака в окись азота.

Энергия активации процесса окисления аммиака до окиси азота на таком катализаторе составляет около 15 000 кал/моль.

Платина хорошо адсорбирует кислород, на ее поверхности образуется слой кислорода толщиной, соответствующей пяти молекулам O_2 . Слабее платина адсорбирует водород и аммиак, азот почти не адсорбируется ею. Для окисления аммиака требуется значительный избыток кислорода, что способствует ускорению реакции и увеличению выхода окиси азота. При избытке кислорода вероятность адсорбции платиной окиси азота и паров воды очень мала.

Контролирующую стадию процесса окисления аммиака до последнего времени не удалось определить. Поэтому не установлено и кинетическое уравнение, определяющее зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих газов и их температуры.

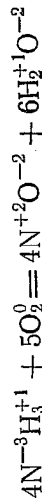
Существуют лишь эмпирические уравнения, связывающие эти параметры.

Л. Е. Апельбаум и М. И. Темкин утверждают, что скорость окисления аммиака определяется его диффузией к поверхности катализатора как наиболее медленной стадией, контролирующей весь процесс в целом. На самом катализаторе протекает образование окиси азота и элементарного азота. Исходя из кинетики диффузии, указанные исследователи предложили уравнение для определения количества реагирующих газов.

Необходимо отметить, что приведенные выше реакции окисления аммиака являются суммарными и не отражают происходящих при этом элементарных каталитических процессов. Возникает вопрос о механизме химического превращения, об элементарных стадиях, связанных с образованием промежуточных соединений, посредством которых осуществляется переход реагирующей системы от исходного состояния к конечному. К предположению об образовании промежуточных веществ приводят и соображения об энергии активации. Образование из исходного вещества промежуточного соединения и дальнейшее превращение его в конечный продукт должны происходить с меньшей энергией активации, чем непосредственное превращение исходного вещества в конечный продукт; это более выгодный путь протекания реакции. Порядок реакции при этом снижается.

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. Андрусевым, Г. К. Боресковым, Д. А. Эштейном и авторами, при стехиометрическом отношении $O_2 : NH_3 = 5 : 4$ 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 образовываться на различных катализаторах разные типы связей с поверхностью и в зависимости от условий давать различные 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 ослабляется связь между атомами в молекулах O_2 и образуется перекисный комплекс адсорбции катализатор—кислород. В последующей стадии активированной адсорбции аммиака образуется новый комплекс катализатор—кислород—аммиак (см. рис. 2, стр. 27). Далее происходит перераспределение электронных связей, и атомы азота и водорода, соединяясь с кислородом, образуют воду и окись азота:



Таким образом, при гетерогенном окислении аммиака существуют минимум два переходных состояния с меньшей энергией активации, чем при гомогенном окислении. Чем активнее катализатор, тем меньше энергия активации и тем возможнее образование продуктов с меньшей энергией связи. Гомогенное же окисление аммиака приводит к образованию только азота. По Г. К. Борескову, энергия активации адсорбции кислорода составляет 22000 кал/моль , а энергия активации взаимодействия аммиака с адсорбированным кислородом — около 10000 кал/моль .

Процесс окисления аммиака на поверхности платины схематично представлен на рис. 4.

Адсорбированный кислород не входит в кристаллическую решетку платины, незначительное его количество находится в ней в растворенном состоянии, часть адсорбированного азота 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. Вновь образующиеся 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 адсорбируемые на поверхности катализатора.

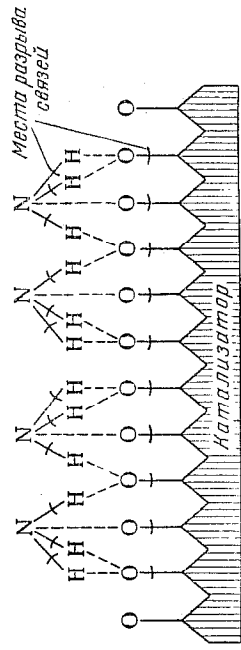


Рис. 4. Схема процесса окисления аммиака на поверхности платины (сплошными линиями — обозначены ранее возникшие связи, пунктирными линиями — обозначены вновь образующиеся связи).

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 нашей схеме 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 платиновый катализатор окисляет аммиак с большим выходом окиси азота примерно при одинаковом времени сокращения с катализатором. Следовательно, количество активных центров на поверхности губчатой платины достаточно велико для обеспечения высокой плотности покрытия поверхности кислородом и аммиаком. По мнению авторов и ряда других исследователей, окись азота может образоваться только на поверхности катализатора, в отличие от азота, который образует-

ся также в объеме до и после прохождения газа через катализатор. В этом заключается роль и назначение катализатора в процессе 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 контактного аппарата 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, но зато она в течение длительного времени сохраняет высокую активность, обладает достаточной устойчивостью и механической прочностью и легко регенерируется. Сетчатая форма современных платиновых катализаторов дает возможность использовать наиболее простой тип контактных аппаратов. Наконец, платина легче разогревается до температуры зажигания* и расход ее на единицу продукции незначителен.

Практически применяются сетки из сплавов платины с иридием или с родием и палладием.

В производстве азотной кислоты не применяют носителей для платины и ее сплавов, так как при наличии носителей довольно быстро снижается активность катализатора и затрудняется его регенерация. На современных заводах платину для катализаторов применяют в виде сеток, лишь на нескольких старых заводах катализатор имеет форму спирали, выполненной из платиновой фольги. Эту фольгу в виде двух полос (гладкой и гофрированной) шириной 20 мм свертывают вместе в спираль диаметром до 75—100 мм.

Благодаря сетчатой форме создается большая поверхность катализатора в контактном аппарате 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 с таким расчетом, чтобы свободная площадь сетки оставалась в указанных пределах.

В табл. 3 приводится характеристика применяемых катализаторных сеток.

* Температура начала реакции образования окиси азота.

Таблица 3

Характеристика катализаторных сеток

Диаметр проволоки, мм	Число плетений на 1 см ²	Вес 1 м ² сетки, г	Площадь 1 м ² сетки, м ²	Свободная площадь, %	Свободный объем, %
0,05	3600	505	1,884	49,0	52,9
0,06	1024	389	1,206	65,3	69,8
0,07	1024	529	1,407	60,2	64,8
0,09	1024	876	1,810	50,7	54,8

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

Состав: Pt+4%Pd+3,5% Rh (для работы при атмосферном давлении)
Pt+7,5% Rh (для работы при повышенном давлении)

Размеры: толщина проволоки 0,092 мм
число ячеек 32 на 1 пог. см, или 1024 на 1 см².

В контактных аппаратах, работающих при атмосферном давлении, устанавливают от 2 до 4 сеток, чаще всего 3 сетки. В аппаратах, работающих под давлением до 8 атм, размещают от 16 до 18 сеток. При установке одной сетки часть молекул аммиака не соприкасается с катализатором, что понижает выход окиси азота. В наилучших условиях степень контактирования* на одной сетке может достигать 86—90%, на двух сетках 95—97%, на трех 98%. При излишне большом количестве сеток производительность контактного аппарата возрастает, но одновременно сильно увеличивается сопротивление газовому потоку. Сетки должны плотно прилегать друг к другу, в противном случае в свободном пространстве между ними протекает ряд гомотермических реакций, снижающих выход окиси азота.

Данные Ф. М. Вайнштейн и М. В. Полякова об изменении степени контактирования в зависимости от расстояния между двумя сетками представлены в табл. 4.

На новых сетках не сразу достигается высокий выход окиси азота. При температуре контактирования около 600° активность платиновых сеток повышается на протяжении нескольких суток. При температуре контактирования около 900° процесс активации сеток заканчивается за 8—16 час. Если новые,

* Степенью контактирования называется величина, показывающая, какая часть аммиака, введенного в контактный аппарат, прореагировала до окиси азота. Степень контактирования выражают в процентах или в долях единицы.

Таблица 4

Зависимость выхода NO от расстояния между сетками (при 600°)

Число сеток	Расстояние между сетками, мм	Степень контактирования, %	Число сеток	Расстояние между сетками, мм	Степень контактирования, %
1	—	90,24	2	7	95,78
2	0	97,00	2	12	95,50
2	2	96,00	2	17	93,60

хорошо промытые сетки предварительно прокалить в водородном или аммиачном пламени, период активации значительно сокращается.

В процессе эксплуатации платиновых сеток их поверхность сильно разрыхляется, эластичные сетки делаются хрупкими,

гладкие и блестящие нити их становятся губчатыми и маговыми. 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 по нашему мнению, сильно преуменьшено.

Отравление катализатора примесями, которые содержатся в поступающем газе, может в дальнейшем вызвать снижение его активности.

Внешний вид поверхности сеток до и после активации представлен на рис. 5. Разрыхление поверхности платиновых сеток с течением времени приводит к сильному разрушению сеток, что вызывает большие потери платины.

Платина, предназначенная для изготовления катализатора, не должна содержать железа; уже при 0,2% Fe значительно снижается выход окиси азота.

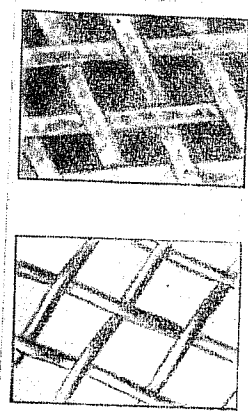


Рис. 5. Вид платиновой сетки (увеличено):
А — неактивированная сетка; Б — активированная сетка.

большее геометрической поверхности сеток до и после активации по нашему мнению, сильно преуменьшено.

Отравление катализатора примесями, которые содержатся в поступающем газе, может в дальнейшем вызвать снижение его активности.

Внешний вид поверхности сеток до и после активации представлен на рис. 5. Разрыхление поверхности платиновых сеток с течением времени приводит к сильному разрушению сеток, что вызывает большие потери платины.

Платина, предназначенная для изготовления катализатора, не должна содержать железа; уже при 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 применяются, 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 большая активность и, в особенности, механическая прочность свойственны сплавам платины с родием.

Ниже приводятся данные С. Хэндфорта и Д. Тиллея об активности платино-родиевых сеток (активность выражена степенно контактирования в процессе окисления при 900° и одинаковой скорости газа):

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

При повышении содержания родия в платино-родиевом сплаве от 0 до 10% выход окиси азота в процессе окисления аммиака увеличивается от 95 до 97,5% при 850° и от 93 до 97% при 800°. Из приведенных данных видно, что наилучший выход окиси азота достигается при применении сплавов платины, содержащих 10% родия.

Однако, учитывая более высокую стоимость родия по сравнению с платиной, содержание его в сплавах обычно уменьшают до 7—5%.

При окислении аммиака под давлением на платино-родиевых сетках получается значительно больший выход окиси азота, чем на платиновых.

При окислении аммиака на платиновом катализаторе под атмосферным давлением выход окиси азота составляет 95—97% под давлением 8 ат 94—96%.

Отечественные предприятия применяют катализатор следующего состава: 93% Pt, 3% Rh, 4% Pd. По активности и механической прочности он почти не уступает платино-родиевому сплаву, содержащему 7% Rh. Следует отметить, что благодаря добавлению к платине (темпл. плав. 1773°) более высокоплавкого металла — родия (темпл. плав. 1985°) точка плавления сплава повышается и катализатор становится более стойким в условиях эксплуатации при повышенной температуре. При введении в сплав палладия (темпл. плав. 1554°) механическая проч-

ность катализатора уменьшается, но повышается его каталитическая активность.

Активность других сплавов характеризуется данными, приведенными в табл. 5.

Таблица 5

Максимальная степень превращения аммиака в окись азота на различных катализаторах

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

Высокую активность платины и в особенности сплавов платины с родием и палладием В. П. Марков, в соответствии с его гипотезой механизма окисления аммиака, объясняет тем, что эти металлы адсорбируют не только кислород, но и водород, способствующий разложению гидросиламина.

В последнее время в качестве новых катализаторов окисления аммиака предложены следующие сплавы: Pt+50% Pd; Pt+10% Re; Pt+10% Th. Катализатор, содержащий 10% сколько активнее чисто платинового катализатора.

По данным И. Е. Адаурова, активными являются также сплавы, у которых постоянная решетка кристаллов катализатора близка к постоянной решетке платины, равной 3,903 Å.

В качестве катализаторов окисления аммиака исследовали сетки из разных 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 таких катализаторов наблюдались большие потери платины.

Были испытаны также окислы почти всех металлов. Наиболее активными оказались окиси железа, кобальта и серебра, дававшие до 75—90% конвертирования. Активирование небольшими добавками разных металлов значительно повышало активность окисных катализаторов. В большинстве случаев наибольшее эффективное содержание промотора в сплаве составляло от 3 до 9%. Такие катализаторы изготовляли осаждением 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. 6 перечислены наиболее активные неплатиновые катализаторы.

Таблица 6

Активность неплатиновых катализаторов

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

На практике при окислении аммиака испытывали, например, железный катализатор, содержащий в качестве активаторов 3% MnO₂ и 6% Bi₂O₃. Катализатор имел форму колец диаметром 6—8 мм и располагался в виде слоя толщиной 600 мм на шамотных колосниках. Такая форма катализатора очень удобна, так как позволяет создать большую поверхность контакта при малом сопротивлении газовому потоку. Температура контактирования была равна 750—800°, температура зажигания 600°. Выход окиси азота вначале составлял 94%, но через 3 месяца снизился до 92—90%. Срок службы описанного катализатора не превышал 100 суток. Через 1 м² поперечного сечения катализаторного слоя проходило до 0,7 т аммиака в сутки.

Испытывался также кобальто-алюминиевый катализатор, который изготовлялся путем смешения в шаровой мельнице шавеле-

вокислого кобальта Co_2O_4 и азотнокислого алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ с последующим обезвоживанием и разложением смеси при $500-600^\circ$. Полученную массу после тонкого измельчения брикетировали в таблетки. Лучший кобальто-алюминиевый катализатор содержал 85% закись-окиси кобальта Co_2O_4 и 15% окиси алюминия Al_2O_3 . Насыпной вес катализатора составлял $0,37 \text{ г/см}^3$. Выход окиси азота при температуре контактирования $600-800^\circ$ вначале был равен 95—96% и снижался до 88% через месяц. Толщина слоя контактной массы составляла 30 мм.

На 1 м^2 площади сечения контактного аппарата окислялось до $1,6 \text{ т}$ аммиака в сутки. Этот катализатор обладал малой прочностью.

На некоторых заводах нашей страны применяется кобальтовый катализатор, содержащий 98% $\text{CoO} + \text{Co}_2\text{O}_4$. Выход окиси азота на таком катализаторе в первое время достигает 95—96%, но через 20—25 суток снижается до 90—87%.

Высокий выход возможен также на железо-хромовом катализаторе.

Все переокисленные выше неплатиновые катализаторы непригодны для окисления аммиака при повышенном давлении, так как со временем они сильно теряют активность («затухают»).

Кроме окисных катализаторов, испытывались катализаторы на силикатной основе, приготовленные осаждением металлов из растворов солей вместе с силикагелем. Эти катализаторы, особенно вынадиевые и хромовые, очень активны и дают выход окиси азота до 97—98%, однако активность их быстро снижается.

На некоторых заводах нашел применение предложенный Д. А. Эпштейном и Н. М. Ткаченко двухступенчатый катализатор, состоящий из одной (верхней) платино-родиевой или платино-родиево-палладиевой сетки и слоя железо-хромовых таблеток диаметром 5 мм и толщиной 30—50 мм. Для уменьшения потерь платины предложено изготовлять первую сетку из нитей диаметром 0,09 мм редкого плетения (576 отв/см^2).

Общий выход окиси азота на таком комбинированном катализаторе составляет 97,0%, на платиново-родиевых сетках 97,5%. На платиновой сетке аммиак окисляется на 85—90%. Единновременные затраты на платину при использовании двухступенчатого катализатора сокращаются в 3 раза, но потери платины в процессе эксплуатации снижаются всего на 10—20%.

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

больше; разность температур между этими участками сеток достигает 50° . С увеличением диаметра контактного аппарата соответственно уменьшается доля периферийной части сетки в общей ее площади, что приводит к повышению общего выхода окиси азота. Чтобы предотвратить снижение температуры катализатора возле стенок аппарата, следует закреплять сетки в кольце, диаметр которого меньше диаметра аппарата. Это способствует не только равномерному нагреву катализатора, но и более равномерному движению газа.

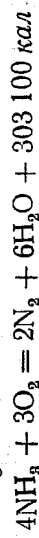
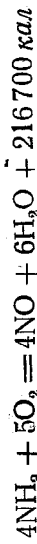
Большое значение для достижения высокого выхода окиси азота имеет направление газового потока в контактном аппарате. Подробно этот вопрос будет рассмотрен в разделе 15 данной главы (стр. 86 и сл.).

3. Температурные условия окисления аммиака на платиновом катализаторе

Реакция окисления аммиака на платине начинается при 145° . Однако при низких температурах окисление аммиака протекает с образованием элементарного азота и малого количества NO . Дальнейшее повышение температуры способствует увеличению выхода окиси азота и одновременно ускоряет реакцию. В интервале от 700 до 1000° выход окиси азота достигает уже 95—98%. Для достижения 97—97,5%-ного выхода окиси азота окисление аммиака необходимо вести при температуре не ниже 780° . При окислении аммиака под атмосферным давлением с повышением температуры до 800° степень контактирования может достигать 98%.

Следует подчеркнуть, что при высоких температурах ($800-900^\circ$) можно легче и с большей скоростью достичь более полного превращения аммиака в окись азота, чем при пониженных температурах ($600-700^\circ$). Это особенно относится к установкам для окисления аммиака при повышенном давлении.

Переход к окислению аммиака при повышенных температурах хотя и усложняет схему производства, но дает возможность увеличить скорость окисления аммиака. Так, время контактирования, соответствующее высокому выходу окиси азота, уменьшается с $5 \cdot 10^{-4}$ сек. при 650° до $1,1 \cdot 10^{-4}$ сек. при 900° . Необходимый температурный режим может быть установлен за счет выделения тепла реакции окисления аммиака:



Повышение температуры в результате выделения тепла реакции определяется по формуле

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

где Q — теплота реакции;

m — масса газа;

c — теплоемкость газа.

Количество тепла, выделяющегося при окислении 1 моля аммиака до окиси азота и элементарного азота, равно:

$$Q = 75775x - (75775 - 54175)y = 75775x - 21600y$$

где x — число молей аммиака в воздушно-аммиачной смеси,
 y — число молей окиси азота, образовавшейся в результате окисления аммиака.

Состав газа в (молях) после окисления аммиака определяется по следующим формулам:

$$O_2 \dots \dots 0,21(1-x) - \frac{5}{4}y - \frac{3}{2}\left(\frac{x-y}{2}\right)$$

$$N_2 \dots \dots 0,79(1-x) + \frac{x-y}{2}$$

$$H_2O \dots \dots \frac{3}{2}x + \frac{P_{H_2O}}{P - P_{H_2O}}$$

$$NO \dots \dots y$$

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

P — общее давление аммиачно-воздушной смеси;

P_{H_2O} — парциальное давление водяных паров в смеси.

Средние молярные теплоемкости газов в интервале 0—800° составляют (в кал/град):

$$\begin{array}{ll} c_{O_2} \dots \dots 7,72 & c_{H_2O} \dots \dots 8,93 \\ c_{N_2} \dots \dots 7,36 & c_{NO} \dots \dots 7,54 \end{array}$$

Зная количества газов и их теплоемкости, можно определить теплосодержание газов mc и, следовательно, повышение температуры Δt в результате реакции:

$$\Delta t = \frac{Q}{mc} = \frac{75775x - 21600y}{7,43 + 3,84x + 8,93 \frac{P_{H_2O}}{P - P_{H_2O}}}$$

Обозначая степень контактирования через $\alpha = \frac{y}{x}$ и подставляя вместо y равную ей величину αx , получим:

$$\Delta t = \frac{(75775 - 21600\alpha)x}{7,43 + 3,84x + 8,93 \frac{P_{H_2O}}{P - P_{H_2O}}} \quad (I, 2)$$

Для сухой аммиачно-воздушной смеси, содержащей 10% аммиака ($x=0,1$), при степени контактирования 96% ($\alpha=0,96$) теоретическое повышение температуры газа составляет:

$$\Delta t = \frac{(75775 - 21600 \cdot 0,96) \cdot 0,1}{7,43 + 3,84 \cdot 0,1} = 705^\circ$$

Как видно из расчета, теоретическое повышение температуры составляет около 70° на 1% окислившегося аммиака.

Температура проволоки сетки, согласно анализу А. П. Уле, постоянна и одинакова, тогда как температура газа постепенно приближается к теоретически возможной. Поэтому на створе входа газа наблюдается значительная разность температур сетки и газа. Эта разность температур объясняется наличием диффузионного слоя, в котором происходит одновременно теплопередача и массообмен. При наличии влаги в аммиачно-воздушной смеси температура газа снижается.

Как видно из уравнения (I, 2), снижение степени контактирования вызывает повышение температуры реакции. Так, при снижении степени контактирования на 1% температура реакции повышается на 3°.

Гетерогенное окисление аммиака является по существу адiabатическим и автотермическим процессом. По данным Н. Я. Буфена, температура сеток соответствует полному выделению тепла реакции на их поверхности (53 ± 2 ккал/моль).

Применяя аммиачно-воздушную смесь, содержащую 9,5% аммиака, можно за счет выделения тепла реакции вести каталитический процесс при 600°. Для достижения более высокой температуры необходимо предварительно подогреть воздух или аммиачно-воздушную смесь или повысить содержание аммиака в ней.

При этом нужно учитывать снижение температуры реакции вследствие потери тепла контактными аппаратами. Так, стандартные контактные аппараты диаметром 1,1 м, работающие при 800°, терпят вследствие излучения сеток около 3—4% тепла, а с учетом тепла, уносимого газом из контактного аппарата, теплотери достигают 6—8%. В контактных аппаратах диаметром 0,5 м, работающих под давлением 8 ат, потери тепла со-

ставляют 6% общего прихода тепла при нагрузке 850 м³/час NH₃ и 5,4% при нагрузке 1000 м³/час NH₃.

Говоря о температуре контактирования, имеют в виду температуру газа в зоне катализатора. Температура самого катализатора значительно выше средней температуры газа. Так, при содержании 10% аммиака в смеси температура катализатора, по данным авторов, выше температуры газа в зоне катализатора на 75—85°.

Если для достижения высоких выходов окиси азота желательны вести окисление аммиака в области повышенных температур, то для уменьшения возрастающих при этом потерь дорогостоящего катализатора — платины необходимо ограничить верхний температурный предел процесса. Исходя из сказанного, можно сделать вывод, что для установок, работающих при атмосферном давлении, оптимальная температура составляет около 800°, для установок, работающих под давлением 8 атм, 870—900°.

Применяя контактный аппарат больших размеров, характеризующийся относительно малыми потерями тепла в окружающее пространство, можно при работе на смеси, содержащей 12% аммиака, получить высокую степень контактирования без предварительного подогрева газовой смеси. Чем больше тепловые потери аппарата и чем менее активен катализатор, тем выше должна быть температура подогрева газовой смеси для достижения оптимальной температуры контактирования.

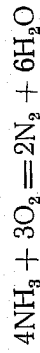
В случае применения воздуха, насыщенного влагой (после водной очистки), рекомендуется перед поступлением аммиачно-воздушной смеси в контактный аппарат, работающий при атмосферном давлении, предварительно подогреть смесь до 70—100°. При окислении аммиака под давлением оптимальная температура газа может быть достигнута без предварительного подогрева газовой смеси, путем частичного использования тепла сжатого воздуха.

На современных азотнокислотных заводах для сжатия воздуха применяются турбокомпрессоры, в которых воздух не загряжается маслом, как при сжатии компрессорами поршневого типа. Использование тепла сжатого воздуха, имеющего на выходе из компрессора температуру 120—140°, позволяет обойтись без специального подогрева газовой смеси.

4. Оптимальное содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси

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

Исходя из уравнения

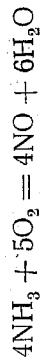


при отношении в исходной смеси O₂:NH₃=0,75, можно ожидать образования только азота в продуктах реакции. В этом случае содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси составит:

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

Н. А. Черный в работе, опубликованной еще в 1875 г., установил, в полном соответствии с современными данными, что при отношении в исходной смеси O₂:NH₃ в пределах 0,5—1 в продуктах окисления аммиака всегда получается азот.

Расход кислорода на окисление аммиака в окись азота определяется уравнением



На 1 моль аммиака по реакции требуется 1,25 моля кислорода.

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

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

Однако при отношении O₂:NH₃=1,25 степень превращения аммиака в окись азота незначительна. Для увеличения выхода окиси азота требуется определенный избыток кислорода, что, естественно, вызывает необходимость уменьшить содержание аммиака в воздушно-аммиачной смеси ниже 14,4%.

Оптимальной концентрацией аммиака в аммиачно-воздушной смеси является наибольшее его содержание, при котором еще возможен выход окиси азота. Зависимость степени контактирования от отношения O₂:NH₃ и содержания аммиака в аммиачно-воздушной смеси при 900° представлена на рис. 6 (по данным авторов).

Как видно из рисунка, резкое снижение степени контактирования наступает при отношении O₂:NH₃ меньше 1,7 и содержания аммиака в аммиачно-воздушной смеси, равном 11,5%.

Когда отношение O₂:NH₃ становится больше 2, степень контактирования повышается незначительно.

По данным Б. М. Фарбера, на установках, работающих под давлением, с увеличением отношения O₂:NH₃ от 1,8 до 2,1 сте-

пень контактирования 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, оптимальное содержание аммиака в смеси определяется отношением $O_2:NH_3$ в пределах 1,7—2. Необходимый избыток кислорода по отношению к стехиометрическому количеству составляет не менее 30% и требуется для того, чтобы поверхность пла-

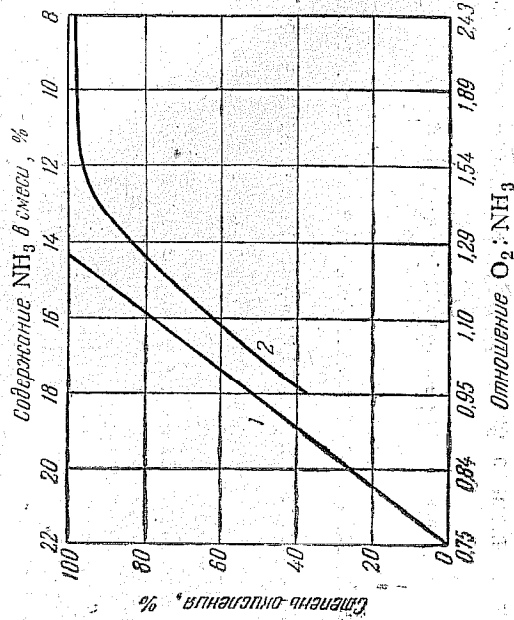


Рис. 6. Зависимость степени окисления аммиака в окиси азота от отношения $O_2:NH_3$ в аммиачно-воздушной смеси.
1—теоретическая кривая; 2—практические результаты.

тины была всегда покрыта кислородом. При недостатке кислорода окисление аммиака ведет к образованию элементарного азота.

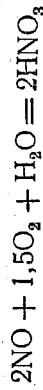
В производственных условиях содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси поддерживают в пределах 9,5—11,5%, т. е. $O_2:NH_3=2—1,7$.

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

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° равно 1,7, при 1000° составляет 1,35 и при 1200° снижается до 1,3.

Опыт ряда заводов показывает, что в аппаратах большой мощности, повышая содержание аммиака до 12%, можно достигнуть высокой степени контактирования 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 в поглощательные башни к нитрозным газам добавляется воздух, чтобы для ускорения реакции поддерживать определенный избыток кислорода: не менее 2,5% кислорода в выхлопных газах для систем, работающих при повышенном давлении, и около 5% при работе систем под атмосферным давлением.

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



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

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

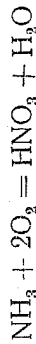
Это означает, что при содержании аммиака в аммиачно-воздушной смеси более 9,5% следует вводить в поглощательные башни добавочный воздух. Если же добавочный воздух не вводится, содержание аммиака в смеси не должно превышать 9,5%.

В случае применения платиновых катализаторов содержание NH_3 в аммиачно-воздушной смеси поддерживают в пределах 7,5—9,5%. Вследствие меньшей активности этих катализаторов отношение $O_2:NH_3$ в исходном газе должно быть более двух, в противном случае степень контактирования резко снижается.

Однако при контактировании аммиачно-воздушной смеси, содержащей свыше 9,5% NH_3 , не удается создать более высокую концентрацию окислов азота в поглощательных башнях, так как в результате введения дополнительного 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 будет сопровождаться 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.

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 контактирования).

Наиболее точным методом измерения скорости реакции является определение количества окисляемого аммиака на единицу поверхности сеток в единицу времени. Чаще всего определяют количество сеток в сутки, окисляемого на 1 м^2 геометрической поверхности сеток в сутки. Иногда это количество аммиака относят к 1 г сеток.

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

1. Напряженность катализатора — измеряется количеством аммиака, 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 τ , равный отношению молекулярных весов этих веществ.

2. Производительность контактного аппарата, или его абсолютная выработка за сутки, измеряется количеством полученной HNO_3 (в m) или количеством окисленного NH_3 (в m).

3. Срок службы бы 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, общий вес новых сеток, установленных в аппарате, ра-

вен 2000 г. Сетки после определенного периода эксплуатации пришли в негодность и сданы на переплавку. За этот период в аппарате было получено 3000 m HNO_3 . Таким образом, с 1 г загруженного катализатора получено

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

4. Время работы катализатора, или пробег, характеризуется продолжительностью фактической работы сеток, измеряемой в часах, 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 ата , проходящим за 1 час 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 контактирования. Так, применяя сетки с диаметром нити $0,045 \text{ мм}$ и числом плетений 3600 на 1 см^2 и сетки с диаметром нити $0,075 \text{ мм}$ и числом плетений 1024 на 1 см^2 , получают одинаковую поверхность катализатора, но время контактирования в первом случае почти в 2 раза меньше, чем во втором ($0,0045:0,0075$). 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.

Продолжительность сопряжения 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 контактирования, $\text{м}^3/\text{сек}$.

Свободный объем катализатора, применяемого в виде сеток, составляет:

$$V_{\text{св.}} = \frac{fSdm}{100}$$

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

S — площадь сетки, м^2 ;

d — диаметр проволоки сеток, см ;

m — число сеток в катализаторном слое.

Объемная скорость газа в условиях контактирования

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

где v_0 — объемная скорость газовой смеси при 0° и 760 мм рт. ст., $\text{м}^3/\text{сек}$;
 T_k — температура контактирования, $^\circ\text{K}$;
 P_k — давление газа при контактировании, мм рт. ст.
 Подставляя в формулу времени контактирования значения $V_{св}$ и V_r , получим:

$$\tau = \frac{f S d m P_k \cdot 273}{100 v_0 \cdot 760 T_k}$$

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

$$f = \frac{1 \cdot d - \frac{\pi d^3}{4} \cdot 2 \sqrt{n}}{d} = 1 - 1,57 d \sqrt{n}$$

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

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

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

$$\tau = \frac{1,1 f S d m P_k \cdot 273}{100 v_0 \cdot 760 T_k} = \frac{1,1 (1 - 1,57 d \sqrt{n}) S d m P_k \cdot 273}{100 v_0 \cdot 760 T_k} \quad (I, 3)$$

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

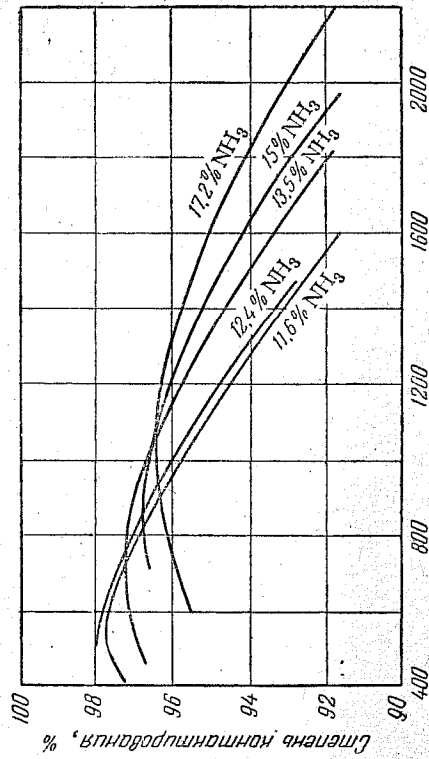
$$\tau = \frac{1,1 S P_k \cdot 273 (f_1 d_1 + f_2 d_2 + f_3 d_3 + \dots)}{100 v_0 \cdot 760 T_k} \quad (I, 4)$$

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

d_1, d_2, d_3 — диаметры нитей отдельных сеток, см .

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

Существует вполне определенная скорость прохождения газового потока через катализатор, при которой возможно максимальное превращение аммиака в окись азота. Вначале,



Напряженность катализатора, кг NH_3 , окисляемого в сутки

Рис. 7. Зависимость степени контактирования от напряженности катализатора и содержания аммиака в газовой смеси при 900° .

при малой скорости газа, окисление аммиака в окись азота сопровождается образованием элементарного азота, количество которого постепенно уменьшается по мере возрастания скорости газового потока. Затем достигается максимальный выход окиси азота при вполне определенной скорости газа. Дальнейшее увеличение скорости прохождения газа через катализатор сопровождается уменьшением выхода окиси азота, вызываемым 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 платино-родиевых сетках, более активных, чем платиновые, характер зависимости выхода окиси азота от скорости газа сохраняется, но выражен менее резко.

На рис. 7 представлена зависимость выхода окиси азота в процессе окисления аммиака на трех платино-родиевых сет-

ках (при 900° и постоянном отношении $O_2 : NH_3 = 2$) 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. При этом 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 большей производительности контактного аппарата, т. е. при большей скорости газа, даже если это вызывает некоторое снижение выхода окиси азота. Оптимальной скоростью газа будет та скорость, при которой издержки производства минимальны.

Таблица 7

Зависимость степени контактирования от температуры и напряженности катализатора

(при атмосферном давлении)

Напряженность катализатора $kg NH_3$, окисленного в сутки на $1 м^2$ поверхности сетки	Степень контактирования, %	
	при 650°	при 680°
300	96	—
400	—	98
500	95	—
600	94	97
800	—	96

Оптимальная скорость газового потока зависит от температуры и активности катализатора. При окислении аммиака воздухом под атмосферным давлением и при 800° она определяется количеством аммиака, окисляемого на $1 м^2$ активной поверхности (в пределах 600—800 kg в сутки).

Количество аммиака, которое можно окислить при атмосферном давлении и давлении 8 ата на $1 м^2$ активной поверхности платино-родиевых сеток (диаметр нитей 0,09 мм, число плетений 1024 на $1 см^2$), приведено в табл. 7 и 8.

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

Напряженность катализатора, $kg NH_3/м^2 \cdot сутки$	380	700	1000	1150	1370	1560
Выход окиси азота, % . . .	98,8	98,7	98,5	97	94,5	90,0

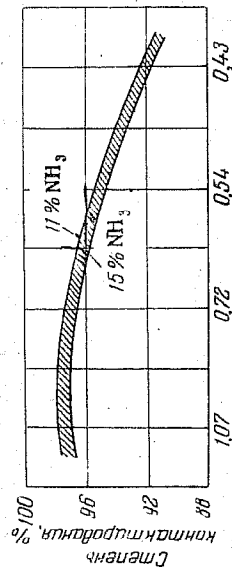
Скорость реакции увеличивается с повышением температуры. Например, повышение температуры на 100° (в пределах от 650 до 750°) вызывает увеличение скорости реакции в два раза.

Таблица 8

Зависимость степени контактирования от времени контактирования и напряженности катализатора (при 8 ата и 900°)

Время контактирования $ч \cdot 10^4$ сек.	Напряженность катализатора $kg NH_3$, окисляемого в сутки		Степень контактирования %
	на 1 г сетки	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

При постоянном соотношении кислорода и аммиака время контактирования практически не зависит от концентрации NH_3 в смеси.



время контактирования, $ч \cdot 10^4$ сек.

Рис. 8. Зависимость степени контактирования аммиака от времени контактирования при изменении содержания NH_3 в смеси от 11 до 15%, постоянном отношении $O_2 : NH_3 = 2$ и при 900°.

На рис. 8 приведена зависимость степени контактирования аммиака от времени контактирования. Производительность контактного аппарата повышается пропорционально росту концентрации аммиака в смеси.

По нашим данным, скорость окисления аммиака на платиновом катализаторе при 900° может быть приближенно вы-

По уравнениям (I, 5) и (I, 7), в пределах практически приемлемых скоростей газового потока, получается хорошая сходимость результатов. Уравнение (I, 6) дает предельное значение относительного количества прореагировавшего аммиака. Созданием благоприятных условий можно достигнуть степени контактирования α , близкой к относительному количеству прореагировавшего аммиака η .

По С. Б. Бретшнайдеру, толщина слоя контактных сеток при окислении аммиака под атмосферным давлением практически на 20% меньше теоретической величины, рассчитанной, исходя из предположения, что каждая молекула аммиака, диффундирующая к поверхности катализатора, подвергается превращению. При давлении 9 ата это расхождение увеличивается в 3,5 раза. Бретшнайдер делает вывод, что процесс окисления аммиака, по-видимому, протекает в диффузионном объеме на поверхности катализатора.

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, $\text{м}^2/\text{сек}$;

R — газовая постоянная, $\text{м}^3 \cdot \text{атм}/\text{кг} \cdot \text{мол} \cdot \text{град}$;

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

z — средняя длина пути диффундирующей молекулы аммиака, м ($z = 0,166a$, здесь a — ширина ячейки платиновой сетки, м).

Предложено им эмпирическое уравнение для расчета напряженности катализатора с учетом турбулентности газового потока, перпендикулярного плоскости катализатора, имеет следующий вид:

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

где λ — средняя теплопроводность газа, $\text{ккал}/\text{м} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$;

Re — критерий Рейнольдса;

P — общее давление газа, ата;

c_p — средняя теплоемкость газа, $\text{ккал}/\text{кг} \cdot \text{мол} \cdot \text{град}$;

d — диаметр проволоки сетки, м .

Найденные по этим уравнениям значения g_1 оказываются завышенными, значения g_2 — несколько заниженными, величина 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° напряженность железо-висмута-марганцевого катализатора, содержащего 6% активаторов, при толщине слоя до 600 мм составляет 700 кг аммиака, окисляемого в сутки на 1 м^2 площади катализатора. На 1 м^2 кобальто-алюминиевого катализатора при толщине слоя 30 мм и весе 11 кг (30 л) можно окислять до 1,6 т аммиака в сутки. В этом случае при 700° — 800° выход азота достигает 94%.

М. В. Поляков с соавторами установили, что в условиях контактного окисления аммиака превращение его в азот происходит не в результате разложения NH_3 , а вследствие окисления. Преждевременное окисление аммиака вызывает значительные большие потери его, чем потери из-за разложения окиси азота.

Аммиак, проходящий при большой скорости газового потока в пространстве за контактной 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° очень мала:

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

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

6. Воспламенение аммиачно-кислородных смесей и пути предотвращения взрывов

Смесь аммиака с кислородом, как и многие другие горючие смеси, способна воспламениться со взрывом. Температура воспламенения аммиачно-кислородной смеси находится в интервале 700 — 800° . В пределах этих температур самовоспламе-

нение 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; взрыв происходит при более низкой концентрации аммиака (табл. 10).

Таблица 10

Пределы взрываемости аммиачно-воздушной смеси

Направление пламени газа	Нижний и верхний пределы взрывчатой концентрации аммиака, % объемн.				
	при 18°	при 140°	при 250°	при 350°	при 450°
Верх	16,1—26,6	15,0—28,7	14,0—30,4	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	Не взрывается	19,9—26,3	17,8—28,2	16,0—30	14,4—32,0

По данным тех же опытов, нижний предел взрываемости аммиачно-кислородной смеси ниже, чем для 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—12%), как видно из табл. 10, не взрывоопасны. При дальнейшем повышении концентрации аммиака необходимо 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).

При увеличении энергии запала предел взрывчатой концентрации аммиака снижается. Так, нижний предел взрывчатой концентрации аммиака при за-

жигании электрической искрой составляет 19,5%, а при зажигания смеси серы и бертолетовой соли 16%.

Таблица 11

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

Содержание кислорода в смеси $\text{O}_2 + \text{N}_2$ % объемн.	Нижний и верхний пределы взрывчатой концентрации NH_3 %	Содержание кислорода в смеси $\text{O}_2 + \text{N}_2$ % объемн.	Нижний и верхний пределы взрывчатой концентрации NH_3 %
20	22—31	60	19—69
30	17—46	80	18—77
40	18—57	100	13,5—82
50	19—64		

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

Давление атм	Нижний предел % NH_3
1	До 13,5
5	» 12,0
10	» 10,8
20	» 10,0

Нижний предел взрываемости аммиачно-воздушной смеси в области давлений от 1 до 20 атм 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).

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
20	—	—	—	—	700	500	430	700	—	—	—
250	—	—	—	570	460	270	300	470	570	—	—
350	—	—	590	430	200	200	270	390	700	—	—
450	700	480	350	190	190	190	250	380	620	700	—

давление воспламенения, мм рт. ст.

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 избырательном направлении реакции в сторону образования окиси азота взрывоопасность исключается.

Таким образом, для создания безопасных условий ведения процесса необходимо предусмотреть все меры предотвращения воспламенения 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 ата и достигается в течение 0,46 сек. Это относится к наиболее взрывоопасной концентрации аммиака в аммиачно-воздушной смеси, равной 22% и лежащей примерно в середине между нижним и верхним пределами взрывчатой концентрации аммиака. В случае большого объема (12,5 м³) максимальное давление при взрыве достигает 4,2 ата в течение 2,4—2,7 сек.

Скорость распространения взрыва в трубке диаметром 34 мм составляет: 0,3 м/сек при содержании 17% NH₃ в смеси, 0,5 м/сек — при 22% NH₃, 0,4 м/сек — при 25% NH₃.

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 NH₃ 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 (рис. 9).

Из рис. 9 также следует, что аммиачно-воздушно-паровая смесь (содержащая до 10% водяных паров), полученная пропусканием воздуха через водный раствор аммиака при температуре около 45°, взрывобезопасна. Это обстоятельство было ис-

пользовано в промышленности при окислении аммиачно-кислородных смесей. Вводя определенное количество водяного пара в аммиачно-кислородную смесь, можно без особых трудностей повышать концентрацию аммиака в ней до 13—14%, не опасаясь взрыва.

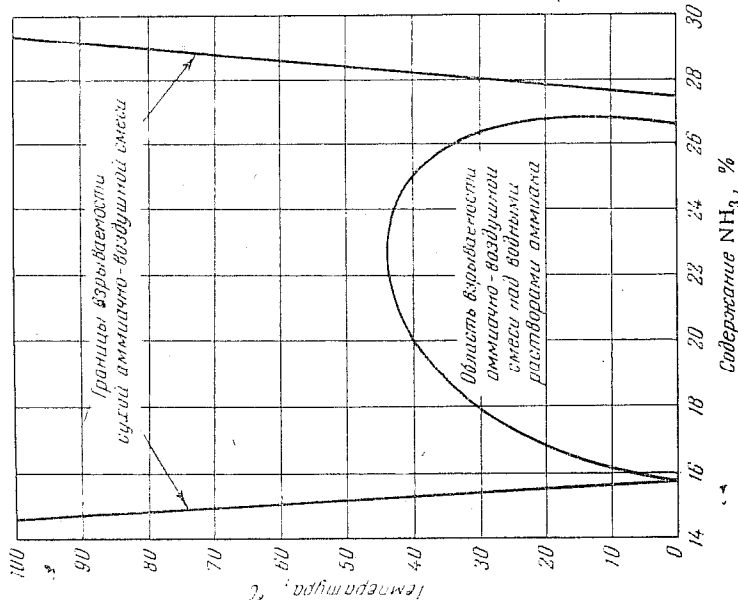


Рис. 9. Пределы взрываемости сухой и насыщенной водяными парами аммиачно-воздушной смеси.

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.

7. Потери катализатора и методы их уменьшения

Основным признаком каталитического процесса является неизменность массы катализатора. Однако вследствие протекающих реакционных процессов на поверхности катализатора постепенно происходят его физические изменения, приводящие

к разрушению сначала верхнего слоя, а затем всей массы катализатора. 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 возрастанию потерь платины. В области пониженных температур повышение активности катализатора происходит параллельно степени его разрушения, при высоких температурах разрушение катализатора значительно опережает рост его активности.

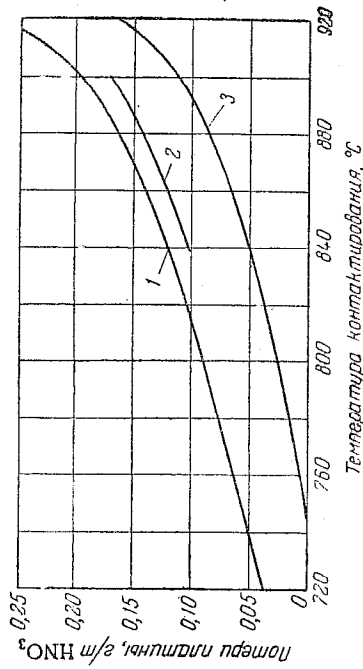


Рис. 10. Зависимость потерь платины контактных сеток от температуры (диаметр сеток 0,075 мм, число плетений 1024 на 1 см²):
1—платиновые сетки; 2—платино-родиевые сетки (2% Rh); 3—платино-родиевые сетки (10% Rh).

На рис. 10 приведены данные, характеризующие средние потери платины в зависимости от температуры контактирования.

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

Потери платиновых катализаторов особенно резко возрастают при повышении температуры контактного процесса сверх 920°. Если при 650° потери платины составляют 0,05—0,1 г на 1 т HNO₃, то при 900° эти потери равны 0,25—0,30 г на 1 т HNO₃ (при давлении 5—8 атм). Возрастающие потери катализатора при таких высоких температурах не компенсируются преимуществами, которые определяются большей производительностью контактного аппарата в этих условиях.

Потери платино-родиевого сплава при повышении температуры с 820 до 920° возрастают примерно в 10 раз. Следовательно, температура при окислении аммиака не должна превышать 920°, хотя при более высоких температурах возможно повышение скорости реакции.

Приведенные выше потери платины являются средними за определенный срок работы сеток. Вполне понятно, что с увеличением длительности работы сеток степень их разрушения так же 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. 13 приведены экспериментальные данные авторов о распределении потерь платино-родиевых сеток (7% Rh).

Таблица 13

Потери веса платино-родиевых сеток (7% Rh)			
№ сеток по ходу газа	Потери веса, 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 , м . . .	192	588	890
Потери, г на 1 т HNO ₃	0,28	0,30	0,302

Эти данные характерны для следующих условий:

Температура контактирования, °С	880—900
Концентрация аммиака в смеси, %	10—11,5
Начальный вес новых сеток, г	193—210
Толщина нитей сетки, мм	0,09
Рабочее давление в контактном агрегате, атм	8

Как видно из табл. 13, потери катализатора быстро возрастают в процессе его эксплуатации, причем потери первых сеток в 2—3 раза больше, чем потери последних по ходу газа сеток. Меньшие потери первой сетки, по-видимому, связаны с меньшим нагревом ее по сравнению с последующими сетками, а также накоплением на поверхности первой сетки примесей, приносимых в контактный аппарат газовой смесью. Если первые сетки по мере их износа заменять новыми и размещать их так, чтобы более изношенные сетки оказывались в комплекте последними, то потери каждой сетки будут примерно одинаковы. При увеличении напряженности катализатора относительный износ сеток уменьшается.

Исследования потерь, проведенные с комплектом из трех сеток, показывают, что потери примерно соответствуют степени контактирования 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.

Высокие потери катализатора при окислении аммиака под давлением объясняются главным образом более высокой температурой, чем в процессе при атмосферном давлении. Потери платины контактными сетками зависят также от вибрации их 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 контактирования). Разогревается же катализатор быстрее при большем подогреве аммиачно-воздушной смеси.

По мере протекания реакции окисления аммиака поверхность платины перерождается, вследствие чего платина становится хрупкой и легко разрушается. Поэтому большое количество ее уносится потоком газа в виде пыли. И. Е. Адауров считает, что потери платины объясняются также образованием летучих гидридов платины. Потеря платины вследствие возгонки ничтожна, так как давление ее паров в условиях контактирования очень мало. Согласно уравнению

$$\lg P = 6,0 - \frac{25800}{T}$$

давление паров P платины при 900° равно $8 \cdot 10^{-17}$ атм.

По исследованиям Н. А. Фигуровского, уже на вторые сутки работы диаметр нитей платино-родневых сеток вследствие образования на их поверхности наростов увеличивается с 90 до 113 м. Примененный им для исследования степени дисперсности платины седиментометрический метод анализа позволил обнаружить частицы платины размером от 2 м (табл. 14).

Таблица 14

Место извлечения	Содержание платины в осадке, %	Радиус частиц платины, м							
		распределение частиц, %							
		1—2	2—3	3—5	5—7	7—10	10—15	15—25	
Контактные сетки	100	—	20,7	19,5	15,8	12,7	12,4	19,0	
Контактный аппарат	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	18,7	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. Содержание 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 г HNO_3 , распределяются следующим образом (в %):

Оседание платины из нитрозных газов:	
в контактном аппарате	9,4
в теплообменнике	6,1
в газоходе к холодильнику	0,3
Оседание платины в конденсаторе (из кислоты)	12,2
Оседание платины в поглотительной колонне (из кислоты)	4,8
Унос платины с продукционной кислотой	45,0
Унос платины с выхлопными газами	22,2

Указанные авторы считают, что, извлекая платину из аппаратуры и выделяя при фильтровании кислоты, можно без значительных затрат возвратить 33—36% общих потерь платины на сетках. Улавливание остального количества платины обычными методами затруднено, так как дисперсность остающихся частиц близка к молекулярным размерам.

Различные предложения осадить платину под действием силы тяжести или в электрофильтрах не нашли практического применения. На установках, работающих под давлением, осевшую из газов платину извлекают путем протирания аппаратуры и фильтрации конденсата, образовавшегося в хомодильнике. Для этой цели ставят специальный фильтр, а в качестве фильтрующих материалов применяют стеклянную вату и фарфоровые шарики.

Замечено, что мелкие частицы платины могут оседать на металлах или сплаиваться с ними. Этим следует объяснить, что, несмотря на большую скорость газового потока, платина обнаруживается в аппаратах и газоходах, установленных после контактного аппарата. В литературе описаны способы улавливания платины золотом или серебром, нанесенными на керамические кольца, помещенные в контактный аппарат после сеток. При высоте слоя колец около 100 мм (размеры колец 15×15 мм) сплав с золотом содержал 6—12% платины, а улавливание платины достигало 54—59%; но при этом потери золота составляли при 750° до 3 г, а при 650° до 1,1 г на 1 г уловленной платины. При применении посеребренных колец улавливание платины остается на таком же уровне, но потери серебра значительно больше. Так, при 750° потери серебра составляли 63,5 г, а при 650° 12 г на 1 г уловленной платины. Таким образом, при высоких температурах улавливание платины благоприятными методами неэкономично.

* В настоящее время благодаря сбору уносимой газом платины потери ее значительно сокращены, поэтому приведенную выше величину (0,392 г/г HNO_3) следует считать начальной величиной потерь, без учета собранной платины.

Основные направления работ по уменьшению разрушения катализатора и по снижению потерь платины сводятся к использованию стойких и активных сплавов платины, а также дешевых катализаторов, к снижению температуры контактирования и температуры подогрева газа 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 (см. табл. 13, стр. 65). 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 считает, что максимальная длительность работы платино-родиевых сеток должна определяться количеством окисленного на них аммиака. Так, при 800—850° срок службы трехслойной сетки ограничивается получением 1500—1600 кг HNO_3 на 1 г сеток, а при 900—920° и под давлением 8 атм продолжительность работы многослойных сеток ограничивается 1300—1400 кг HNO_3 на 1 г сеток.

Продолжительность работы сеток при 800—850°, атмосферном давлении и напряженности катализатора 5 кг HNO_3 на 1 г сеток составит $\frac{1500}{5} = 300$ суток, а при 900—920°, давлении 8 атм и напряженности катализатора 20 кг HNO_3 на 1 г сеток будет равна $\frac{1400}{20} = 70$ суток. За это время сетки теряют уже до 40—30% первоначального веса, прочность их сильно уменьшается, а потери быстро возрастают.

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

Замену изношенных сеток комплекта производят после того, как каждая сетка отработала установленный срок. Большой частью 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, принима-

сероводорода в газе активность катализатора может быть восстановлена в случае последующей работы на чистом газе. При действии сероводорода на отравленный более сильным ядом платиновый катализатор активность его увеличивается, так как введенный в газ сероводород вытесняет из активных центров более ядовитые для катализатора примеси. Этим объясняется наблюдаемое повышение степени контактирования в начале действия некоторых катализаторных ядов.

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 и полученный из цинанамида кальция, содержит ядовитые примеси и потому не применяется для окисления на платиновых катализаторах.

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

Воздух может содержать примеси, которые присутствуют в атмосфере вблизи азотнокислотного завода. К ним относятся пыль разных источников и газы, выделяющиеся из соседних цехов. Например, на двух заводах (I и II) состав пыли оказался следующим (в %):

	I	II	I	II
SO ₂	40,6	5,6	CaO	1,7
SiO ₂	11,8	36,8	Al ₂ O ₃	1,0
Fe ₂ O ₃	15,0	14,5		11,5

По исследованиям В. А. Клевке, воздух, поступивший в цех, содержал 0,65—1,3 мг/м³ SO₂, до 1 мг/м³ N₂O₅ и 1,5—2,5 мг/м³ пыли. Жидкий аммиак (в пересчете на газообразный) содержал до 3 мг/м³ пыли. Распределение пылинки по размерам: до 2 м—66%, от 2 до 4 м—25% и выше 4 м—9%. При таком количестве примесей через контактный аппарат в сутки пройдет пыли 3—10% от веса катализатора (в зависимости от давления в системе).

Для очистки от пыли и примесей воздух промывается водой или 2—5%-ным раствором Na₂CO₃ в башнях с насадкой. При этом следует учитывать, что вода, применяемая для промывки воздуха, может содержать хлор, который не только отравляет катализатор, но и может накапливаться в абсорбционной системе.

шая 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.

При улавливании платины простыми методами, применяемыми в настоящее время, безвозвратные потери ее на установках, работающих при атмосферном давлении, составляют 0,05—0,043 г и на установках, работающих под давлением 8 атм, 0,17—0,16 г на 1 т моногидрата азотной кислоты. На зарубежных заводах, работающих по схеме окисления аммиака при атмосферном давлении, безвозвратные потери платины колеблются в пределах 0,032—0,077 г/т HNO₃.

При окислении аммиака на двухступенчатом катализаторе потери нелатинового катализатора составляют 0,01 кг на 1 т моногидрата, а общий выход окиси азота на 0,5—0,6% меньше, чем при окислении аммиака на платино-роднево-палладиевом катализаторе.

Несмотря на то, что стоимость нелатинового катализатора во много раз ниже по сравнению с платиновым, уменьшенные затраты на катализатор не компенсирует потерь, связанных с меньшим выходом окиси азота. Можно предположить, что активность нелатинового катализатора объясняется главным образом оседанием на нем мелкодисперсной высокоактивной платиновой пыли с первой сетки.

8. 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 контактирования снизилась до 80%.

При концентрации фосфористого водорода, равной 0,02%, степень контактирования снижается до 3,9%, каталитическая активность платины после удаления из газа этого яда почти не восстанавливается.

Ядом для катализатора является также сероводород, присутствие которого в газе в количестве 1% снижает активность платины на несколько процентов. При меньшей концентрации

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.

На некоторых отечественных заводах для очистки аммиака от катализаторной пыли, уносимой газом из колонн синтеза NH_3 , и от масла установлены фильтры, заполненные дробленым коксом или активированным углем. Для очистки воздушно-аммиачной смеси от механических примесей применяются фильтры с картоном, задерживающим мелкодисперсные частицы дыма.

Воздух и аммиак необходимо не только очистить от пыли до поступления их в цех, но и устранить возможность загрязнения газов при прохождении их через аппаратуру и газопротоходы. Поэтому на заводах все коммуникации от начала системы до входа в контактный узел стремятся изготовлять из нержавеющей стали — алюминия или хромоникелевой стали, чтобы газ не загрязнялся мелкими частицами окислов железа. Кроме того, в настоящее время фильтры устанавливают перед самым контактным узлом и даже непосредственно перед контактными сетками. В последнем случае для окончателной очистки аммиачно-воздушной смеси в контактном аппарате 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 зерен, μ	120—150
Диаметр пор, μ	45—160
Количество пор на 1 см^2	2000—5000
Пористость (свободный объем, % от общего)	50
Предел прочности при сжатии, кг/см^2	100—150
Температуроустойчивость, $^{\circ}\text{C}$	До 500

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

Фильтрующие трубки обычно имеют следующие размеры: длина 1000 мм, внутренний диаметр 40 мм, наружный диаметр 60 мм; вес трубки 2 кг. Изготавливаются также трубы других

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

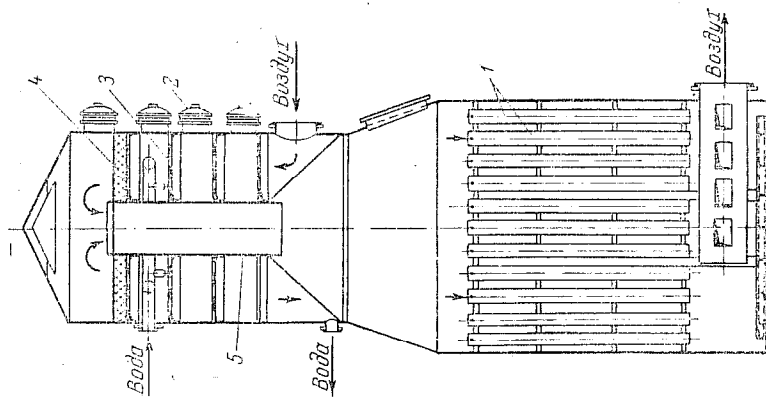
размеров. Через одну фильтрующую трубу длиной 1 м при сопровивлении 10 мм вод. ст. пропускается от 20 до 36 $\text{м}^3/\text{час}$ газа, при сопровивлении 30 мм вод. ст. от 50 до 72 м^3 (в зависимости от пористости материала). По мере засорения пор сопровивление поролитовых труб

повышается в 2—3 раза, после чего их продувают воздухом и паром в направлении, обратном движению газа. 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 новых отечественных азотокислотных 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 $\text{м}^3/\text{час}$ воздуха. В последней ступени (в картонных фильтрах) очистка подвергается аммиачно-воздушной смеси. При нагрузке до 80 $\text{м}^3/\text{час}$ на 1 м^2 фильтрующей поверхности картона марки ФМП-1 сопротивление в начальном периоде составляет 5—10 мм вод. ст. Срок службы фильтры применяются для фильтрации газов, имеющих температуру не выше 100°.

Рис. 11. Комбинированный аппарат для очистки воздуха:

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



На рис. 11 представлен комбинированный аппарат для очистки воздуха от газообразных примесей и механических загрязнений. Верхняя часть аппарата представляет собой скруб-

бер с насадкой, состоящей из трех ситчатых тарелок, орошаемых водой. Проходя через тарелки, воздух освобождается от растворимых в воде газов; высокая стенка очистки воздуха достигается благодаря лентному 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 контактный аппарат в системах, работающих под давлением, воздух сжимают в турбокомпрессорах, а не в компрессорах поршневого типа.

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

Однако в процессе работы катализатор постепенно отравляется, и выход окиси азота снижается. Для удаления ядов 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 12—20 дней; в системах, работающих под атмосферным давлением, — через 3—6 месяцев. При тщательной очистке газа сетки регенерируют один раз в год. За это время степень контактирования может снизиться примерно на 2—3%.

Сетки регенерируют путем обработки 10—15%-ным раствором соляной кислоты в фарфоровых чашках, которые вместе с кислотой и погруженными в них сетками нагревают до 60—70°. Регенерация продолжается 1—2 часа. Затем сетки промывают дистиллированной водой до исчезновения следов хлора в промывных водах, сушат и прокалывают в водородном пламени.

После регенерации активность сеток повышается и почти достигает первоначальной величины.

Для регенерации сильно загрязненных железом сеток рекомендуется обрабатывать их сначала 30—35%-ным раствором азотной кислоты, а затем 12—15%-ным раствором соляной кислоты. Потери платины при регенерации сеток незначительны и не превышают 1—2% потерь, наблюдаемых в процессе эксплуатации сеток в период от одной регенерации до следующей. Одновременно с регенерацией прогревшие сетки ремонтируют, а изношенные заменяют новыми.

9. Методы поддержания оптимального температурного режима

При содержании 9,5% NH_3 в аммиачно-воздушной смеси температура контактного процесса в соответствии с расчетом по уравнению (1, 2), приведенному на стр. 45, теоретически может достигнуть 670°, практически в зависимости от потерь тепла и степени контактирования температура достигает 600—650° (на повышение температуры газа может влиять и водород, содержащийся в синтетическом аммиаке).

Для достижения более высокой температуры, позволяющей повысить скорость реакции и выход окиси азота, необходимо увеличить содержание аммиака в смеси или предварительно подогреть аммиачно-воздушную смесь (перед поступлением в контактный аппарат). При дополнительном вводе кислорода можно повысить содержание аммиака до 11,5% (но не более 12%); при этом еще не происходит резкого снижения выхода NO , а температура контактирования достигает 750—800°.

В последнее время контактные аппараты снабжают толстым слоем теплоизоляции, при этом уменьшаются потери тепла в окружающее пространство, улучшается тепловой баланс аппарата, создаются лучшие условия для обслуживающего персонала и упрощается аппаратура контактного отделения. Благодаря перечисленным достоинствам этот метод уже получил широкое распространение.

Второй способ достижения высоких температур — предварительный подогрев газовой смеси — позволяет поддерживать в контактном аппарате любой температурный режим. При повышенном давлении аммиачно-воздушной смеси, содержащей 9—9,5% аммиака, необходимо подогреть ее до 250—300°, чтобы температура в контактных аппаратах достигла 900°. При более низких температурах контактирования предварительный подогрев смеси может быть уменьшен, но температура аммиачно-воздушной смеси также будет определяться концентрацией ней аммиака.

Для подогрева аммиачно-воздушной смеси используют тепло горячих нитрозных газов, покидающих контактный аппарат. В этом случае подогревают в теплообменниках воздух, который затем смешивается с аммиаком в специальном смесителе, установленном непосредственно перед контактным аппаратом. Совместный подогрев аммиачно-воздушной смеси может привести к разложению и окислению аммиака с образованием элементарного азота.

Поэтому совместный подогрев газовой смеси возможен не более чем до 150—200° с применением греющего газа, температура которого не выше 400°.

Для регулирования температуры контактирования часть нагреваемого воздуха часто подают по обходной линии непосредственно в смеситель, минуя теплообменник.

При проведении процесса под давлением можно подавать непосредственно в контактный аппарат горячий воздух после последней ступени сжатия турбокомпрессором.

Контактные сетки большей частью разогревают факелом в токе аммиачно-воздушной смеси с несколько пониженным содержанием аммиака. На участке сеток, накаливаемом факелом, начинается реакция, которая постепенно распространяется по всей поверхности катализатора. Процесс разогревания длится несколько минут, после чего устанавливается нормальный технологический режим работы контактных аппаратов. Применяется также разогрев сеток в пламени водородо-воздушной горелки. Разогрев сеток электрическим током, пропускаемым по спиралям, которые расположены вблизи катализатора, не нашел применения вследствие того, что в этом случае температура сеток повышается медленно.

При работе с предварительно подогретой аммиачно-воздушной смесью сетки разогреваются значительно быстрее. Платиновые сетки разогреваются труднее, чем платиновые. Для ускорения разогрева катализатора первой в комплекте новых сеток устанавливают уже работавшую, активированную сетку или сетку из чистой платины. В случае применения неплатиновых катализаторов контактный аппарат при пуске разогревается факелом генераторного газа до 600—700° (до температуры закипания). Чтобы избежать «угасания» неплатинового катализатора при окислении аммиака, газ также предварительно подогревают.

10. Контактное окисление при повышенном содержании аммиака и кислорода в газовой смеси

При окислении аммиачно-воздушной смеси, содержащей более 9,5% NH_3 , все же не удается повысить концентрацию нитрозных газов в поглощительной системе вследствие того, что необходим ввод дополнительного воздуха для обеспечения кислородом реакций окисления окиси азота и образования азотной кислоты. 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 отношение $\text{O}_2 : \text{NH}_3$ 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 контактирования. С повышением содержания аммиака степень контактирования повышается незначительно. Так, в оптимальных условиях при содержании 11,6% аммиака степень контактирования составляла 97,5%, при содержании 13,5% аммиака — 97%. В случае применения аммиачно-кислородно-воздушной смеси, содержащей 12% аммиака, увеличенное отношения $\text{O}_2 : \text{NH}_3$ от 1,7 до 2 позволяет повысить выход окиси азота на 1—2%.

В табл. 15 приведены время контактирования τ , напряженность W поверхности сеток (в $\text{кг}/\text{м}^2$ аммиака, окисляемого в секунду) и степень контактирования α (в %).

Таблица 15

Время и степень контактирования аммиачно-кислородо-воздушной смеси при $\text{O}_2 : \text{NH}_3 = 2$

(три платино-родневые сетки при 900°)

$\tau \cdot 10^4$ сек.	11,6% NH_3		12,4% NH_3		13,5% NH_3		15,0% NH_3	
	W	α	W	α	W	α	W	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
0,88	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

При использовании для окисления аммиака воздуха, обогащенного кислородом, логично поставить вопрос о достижении оптимальной температуры контактирования за счет тепла реакции (без предварительного подогрева воздуха). Зависимость температуры контактирования от содержания аммиака в аммиачно-кислородо-воздушной смеси представлена в табл. 16.

Взрывоопасность смеси, содержащей 13% аммиака и 26% кислорода, не выше, чем при применении смеси, содержащей 11% аммиака, так как в первом случае не производится подогрев смеси. Состав обеих смесей на 3—4% отличается от концентрации взрывоопасных смесей.

При применении первой смеси требуется дополнительный расход кислорода в количестве 10%:

$$26 - \frac{[100 - (13 + 26)] \cdot 21}{79} = 10\%$$

Результаты работы, проведенной в системе, работающей под давлением 8 атм, подтвердили, что напряженность катализатора возрастает пропорционально повышению содержания аммиака в смеси. Степень контактирования достигала 97—96,5%. Время контактирования не изменилось и при максимальном выходе составляло от $1,08 \cdot 10^{-4}$ до $0,94 \cdot 10^{-4}$ сек. При этом потери катализатора* (платино-родиевые сетки) уменьшились с 0,306 до 0,271 г на 1 т HNO_3 .

Таблица 16
Температура контактирования аммиачно-кислородо-воздушной смеси при $\text{O}_2 : \text{NH}_3 = 2$

Содержание аммиака % обьем.	Теоретическая температура °С	Практическая температура °С (с учетом 5,4% потерь тепла)
10	705	670
11	770	730
12	840	790
13	900	850
13,5	940	890

Использование кислорода, получаемого одновременно с азотом из воздуха, позволяет направить процесс окисления аммиака в сторону образования нитрозных газов с повышением содержания окислов азота, что приводит к увеличению производительности поглотительных колонн и повышению концентрации продукционной азотной кислоты.

Электролитический кислород после тщательной очистки от щелочного тумана также можно использовать для обогащения воздуха, поступающего на окисление аммиака. Установлено, что при наличии в 1 м³ электролитического кислорода до 0,7 мг едкого кали отравления катализатора не наблюдается в течение полного периода работы всего комплекта сеток. Присутствие 2—3% водорода в таком кислороде не мешало процессу. При более высокой концентрации щелочи в кислороде (16—20 мг/м³) первые по ходу газа сетки отравлялись за 1 месяц работы.

11. Окисление аммиака под давлением

Применение повышенного давления при получении азотной кислоты методом контактного окисления аммиака было вызвано главным образом необходимостью увеличения скорости окис-

* Приведены общие потери платины, без учета возврата.

ления окиси азота и образования азотной кислоты. В этом отношении преимущество высокого давления совершенно бесспорно. Стремлением к высокой производительности системы и компактности всей установки определялось и проведение всего процесса получения азотной кислоты под давлением, в том числе окисления аммиака.

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

В табл. 17 приведены данные о процессе окисления аммиака под давлением на платино-родиевых сетках (7% Rh, диаметр нитей 0,09 мм) при температуре контактирования 860—900°. По этим данным можно только приблизительно сравнить выход при различных давлениях. Общий малый выход окиси азота, по-видимому, объясняется недостаточной высокой температурой и несовершенной конструкцией аппарата.

Таблица 17

Степень контактирования при окислении аммиака под различным давлением (при 860—900°)

Давление газа, атм	Число сеток	Время контактирования, τ · 10 ⁴ сек.	Время пребывания газа в контактном аппарате сек.	Степень контактирования %
10	10	1,83	0,11	88,7
10	20	1,62	0,05	91,0
10	50	1,83	0,023	92,8
20	10	1,62	0,072	85,6
20	20	1,91	0,059	91,3
50	20	1,45	0,07	90,6

В дальнейшем, в результате применения платино-родиевых сеток и перехода на многослойные комплекты (16—18 сеток), при окислении аммиака под давлением 8 атм, предварительном подогреве газа до 300° и температуре контактирования около 900° удалось повысить выход окиси азота до 96%.

Время контактирования, соответствующее максимальному окислению аммиака, почти не зависит от числа сеток и давления. Производительность контактного аппарата повышается пропорционально увеличению числа сеток и почти пропорционально возрастанию давления газа. С ростом давления оптимальная температура контактирования повышается сверх 900°.

Выход окиси азота зависит не только от времени контакта, но и от продолжительности пребывания газа в зоне высокой температуры, развиваемой раскаленными стенками контактного аппарата. Это вызывает необходимость увеличения числа сеток при окислении аммиака, что позволяет увеличить нагрузку, благодаря чему сокращается время пребывания газа в контактном аппарате. Отмечая положительное влияние повышенного давления на увеличение производительности контактного аппарата и возможность упрощения контактного узла, богатого под давлением, следует указать на главный недостаток процесса окисления аммиака под давлением — большие потери катализатора (платины), обусловленные необходимостью вести такой процесс при высокой температуре. Поэтому более целесообразно проводить окисление аммиака под атмосферным давлением.

12. Окисление аммиака кислородом в присутствии паров воды и других газов

При рассмотрении вопроса о взрывчатости аммиачно-кислородных смесей было указано на возможность устранения опасности взрыва путем введения в газовую смесь паров воды. Если пары воды после окисления аммиака быстро сконденсировать, можно получить газ такой же концентрации, как при окислении аммиака кислородом. Температурный оптимум и в этом процессе будет определяться скоростью окисления аммиака и потерями катализатора; следовательно, выходит за пределы 750—900° в данном случае нежелательно. Для снижения температуры окисления аммиачно-кислородной смеси необходимо вводить в нее такое количество паров воды (до 58—62% в смеси), чтобы температура контактирования не превышала указанного предела.

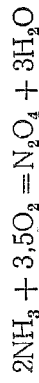
Ф. Г. Марголис и А. М. Дубовицкий установили, что наличие паров воды в аммиачно-кислородной смеси не сказывается на выходе окиси азота. В опытах, проведенных ими, вспышки происходили только при концентрации аммиака более 22%. В опытах И. Е. Адагурова с сотрудниками показано, что при составе газа 15% NH₃, 30% O₂, 55% H₂O и температуре реакции 900° выход окиси азота достигает 96—97%.

Время контактирования для этой смеси несколько больше (1,08·10⁻⁴ сек.), чем для обычной аммиачно-воздушной смеси (0,89·10⁻⁴ сек.).

Поскольку теплоемкость паров воды значительно больше, чем остальных компонентов газовой смеси, повышение температуры за счет тепла реакции, относимое к 1% NH₃, составляет всего

около 60°, а практически не выше 50°. Это позволяет повышать содержание аммиака во влажной газовой смеси до 13—13,5%.

В случае последующего получения из окиси азота чистой четырехокиси азота отношение O₂:NH₃ может быть снижено до 1,75 в соответствии с суммарной реакцией:



Удаление из нитрозных газов избытка паров воды, не нужного для производства азотной кислоты, без значительных потерь затруднительно, так как для получения азотной кислоты может быть использована лишь небольшая часть воды, образующейся при конденсации водяного пара из газа. С остатальной (неиспользуемой) частью воды теряется некоторое количество окислов азота. Для уменьшения их потерь необходимо предельно сократить время охлаждения газа, выходящего из контактного аппарата, чтобы не допустить образования из окиси азота значительных количеств NO₂ и тем самым уменьшить количество двуокиси азота, растворяющейся в конденсате.

Современные контактные аппараты, рассчитанные на применение аммиачно-кислородо-паровой смеси, являются сложными агрегатами. В них перед контактными сетками помещается сетка со слоем дистиллированной воды, через которую барботирует газовая смесь. В аппарат вмонтирован также паровой котел, а иногда и скоростной холодильник. При содержании аммиака около 13% и температуре аммиачно-кислородо-паровой смеси 87—88° температура контактирования составляет примерно 750°.

В свое время предлагалось разбавлять аммиачно-кислородную смесь окисью азота. В одном из патентов рекомендовалось аммиачно-кислородную смесь (O₂:NH₃=1,25) разбавлять перед окислением нитрозными газами, полученные концентрированные нитрозные газы охлаждать до 350°, часть их, соответствующую количеству окисленного аммиака, направлять на поглощение, остальное возвращать в контактный аппарат для смешения с аммиаком и кислородом. Указывалось, что при окислении аммиака этим методом температура контактирования не будет превышать 900°.

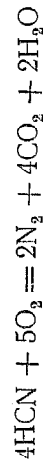
При этом процессе окисления в аммиачно-кислородной смеси протекает крайне нежелательная реакция взаимодействия окиси азота с аммиаком, ведущая к образованию элементарного азота. В некоторых условиях реакция протекает со взрывом. Хотя, как показали исследования, в присутствии кислорода скорость этой реакции относительно невелика, все же этот способ из-за малой степени контактирования не получил широкого распространения.

На протяжении нескольких лет по описанному способу работала небольшая завод. В первый аппарат контактного узла поступала аммиачно-кислородная смесь, содержащая 12% NH_3 , после охлаждения в теплообменнике к нитрозному газу добавляли аммиак до соотношения $\text{NH}_3 : \text{O}_2 = 16 : 84$ и направляли смесь во второй контактный аппарат. После второго теплообменника в нитрозный газ снова вводили аммиак (до соотношения $\text{NH}_3 : \text{O}_2 = 22 : 78$, с учетом уже окисленного аммиака). Далее смесь поступала в третий контактный аппарат, затем в теплообменник, холодильник и поглотительные башни. Охлаждение нитрозных газов в теплообменниках до 250—300° производилось воздухом. Температура контактирования составляла 710—730° в первом аппарате, 740—790° во втором и 780—830° в третьем. Контактный алюминиевый аппарат был снабжен сетками размером 160×180 мм. Расходный коэффициент по аммиаку составлял 0,313 т на 1 т HNO_3 ; следовательно, степень контактирования была недостаточно высока даже при значительном избытке кислорода в нитрозном газе.

Кроме влияния паров воды и окиси азота на процесс окисления аммиака, следует отметить влияние других газов. Наличие в смеси водорода в пределах, находящихся вне области взрывоопасных концентраций, не отражается на выходе окиси азота. Добавление 10% водорода к аммиачно-кислородо-азотной смеси, содержащей 10% аммиака и 28% кислорода, привело к повышению температуры контактирования; выход окиси азота достигал 94% (без добавки водорода — 91%). Этим, по-видимому, объясняется и активнее действие водородного пламени при прокаливании платиновых сеток.

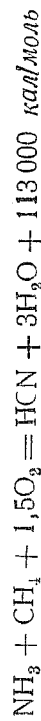
По данным И. Е. Ададурова, добавка двуокиси или окиси углерода к аммиачно-воздушной смеси не отражается на выходе окиси азота.

Наличие цианистого водорода в газовой смеси приводит к образованию окиси азота (до 90%) и азота по реакциям:



При окислении воздухом на платине смеси аммиака и сернистого газа образуются окись азота и трехокись серы.

В последнее время создан новый способ получения цианистого водорода окислением смеси метана и аммиака кислородом воздуха:

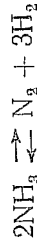


13. Побочные реакции при окислении аммиака и способы их подавления

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 контактирования разложение аммиака и окиси азота может протекать вплоть до достижения равновесных концентраций, ничтожно малых при атмосферном давлении.

Так, для реакции

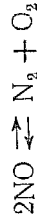


равновесная концентрация аммиака составляет:

Температура, °С : : : : 1000 800 600 400 200

Концентрация NH_3 , % : 0,0044 0,0117 0,049 0,44 15,3

Для реакции



равновесная концентрация окиси азота составляет:

Температура, °С : : : : 1000 900 725 500 325 100

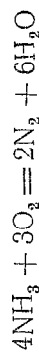
Концентрация NO , % : 0,04 0,0175 0,00303 $1,6 \cdot 10^{-4}$ $1,7 \cdot 10^{-6}$ $1,1 \cdot 10^{-10}$

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 газа вдоль стенок контактного аппарата. Слишком малые скорости потока газовой смеси могут способствовать сторанию аммиака перед катализатором.

Степень разложения аммиака и окиси азота при различном времени контактирования на платиновых сетках приведена на рис. 12.

Время разложения аммиака на платиновой сетке примерно соответствует времени окисления его до окиси азота. Если при окислении аммиака не образуется большого количества элементарного азота, это объясняется наличием окисной пленки на

поверхности катализатора (платины) при избытке кислорода в газовой фазе. 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 контактного аппарата, теплообменника и трубопроводов из материалов,

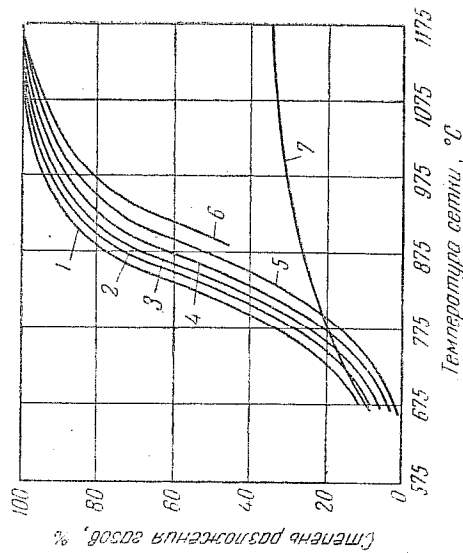


Рис. 12. Степень разложения аммиака (кривые 1-6) и окиси азота (кривая 7) на платиновой сетке (по данным Л. К. Андрусова) при различном времени контактирования:

1—при $6 \cdot 10^{-3}$ сек.; 2—при $4 \cdot 10^{-3}$ сек.; 3—при $2 \cdot 10^{-3}$ сек.; 4—при 10^{-3} сек.; 5—при $5 \cdot 10^{-4}$ сек.; 6—при $3 \cdot 10^{-4}$ сек.; 7—при $5 \cdot 10^{-3}$ сек.

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 малого времени пребывания 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 контактном аппарате — снизу вверх или сверху вниз. При малой скорости газа, низкой температуре контактирования, небольшом количестве сеток и направлении газа в контактном аппарате сверху вниз обратное движение части молекул окиси азота может явиться следствием конвекционного тока. Поэтому в аппаратах с 2—3 сетками и низкой температурой контактирования газовый поток направляют снизу вверх. Скорость газа в контактном аппарате, в зоне расположения сеток, должна быть не менее $0,3 \text{ м/сек.}$

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

Преждевременное окисление аммиака до поступления его на контактные сетки ведет преимущественно к образованию элементарного азота, так как эта реакция протекает в условиях, не соответствующих образованию окиси азота (низкая температура, соотношение газа с металлической стенкой, способствующие реакции образования элементарного азота). Шероховатые и подвергшиеся коррозии стенки аппаратов вызывают ускорение реакции преждевременного окисления аммиака. В практике отмечены случаи, когда температура отдельных частей контактного аппарата (фильтрующие сетки перед контактным аппаратом, пробки в отверстиях для разогрева контактных сеток) значительно повышалась из-за того, что здесь происходило интенсивное преждевременное окисление аммиака. Остановить этот процесс можно только при замене 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.

14. Смешение аммиака с воздухом

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 контактирования, 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 газотока, многократного изменения направления газового потока и устройства большого количества каналов для прохода смеси.

В таких условиях за короткое время достигается тщательное перемешивание газовой смеси. Этому способствует также большая подвижность молекул аммиака. При 0° 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 $1-1,5 \text{ сек}$. для установок, работающих под атмосферным давлением, и $1-0,6 \text{ сек}$. для установок, работающих при повышенном давлении.

15. Аппараты контактного узла

Общий вид контактного отделения показан на рис. 13. Обычно в состав контактного узла входят вентиляторы, компрессоры для сжатия воздуха, испарители аммиака, фильтры, подогреватели, контактные аппараты, смесители, паровые котлы и другие аппараты, а также контрольные приборы.

Одна из схем контактного узла приведена на рис. 14. По этой схеме воздух, подогретый в теплообменнике 4, смешивается с аммиаком в смесителе 1, полученная смесь поступает в контактный аппарат 2. Нитрозные газы из контактного аппарата направляются в паровой котел 3, а затем в теплообменник 4 для использования тепла газа.

Основными требованиями, предъявляемыми к конструкции контактных аппаратов, являются создание равномерного потока аммиачно-воздушной смеси по всему сечению контактных сеток и достижение требуемой температуры в зоне катализатора. Необходимо также, чтобы при максимальной поверхности сетки объем контактного аппарата был возможно меньше (для снижения теплототерь).

Наиболее широкое применение нашли контактные аппараты, состоящие из двух конусов, соединенных основаниями: такие аппараты вполне соответствуют указанным выше требованиям. Угол наклона стенок должен быть таким, чтобы достигалась полная равномерность газового потока и одинаковый на-

грев сеток; обычно угол наклона составляет около 70° . При меньшем угле наклона средняя степень контактирования в аппарате уменьшается.

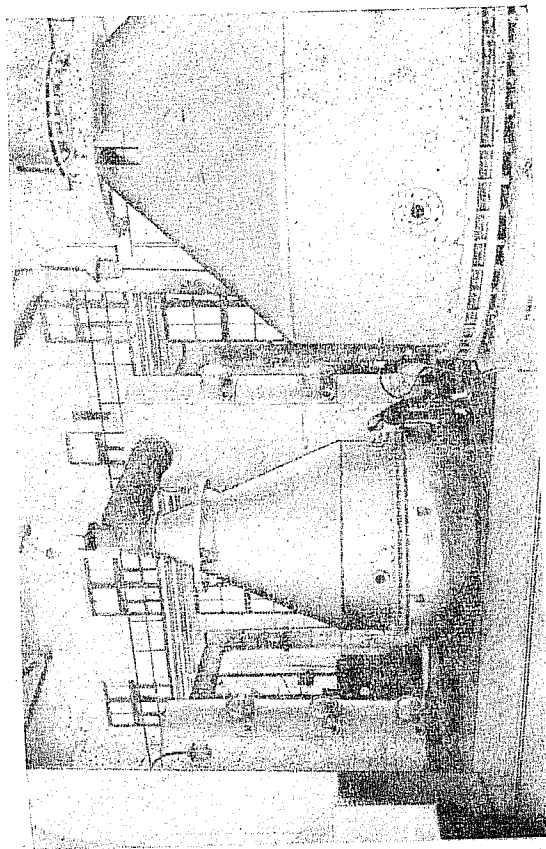


Рис. 13. Общий вид контактного отделения.

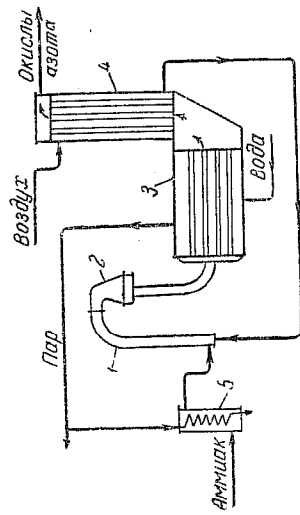


Рис. 14. Схема контактного узла: 1—смеситель; 2—контактный аппарат; 3—паровой котел; 4—подогреватель воздуха (теплообменник); 5—испаритель аммиака.

Диаметр контактных аппаратов определяется механической прочностью платиновых сеток. Наибольшее распространение получили аппараты с диаметром рабочей части сеток $1,1; 2$ и

2,8 м. Катализаторные сетки круглой формы изготавливаются следующих стандартных размеров (ГОСТ 3193—59):

Диаметр мм	Расчетный вес г	Пределы от- клонения веса г
540	237	218—256
830	556	511—600
880	624	574—674
1050	892	820—963
1080	943	867—1018
1150	1067	981—1152
2100	3383	3112—3653
2150	3549	3265—3832
2900	3718	3420—4015
	6722	6184—7260

В некоторых случаях применяются квадратные катализаторные сетки размером $0,305 \times 0,305$ м (расчетный вес 96 г, отклонения веса в пределах 88—104 г).

Производительность аппаратов диаметром 1,1 м составляет 2,5—3 т окисленного аммиака в сутки, в аппарате диаметром 2 м она возрастает до 6—10 т в сутки, а при диаметре аппарата 2,8 м количество окисленного аммиака достигает 18—20 т в сутки.

В крупных цехах сейчас применяются контактные аппараты больших размеров; суммарная мощность установленных аппаратов не превышает проектную мощность цеха более чем на 10—15%.

Направление газового потока в контактном аппарате имеет существенное влияние как на степень конверсии аммиака, так и на величину потерь катализатора. Для уменьшения диффузионной потери окиси азота в аммиачно-воздушную смесь газовый поток раньше направлялся снизу вверх. При этом движение газового потока совпадало с направлением конвекционных токов газа, благодаря чему уменьшалась обратная диффузия окиси азота. При высокой температуре и большой скорости реакции газовый поток, как показано авторами совместно с А. П. Засориным и др., должен быть направлен сверху вниз. В этом случае, и особенно при повышенном давлении в системе, катализаторные сетки расползаются на олорах. Благодаря этому сетки не испытывают вибрации и не расслаиваются. При таком расположении сеток степень контактирования при высокой температуре оказывается даже больше, чем при движении газа снизу вверх. Одновременно уменьшаются механические потери платины и потери тепла.

Наиболее высокая степень контактирования достигается при движении газа сверху вниз в аппаратах диаметром 2,8 м.

Иногда в системах, работающих под давлением, устанавливают контактные аппараты с квадратными сетками, расположенными на колосниках и решетках. В таких аппаратах газ движется сверху вниз. Изготовленные квадратные сетки обходятся дешевле, чем круглых. Однако наличие в аппарате углов не дает возможности создать равномерное движение газа и одинаковую температуру по всей площади сетки. В последнее время изготавливаются контактные аппараты круглого сечения диаметром 0,5 и 1 м.

Тепло горячих нитрозных газов, покидающих контактный аппарат, обычно используют для подогрева воздуха или аммиачно-воздушной смеси и для получения пара. Если контактный аппарат работает без подогрева аммиачно-воздушной смеси, горячие нитрозные газы поступают сразу в паровой котел. В некоторых системах, работающих под давлением, часть тепла используется также для подогрева выхлопных газов перед расширением их в газовой турбине. В ближайшее время этот способ получит широкое распространение.

Расчеты показали, что при определенных условиях тепла реакции достаточно для того, чтобы за счет работы газовой турбины обеспечить энергией процесс абсорбции окислов азота под давлением 3,5—6 атм.

Существуют два варианта последовательности использования тепла реакции:

1) сначала в теплообменнике для подогрева воздуха, затем в паровом котле;

2) сначала в паровом котле, затем в теплообменнике.

Общая поверхность всех аппаратов, использующих тепло реакции, по первому варианту будет немного меньше, чем по второму варианту, но зато теплообменник будет подвергаться сильной деформации вследствие высокой температуры в нем. Так, при работе без предварительного подогрева воздушно-аммиачной смеси удельная поверхность парового котла (на 1 т аммиака, окисленного в сутки) составляет 12—14 м². При подогреве смеси необходим еще теплообменник с удельной поверхностью 3—5 м². Если теплообменник установлен до котла, температура нитрозных газов, входящих в паровой котел, составляет около 600°. Температура выходящих газов 200—250°.

В случае установки теплообменника после парового котла удельная поверхность парового котла составит 6 м², удельная поверхность теплообменника — 12 м². При этом температура нитрозных газов, входящих в паровой котел, будет равна 700—750°, выходящих газов 400—450°.

При охлаждении газа в паровом котле от 800 до 300° получается 2,5—3 т пара на 1 т окисленного аммиака.

В настоящее время большое внимание уделяется более полному использованию тепла окисления аммиака. Применяются установки для получения перегретого пара, причем пароперегреватели располагаются непосредственно в контактном аппарате. Схема такого агрегата приведена на рис. 15. В нижней части платино-родневых сеток, установлен первый экранированный испаритель воды 2, ниже в газохолде — пароперегреватель 3 и далее второй испаритель воды 4. Платино-родневые сетки,

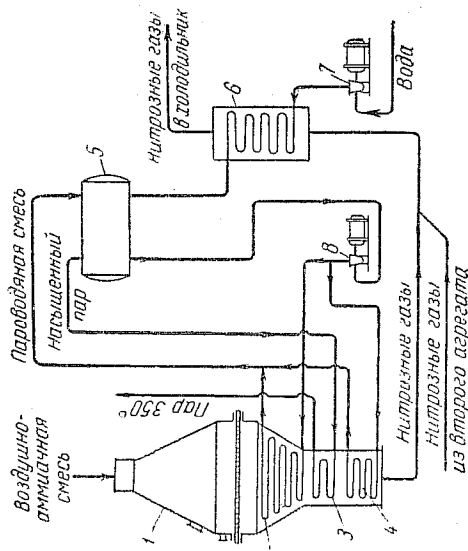


Рис. 15. Схема установки для окисления аммиака с использованием тепла реакции для получения перегретого пара:

1—контактный аппарат; 2, 4—испарители; 3—пароперегреватель; 5—сепаратор; 6—экономайзер; 7, 8—насосы.

помещаемые в контактный аппарат, зажимаются в кольце и укладываются на поддерживающую сетку, которая изготовляется из стальной жароупорной проволоки диаметром 1 мм (расстояние между нитями 20 мм).

Нитрозные газы, проходя змеевики испарителей и пароперегревателя, охлаждаются от 850—800 до 350—300°, затем поступают в экономайзер 6, где охлаждаются до 180°, и далее направляются в холодильник-конденсатор. Вода насосом 7 подается в экономайзер 6, где подогревается нитрозными газами до 200°, затем поступает в сепаратор 5, после чего насосом 8 подается в змеевики испарителей, где происходит частичное испарение воды с образованием паро-водяной смеси, снова поступающей в сепаратор 5 для отделения пара от жидкости.

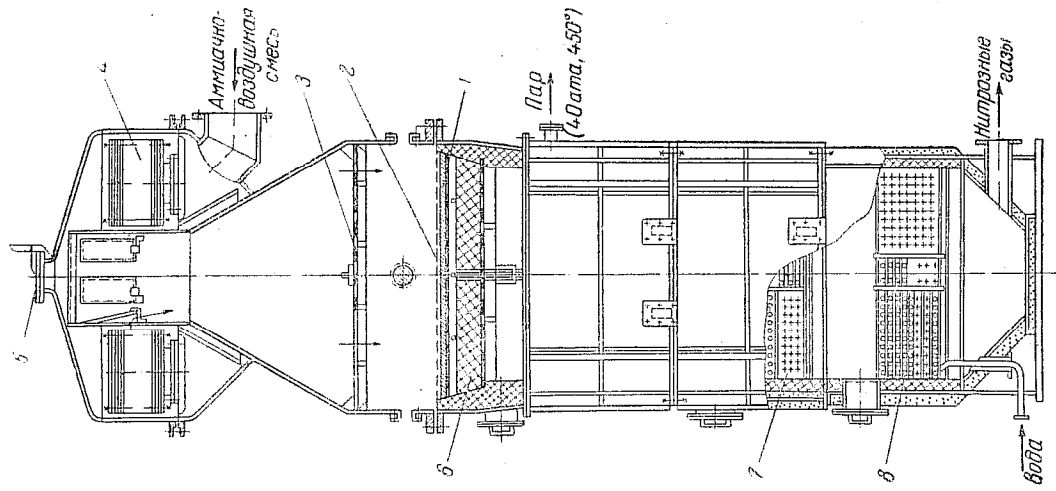


Рис. 16. Комбинированный аппарат для окисления аммиака:

1—платиновый катализатор; 2—платиновый катализатор; 3—распределительная решетка; 4—кольцевой фильтр; 5—предохранительный клапан; 6—кольца Раунга; 7—паровой котел; 8—экономайзер.

- Ф. М. Вайштейн, М. В. Поляков, К вопросу механизма каталитического окисления аммиака, ЖФХ, 15, № 2, 164 (1941).
- Д. А. Эпштейн, Н. М. Ткаченко, Низкотемпературный катализатор для окисления аммиака, ЖПХ, 11, № 5, 731 (1938).
- П. И. Пронин, Платиновые катализаторы для окисления аммиака, ЖХП, № 9, 19 (1940).
- В. И. Атрощенко, О применении электролитического кислорода для контактного окисления аммиака, Труды Харьковского хим.-техн. ин-стаута, вып. 4, 1944, стр. 17.
- А. Р. Оеле, Некоторые вопросы технологии каталитического окисления аммиака на платиновой сетке, Chem. Eng. Sci., 8, № 1—2, 146 (1958).
- В. И. Атрощенко, О получении азотной кислоты окислением аммиака под высоким давлением, ЖПХ, 19, № 10—11, 1214 (1946).
- С. Н. Сороко, В. И. Попов, Современная установка для получения разбавленной азотной кислоты, Труды ГИАП, вып. IX, Госхимиздат, 1959, стр. 349.
- М. В. Поляков, Механизм гетерогенно-гомогенного катализа. Статья в сб. «Катализ», Труды Всесоюзного совещания по катализу, Изд. АН УССР, 1950.
- И. Е. Ададуров, Исследование некоторых сплавов платины как катализаторов, ЖХП, № 13, 917 (1937).
- С. Вегтсгайде, Скорость реакции окисления аммиака, Prgzetyski chem., 11, № 1, 13 (1955); Сб. «Химия и химическая технология», вып. 2, Издательство, 1956, стр. 28.
- А. White, О взрывчатости аммиачно-кислородных смесей, J. Chem. Soc., 121, 1688 (1922).
- W. Kгаuss, О каталитическом окислении аммиака на окисных катализаторах, Z. Elektrochem., 53, № 5, 320 (1949).
- В. Согіпа, Усовершенствование технологического процесса производства азотной кислоты уточнением оптимальных условий окисления аммиака, Rev. chim., 7, № 2, 74 (1956).
- В. И. Атрощенко, Об эффективности применения воздуха, обогащенного кислородом, в контактном производстве азотной кислоты, ЖПХ, 18, № 1—2, 81 (1945).
- В. И. Атрощенко, О применении газовой турбины в системе получения слабой азотной кислоты, Труды Харьковского политехн. института, т. XIII, вып. 4, 1957, стр. 37.
- Н. В. Токарев, Н. И. Некрасов, Зависимость прироста давления при взрыве от начальных условий, ЖФХ, 14, № 4, 513 (1940).
- Е. М. Абергез, О пределах воспламенения горючих газовых смесей, Вестник Моск. Гос. Университета, № 10, 123 (1947).

Насыщенный пар (давление 25 ат) направляется в змеевник пароперегревателя 3, где перегревается до 400—350°. Вода, отделяющаяся от пара в сепараторе 5, смешанная со свежей водой, снова поступает в испарительные змеевники. Один экономайзер устанавливается для двух контактных аппаратов. Показатели описанного теплообменного агрегата:

Поверхность теплообмена, м ²	
экранированного (верхнего) испарителя	38,1
второго (нижнего) испарителя	72,0
пароперегревателя	11,2
экономайзера	80,0
Удельная поверхность теплообмена, м ² на 1 м ³ кислоты в сутки	1,95
Количество получаемого пара	
общее, т/час	4,4
на 1 т 100%-ной HNO ₃	до 1,3

На рис. 16 показан комбинированный аппарат для окисления аммиака с одновременным получением перегретого до 450° пара (давление пара 40 ат).

В заключение следует сказать, что основные направления усовершенствования собственно процесса контактного окисления аммиака связаны с решением вопросов достижения выходов азота, повышения производительности контактных аппаратов, получения окислов азота высокой концентрации, снижения потерь дорогостоящего платинового катализатора, уменьшения основных расходов и стоимости строительства азотнокислотных предприятий.

ЛИТЕРАТУРА

- Д. А. Эпштейн, О механизме каталитического окисления аммиака, ДАН СССР, 74, № 6, 1101 (1950).
- В. И. Атрощенко, Е. Г. Седашева, Кинетика окисления аммиака воздухом, обогащенным кислородом, ЖПХ, 14, № 4—5, 600 (1941).
- Л. Е. Апельбаум, М. И. Темкин, Окисление аммиака на сетках из платины и платино-родиевого сплава, ЖФХ, 22, № 2, 179 (1948).
- А. Piggott, Теория процесса контактного окисления аммиака, Bull. Soc. chim. France, 1951, 981.
- В. И. Атрощенко, А. П. Засорин, К вопросу об оптимальном соотношении компонентов реакции при окислении аммиака, Труды Харьковского политехн. института, т. IV, вып. 2, 1954, стр. 115.
- В. И. Атрощенко, А. П. Засорин, О конструировании контактных аппаратов для окисления аммиака, Труды Харьковского политехн. института, т. IV, вып. 2, 1954, стр. 131.
- W. Pedladt, Новые данные по каталитическому окислению аммиака, Z. Elektrochem., 53, № 5, 307 (1949).
- М. В. Поляков, В. И. Урпзко, Н. П. Галенко, Исследование каталитического окисления аммиака, ЖФХ, 25, № 12, 1460 (1951).
- И. И. Бергер, Г. К. Боресков, К вопросу об окислении аммиака. Хим. пром., № 1, 2 (1952).

В случае недостатка кислорода или при неустановившемся равновесии в нитрозных газах могут присутствовать одновременно все указанные выше окислы азота, т. е. NO, N₂O₃, NO₂ и N₂O₄. Пятиокись азота N₂O₅ при обычных условиях из этих окислов не образуется. Закись азота N₂O кислородом воздуха далее не окисляется.

2. Свойства окиси азота

Окись азота представляет собой бесцветный газ, сжижающийся под атмосферным давлением при —151,4° в бесцветную жидкость. Критическая температура ее равна —92,9°, критическое давление 64,6 ата. Температура кристаллизации окиси азота —163,7°.

Давление пара над жидкой окисью азота можно вычислить по уравнению

$$\lg p = 9,562128 - \frac{776}{T} - 0,0023647$$

где p — давление пара, мм рт. ст.;

T — абсолютная температура.

Молярный объем газообразной окиси азота 22,393 л. Растворимость окиси азота в воде мала. Коэффициенты поглощения β (объем газа, поглощенного одним объемом воды, приведенный к 0°) при атмосферном давлении имеют следующие значения:

Температура, °С	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, остальное — в закись азота:



При высоких температурах (315°) 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° коэффициенты растворимости (поглощения) β окиси азота в азотной кислоте имеют следующие значения:

Содержание HNO ₃ , %	0	0,5	1	2	4	6	12	65	99
β	0,041	0,7	1,0	1,48	2,36	3,19	4,2	9,22	12,5

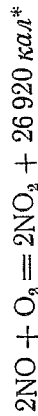
При растворении происходит восстановление азотной кислоты в азотистую.

Наименее растворима окись азота в 68%-ной серной кислоте, коэффициент растворимости (поглощения) 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:

$$\lg K = \lg \frac{p_{\text{NO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{NO}_2}^2} = -\frac{5749}{T} + 1,75 \lg T - 0,00057T + 2,839 \quad (\text{II}, 1)$$

В табл. 18 приведены экспериментальные и вычисленные значения констант равновесия.

Таблица 18

Константы равновесия реакции окисления NO

Температура °С	Константа равновесия K		Температура °С	Константа равновесия K	
	найдена	вычислена		найдена	вычислена
225,9	0,000608	0,000614	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 расчета степени окисления окиси азота выразим парциальные давления газов, входящие в уравнение равновесия,

* По другим данным, тепловой эффект реакции составляет 29 500 кал.

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 , мол. доли;

P — общее давление газа, ат.

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

$$p_{\text{NO}} = \frac{2a(1-x)}{1-ax} P; \quad p_{\text{O}_2} = \frac{b-ax}{1-ax} P; \quad p_{\text{NO}_2} = \frac{2ax}{1-ax} P;$$

Подставляя значения парциальных давлений в уравнение равновесия, получим:

$$K = \frac{p_{\text{NO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{NO}_2}^2} = \frac{(1-x)^2(b-ax)}{x^2(1-ax)^2} P \quad (\text{II}, 2)$$

Подсчет равновесных концентраций газа по этой формуле дает правильные результаты лишь при температуре выше 200° , так как при более низких температурах происходит образование четырехоксида и трехоксида азота, ведущее к уменьшению объема, не учитываемому данной формулой.

Определим степень окисления окиси азота при 200° для следующего состава газа: 9,92% объемн. NO , 5,68% объемн. O_2 , 84,4% объемн. ($\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$). Тогда

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

$$\lg K = -\frac{5749}{473} + 1,75 \lg 473 - 0,0005 \cdot 473 + 2,839$$

Откуда

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

Подставляя значения K и парциальные давления в уравнение (II, 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 $P = 1$ ата).

Степень окисления окиси азота в газе такого состава показана на рис. 19.

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

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

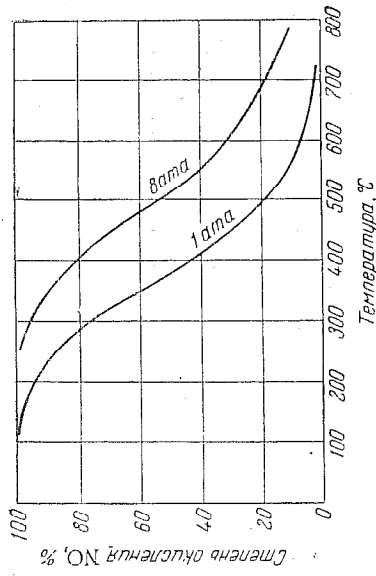


Рис. 19. Равновесная степень окисления окиси азота в зависимости от температуры и давления.

Начальный состав газовой смеси: 9,92% объемн. окиси азота, 5,68% объемн. кислорода.

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

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

где k_1 , k_2 — константы скорости прямой и обратной реакций; C_{NO} , C_{O_2} , C_{NO_2} — концентрации компонентов в данный момент.

Константа равновесия реакции равна отношению константы скорости прямой реакции к константе скорости обратной реакции. Следовательно, для процесса диссоциации двуокиси азота

$$K = \frac{C_{\text{NO}_2}^2}{C_{\text{NO}} \cdot C_{\text{O}_2}} = \frac{k_2}{k_1}$$

Заменяя k_2 в уравнении (II, 3) величиной $k_1 K$, получим:

$$\frac{dC_{\text{NO}_2}}{dt} = k_1 (C_{\text{NO}} C_{\text{O}_2} - K C_{\text{NO}_2}^2)$$

Таким образом, для определения скорости окисления оксида азота необходимо знать значения константы скорости прямой реакции и константы равновесия реакции диссоциации двуокиси азота. Последняя константа обратна по величине константе, получаемой по уравнению (II, 1).

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

$$\frac{dC_{\text{NO}_2}}{dt} = k_1 C_{\text{NO}} C_{\text{O}_2}$$

Скорость окисления оксида 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 t ;

$2a$ — начальная концентрация оксида азота;

b — начальная концентрация кислорода.

Получаем:

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

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

Приняв $2k_1 = k_c$, получим следующее дифференциальное уравнение:

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

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

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

Значения константы скорости реакции окисления оксида азота ($k_c = 2k_1$) для концентраций в *моль/л* и времени в минутах представлены в табл. 19 (по данным М. Боденштейна).

Температурный коэффициент $\frac{k_{t+10}}{k_t}$ показывает изменение константы скорости с повышением температуры на 10° . При температуре выше 300° температурный коэффициент скорости окисления оксида азота приближается к единице, а константа скорости — к постоянному значению.

Таблица 19

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

Температура °C	Константы скорости $k_c \cdot 10^{-6}$	$\frac{k_{t+10}}{k_t}$	Температура °C	Константы 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	0,989
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. 20 приведены значения констант скорости диссоциации двуокиси азота, определенные экспериментально и вычисленные из значений константы скорости прямой реакции и константы равновесия.

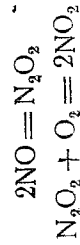
Как видно из табл. 19 и 20, скорость диссоциации двуокиси азота с повышением температуры сильно увеличивается, а скорость окисления оксида азота значительно уменьшается.

Таблица 20

Константы скорости диссоциации NO₂

Температура °C	Константы 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

Отрицательный температурный коэффициент реакции окисления оксида азота определяется тем, что реакция слагается из двух бимолекулярных реакций (ступеней):



Первая реакция протекает быстро, с повышением температуры скорость ее увеличивается. Количество образовавшейся N_2O_2 определяется равновесием:

$$K = \frac{C_{N_2O_2}}{C_{NO}^2}$$

С повышением температуры равновесие смещается влево, в сторону распада N_2O_2 (это вещество представляет собой бесцветный газ, мол. вес 60,02.)

Таким образом, при повышении температуры уменьшается концентрация N_2O_2 , что приводит к замедлению скорости второй реакции и определяет скорость суммарной реакции.

Скорость суммарной реакции согласуется с уравнением:

$$\frac{dC_{NO_2}}{dt} = kC_{N_2O_2}C_{O_2} = k'K C_{NO}^2 C_{O_2} = k_c C_{NO}^2 C_{O_2}$$

Энергия активации гомогенной реакции окисления окиси азота до двуокиси азота равна -2700 кал/моль.

При расчете скорости окисления окиси азота концентрацию компонентов можно выражать не только в моль/л, но и в % объемн. л, что особенно удобно, через парциальные давления (в ат). Продолжительность протекания реакции удобнее выражать в секундах. Тогда:

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

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

где k_c — константа скорости, соответствующая концентрациям в % объемн. л и времени в сек.;

k_c — константа скорости, соответствующая концентрациям в моль/л и времени в мин. (по табл. 19);

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

P — общее давление газа, ата;

R — газовая постоянная (0,0821 л · атм/град · г-мол);

T — абсолютная температура, °К.

Значения констант k_c , k_p и k_r приведены в табл. 21.

На рис. 20 показана зависимость k_p от температуры.

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

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

Таблица 21

Константы скорости окисления NO кислородом при различных температурах

(время в сек.)

Температура °C	$k_c \cdot 10^{-4}$	k_p	k_c при 1 ата
0	3,48	69,3	0,00593
30	2,65	42,8	0,00428
60	2,18	29,2	0,00292
100	1,80	19,5	0,00195
140	1,55	13,5	0,00135
200	1,31	8,71	0,000871
240	1,21	6,83	0,000683
300	1,12	5,13	0,000513
340	1,10	4,34	0,000434
390	1,08	3,66	0,000366

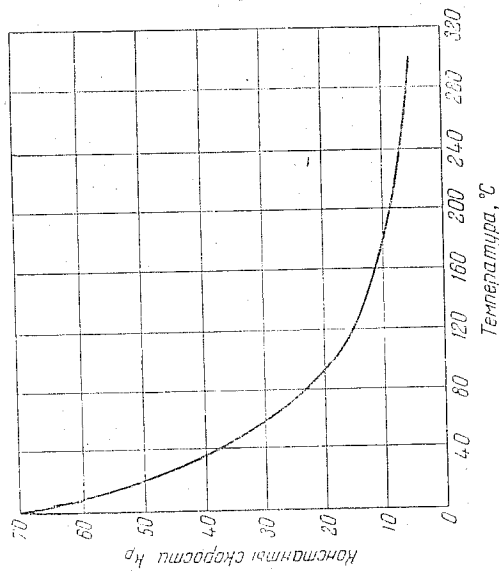


Рис. 20. Зависимость константы k_p скорости реакции окисления окиси азота от температуры и концентрации газов (из уравнения $\frac{dx}{dt} = k_p P_{NO}^2 O_2$, x — концентрация газов доли единицы; t — время, сек.).

Для расчета скорости окисления окиси азота предложены различные уравнения, которые приводятся ниже. Если в уравнении (II, 4) концентрацию кислорода x выразить через степень

окисления окиси азота α , то, зная, что $\alpha = \frac{x}{a}$, получим следующее уравнение:

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

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

$$\frac{d\rho_{\text{NO}_2}}{d\tau} = k_p \rho_{\text{NO}} \rho_{\text{O}_2} \quad (\text{II, 6})$$

Обозначим:

$2a$ — начальная концентрация окиси азота, доли единицы;
 b — начальная концентрация кислорода, доли единицы;
 P — общее давление, ат;

α — степень окисления окиси азота.

Отсюда получим:

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

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

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

Приняв значения $2k_1 = k_p$, приведенные в табл. 21 и на рис. 20, после интегрирования получим:

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

Из уравнения (II, 6) следует, что скорость реакции пропорциональна кубу давления (квдрату парциального давления окиси азота и парциальному давлению кислорода в первой степени). Время, необходимое для окисления окиси азота, обратно пропорционально квадрату давления [уравнение (II, 7)]. Но так как реакционный объем, необходимый для окисления окиси азота, уменьшается обратно пропорционально росту давления (по закону Бойля—Мариотта), то объем будет обратно пропорционален кубу давления.

Необходимо отметить, что скорость окисления окиси азота при понижении температуры будет увеличиваться в соответствии с ростом константы скорости k_p (см. табл. 21).

Обозначая через γ отношение концентрации кислорода к парциальной концентрации окиси азота ($\gamma = \frac{b}{a}$) и подставляя в уравнение (II, 5) значение $b = a\gamma$, получим:

$$k a^2 \tau = \frac{\alpha}{(\gamma-1)(1-\alpha)} + \frac{1}{(\gamma-1)^2} \ln \frac{\gamma(1-\alpha)}{\gamma-\alpha} \quad (\text{II, 8})$$

Исходя из этого уравнения, В. А. Каржавин составил номограмму для определения времени окисления окиси азота* (рис. 21). На оси абсцисс номограммы отложены значения $k a^2 P a^2 \tau$, на оси ординат — величины α . Величина $k a^2 P a^2 \tau$ зависит

от отношения $\frac{b}{a} = \gamma$, отсюда можно определить ее зависимость

от α .

В качестве примера приводим расчет времени, необходимого для окисления окиси азота на 40%, при следующих условиях: 9,92% NO, 5,68% O₂, $P = 8$ атм, $t = 30^\circ$, $\alpha = 0,4$.

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

$$k_c = \frac{1,59 \cdot 10^6}{60} = 26\,500 \quad 2a = \frac{9,92 \cdot 273 \cdot 8}{1002,4 \cdot 2(273 + 30)} = 0,0319 \text{ моль/л}$$

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

$$x = \frac{2a\alpha}{2} = \frac{0,0319 \cdot 0,4}{2} = 0,00638 \quad \gamma = \frac{b}{a} = \frac{0,01828}{0,01595} = 1,144$$

Подставляя эти данные в уравнения (II, 4), (II, 5) и (II, 8), определим время окисления окиси азота $\tau = 0,11$ сек.

Если концентрацию компонентов газа выразить в % объема, а время окисления в сек., получим следующие данные для расчета:

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

$$2a = 9,92 \quad a = 4,96 \quad b = 5,68 \quad x = \frac{9,92}{2} \cdot 0,4 = 1,984$$

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

Подставляя эти данные в уравнения (II, 4), (II, 5) и (II, 8), получим время окисления окиси азота τ , также равное 0,11 сек.

* Позднее номограмма была расширена В. С. Багдасарьяном в области более низких степеней окисления NO.

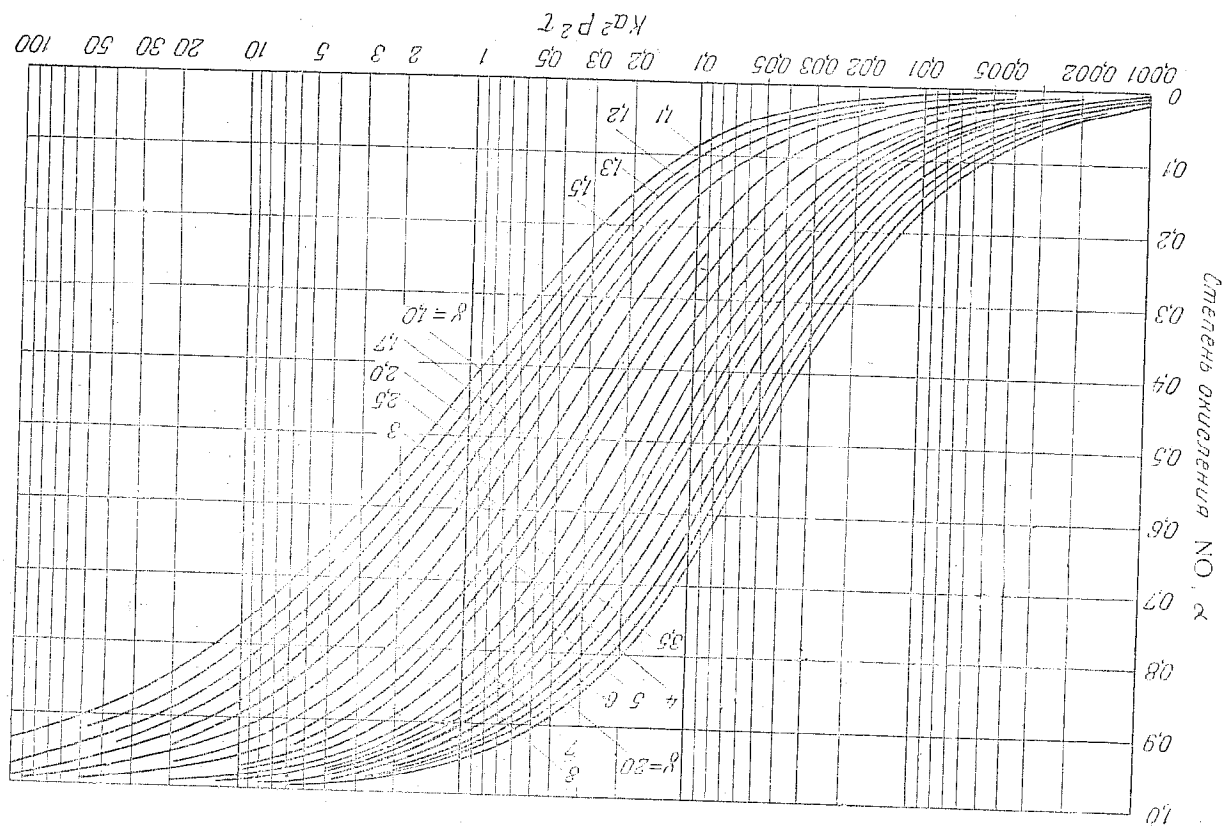


Рис. 21. Номограмма для определения времени окисления окиси азота (по В. А. Каржавину).

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

$$k_p = \frac{k_c}{60(RT)^2} = \frac{1,59 \cdot 10^6}{60 \cdot 0,082(273 + 30)^2} = 42,8$$

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

Подставляя полученные данные в уравнение (II, 7), рассчитаем время окисления окиси азота:

$$\tau = \frac{1}{42,8 \cdot 8^2 (0,0568 - 0,0496)^2} \left[\frac{(0,0568 - 0,0496)0,4}{(1 - 0,4)0,0496} + 2,3 \lg \frac{1 - 0,4}{1 - 0,0568 \cdot 0,4} \right]$$

$$\tau = 0,11 \text{ сек.}$$

Уравнение (II, 7) можно использовать и при применении $k\%$, но поскольку общее давление P уже входит в интегральное уравнение, концентрации компонентов газа и величину $k\%$ нужно рассчитывать при атмосферном давлении:

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

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

$$\tau = 0,11 \text{ сек.}$$

По номограмме (рис. 21) для $\nu = \frac{b}{a} = 1,145$ и $a = 0,4$ найдем значение $k a^2 P^2 \tau = 0,745$. Отсюда

$$\tau = \frac{0,745}{42,8 \cdot 0,0496^2 \cdot 8^2} = 0,11 \text{ сек.}$$

Выражая концентрацию газов в процентах и беря соответственно этому значение $k\%$, получим:

$$\tau = \frac{0,745}{0,00428 \cdot 4,96^2 \cdot 8^2} = 0,11 \text{ сек.}$$

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 возрастает. Для уменьшения погрешности необходимо скорость реакции рассчитывать по ста-

дням, определяя после каждой стадии состав газа и, следовательно, изменение его объема.

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

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

Вводя степень окисления окиси азота $\alpha = \frac{x}{a}$, получим:

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

При эквимолекулярном соотношении окиси азота и кислорода в газе ($\text{NO} : \text{O}_2 = 2$) $a=b$. Тогда скорость реакции определится уравнением:

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

Вводя степень окисления окиси азота $\alpha = \frac{x}{a}$, получим:

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

В табл. 22 приводятся значения констант скорости окисления окиси азота при малой концентрации и при низких температурах, вычисленные по уравнению:

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

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

τ — время окисления, сек;

α — степень окисления окиси азота;

a — начальная концентрация окиси азота, %.

Вследствие ненадежности методики измерений приведенные в табл. 22 значения констант $k_{\%}$ могут служить только для приблизительного определения скорости реакции при низких температурах.

Влияние температуры, концентрации газа и давления на скорость окисления окиси азота показано в табл. 23.

Таблица 22

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

Таблица 23

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

Концентрация газов	Давление атм	Температура °C	Время окисления, сек. при степени окисления			
			25%	50%	75%	98%
9,92% NO	1	30	3,15	12,4	53,2	248
	1	90	6,43	25,3	108	508
	1	200	15,5	61,2	262	1230
5,68% O ₂	8	30	0,049	0,194	0,83	3,88
	8	90	0,101	0,394	1,85	7,86
	8	200	0,242	0,956	4,10	19,20
0,82% NO	1	30	172	532	1730	33900
	1	90	352	1084	3500	11740
	1	200	848	2610	8470	28800
1,2% O ₂	8	30	2,7	8,3	27	89,8
	8	90	5,5	16,9	54,8	183,0
	8	200	13,2	40,8	132,0	442,0
						2610

Как видно из табл. 23, 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.

Ускорить реакцию можно также применением катализаторов. Для выявления каталитического действия стенок аппаратуры сосуд, 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.

В качестве катализаторов исследованы: стекло, пемза, асбест, кокс, марганец, кобальт, никель, кокосовый 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°, 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 соответственно уравнению

$$\frac{dC_{\text{NO}_2}}{dt} = k \frac{C_{\text{NO}}^{1,5} C_{\text{O}_2}}{C_{\text{NO}_2}^{0,5}}$$

По данным Н. П. Курина и И. О. Блоха, реакцию ускоряют силикагель, ванадиевый и хромо-цинковый катализаторы. При этом с повышением температуры отравляющее действие паров воды снижается, но зато уменьшается скорость реакции. Так, на силикагеле при 25° и объемной скорости газа $300 \text{ см}^3/\text{мин}$ на 1 см^3 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° 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.

Формулы для расчета скоростей окисления кислородом окиси азота в двуокиси азота, с указанием условий применимости этих формул, сведены в табл. 24. Члены $2a$ и b в этих формулах выражены в следующих единицах при различных значениях констант k :

k	$k_{\%}$	k_c	k_p
$2a$ и b	% объемн.	моль/л	доли единицы

Таблица 24

Формулы расчета скоростей окисления NO в NO₂ кислородом (τ в сек., a в долях единицы)

формула	Условия применения
$k_c \tau = \frac{1}{(b-a)^2} \left[\frac{(b-a)x}{(a-x)a} + \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a} \right]$	
$k_c \tau = \frac{1}{(b-a)^2} \left[\frac{(b-a)x}{(1-a)a} + \ln \frac{1-a}{1-\frac{ax}{b}} \right]$	
$k_p \tau p^2 = \frac{1}{(b-a)^2} \left[\frac{(b-a)x}{(1-a)a} + \ln \frac{1-a}{1-\frac{ax}{b}} \right]$	
$k_p \tau p^2 = \frac{1}{(a-b)^2} \left[\ln \frac{1-\frac{bx}{a}}{1-x} - \frac{(a-b)x}{\left(\frac{a}{b}-x\right)a} \right]$	При недостатке кислорода. Здесь α — степень использования кислорода: $\alpha = x \frac{a}{b}$
$k_c a^2 \tau = \frac{\alpha}{(\gamma-1)(1-\alpha)} + \frac{1}{(\gamma-1)^2} \ln \frac{\gamma(1-\alpha)}{\gamma-\alpha}$	
$k_c \tau = \frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2}$	При эквимолекулярном отношении NO : O ₂ , когда $a = b$
$2k_c \tau = \frac{1}{(1-\alpha)^2 a^2} - \frac{1}{a^2}$	
$k_c \tau = \frac{\alpha}{ab(1-\alpha)}$	При $\frac{b}{2a} > 10$, т. е. при большом избытке кислорода
$k_{\%} \tau = \frac{\alpha}{a(1-\alpha)}$	При большом избытке кислорода и низкой температуре

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, так как если количество введенного кислорода будет соответствовать стехиометрическому, то процесс окисления сильно замедлится. Чтобы избежать этого, в системе поддерживается некоторый избыток кислорода. Однако при дополнительном введении воздуха и увеличении таким образом концентрации кислорода одновременно уменьшается концентрация окиси азота вследствие общего увеличения объема газовой смеси.

При получении разбавленной азотной кислоты путем поглощения окислов азота водой под атмосферным давлением и давлением, не выше 8—9 ат, реакция окисления NO в NO₂ является наиболее медленной и, следовательно, определяет скорость суммарного процесса. Кинетику этой реакции и ее зависимость от температуры и давления изучал М. Боденштейн, уравнения которого используют при определении габаритов соответствующей реакционной аппаратуры азотнокислотных установок. 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:

$$z = Ka^2b \quad (\text{II, 9})$$

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% O₂, обозначим y . Тогда после разбавления газа воздухом концентрации окиси азота и кислорода составят:

$$\begin{aligned} \text{NO} &= \frac{a}{1+y} \\ \text{O}_2 &= \frac{b+0,208y}{1+y} \end{aligned}$$

Подставляя в уравнение (II, 9) эти новые значения концентраций, получим:

$$z = K \left(\frac{a}{1+y} \right)^2 \left(\frac{b+0,208y}{1+y} \right) \quad (\text{II, 10})$$

Чтобы определить, при каком разбавлении скорость реакции z является максимальной, приравняем первую производную $\frac{dz}{dy}$ нулю и решим уравнение относительно b :

$$\begin{aligned} \frac{dz}{dy} &= -K \cdot \frac{b+0,208y}{1+y} \cdot \frac{2a^2}{(1+y)^2} + \\ &+ K \cdot \frac{a^2}{(1+y)^2} \cdot 0,208(1+y) - (b+0,208y) = 0 \quad (\text{II, 11}) \end{aligned}$$

После преобразований получим:

$$y = 0,5 - 7,21b \quad (\text{II, 12})$$

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 NO достигается при концентрации кислорода 6,9% и при использовании воздуха в качестве окислительного агента концентрацию кислорода необходимо поддерживать на этом уровне во всей системе.

Если разбавлять нитрозные газы не воздухом, а кислородом, то при аналогичном решении уравнение (II, 12) примет вид:

$$y = 0,5 - 1,5b \quad (\text{II, 13})$$

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 O₂=33,3%.

Можно решить и другую задачу: определить концентрацию NO, при которой достигается максимальная скорость реакции ее окисления.

Для этого используем то же уравнение (II, 9) скорости реакции, обозначив через x некоторое дополнительное количество NO. Тогда новый объем газовой смеси будет равен $1+x$, новая концентрация NO = $\frac{a+x}{1+x}$, новая концентрация O₂ = $\frac{b}{1+x}$.

Подставляя новые значения концентраций в уравнение (II, 9), получим:

$$z = K \left(\frac{a+x}{1+x} \right)^2 \left(\frac{b}{1+x} \right) \quad (\text{II, 14})$$

Чтобы определить концентрацию NO, при которой скорость реакции ее окисления будет максимальной, приравняем первую производную функции $\frac{dz}{dx}$ нулю и решим уравнение относительно a . Дифференцируя $\frac{dz}{dx}$, получим:

$$\frac{dz}{dx} = K \left(\frac{a+x}{1+x} \right) b [2(1-a) - (a+x)] = 0 \quad (\text{II, 15})$$

Дробь правой части этого уравнения не равна нулю, следовательно, нулю равен многочлен, заключенный в квадратные скобки:

$$2(1-a) - (a+x) = 0$$

или

$$2 - 3a - x = 0$$

При $x=0$, т. е. в том случае, когда не нужно добавлять NO, $a = \frac{2}{3} = 0,666$, или 66,6%.

Для определения концентрации NO, при которой скорость реакции z является максимальной в отсутствие инертного газа, воспользуемся дополнительным условием, которое заключается в том, что в данном случае суммарный газовый объем, принятый за единицу, состоит только из NO и O₂, т. е. $a+b=1$. Заменим в уравнении (II, 15) цифру 2 на $2(a+b)$. Тогда

$$2(a+b) - 3a - x = 0$$

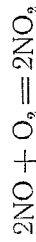
или

$$2b - a = x \quad (\text{II, 16})$$

При $x=0$ получим:

$$a = 2b$$

Таким образом, при окислении окиси азота чистым кислородом концентрация NO должна в два раза превышать концентрацию кислорода, т. е. составлять 66,6%. При этом скорость реакции будет максимальной, что вполне согласуется с уравнением



и ранее найденным содержанием O₂, равным 33,3% при окислении NO чистым кислородом.

Наименьший реакционный объем. При получении азотной кислоты в производственных условиях желательнее проводить окисление NO до заданной степени в аппарате минимального объема. При этом скорость процесса может и не быть максимальной. Реакционный объем изменяется по несколько

инной закономерности, чем скорость процесса, поскольку объем аппарата определяется не только скоростью процесса, но и объемом газовой смеси.

Объем аппарата V , в котором в течение определенного времени протекает реакция, пропорционален объему проходящего газа W и обратно пропорционален скорости реакции z :

$$V = \frac{F \cdot W}{z} \quad (\text{II, 17})$$

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:

$$z = K \left(\frac{a}{1+y} \right)^2 \frac{b+0,208y}{1+y} \quad (\text{II, 18})$$

Подставляя эти значения объема газа W и скорости реакции z в уравнение (II, 17), получим:

$$V = \frac{F(1+y)}{K \left(\frac{a}{1+y} \right)^2 \frac{b+0,208y}{1+y}} = \frac{F}{K a^2} \cdot \frac{(1+y)^4}{(b+0,208y)} \quad (\text{II, 19})$$

Для определения степени разбавления газа воздухом, при которой процесс протекает до заданной степени окисления в аппарате минимального объема, следует приравнять первую производную $\frac{dV}{dy}$ нулю и решить уравнение (II, 19) относительно b :

$$\frac{dV}{dy} = \frac{F}{K a^2} \cdot \frac{4(b+0,208y)(1+y)^3 - 0,208(1+y)^4}{(b+0,208y)^2} = 0 \quad (\text{II, 20})$$

После упрощения получим:

$$y = 0,333 - 6,41b$$

Если $y=0$, т. е. если инертные газы не разбавляют воздух, $b=0,052$. 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. При любом другом содержании

кислорода (выше или ниже 5,2%) реакционный объем аппарата должен быть больше.

Если нитрозные газы разбавлять не воздухом, а чистым кислородом, то путем аналогичного решения задачи можно найти, что для данного случая объем аппарата будет минимальным при концентрации кислорода 25%.

Определим концентрацию окиси азота, при которой реакционный объем будет минимальным. Для этого воспользуемся уравнениями (II, 9) и (II, 17), примем начальный объем газовой смеси за единицу и обозначим дополнительное количество NO через x .

Тогда новый объем газовой смеси составит

$$W = 1 + x$$

и новые концентрации NO и O₂ соответственно

$$\text{NO} = \frac{a+x}{1+x} \quad \text{O}_2 = \frac{b}{1+x}$$

Следовательно:

$$z = K \left(\frac{a+x}{1+x} \right)^2 \cdot \left(\frac{b}{1+x} \right) \quad (\text{II, 21})$$

Подставляя эти новые значения a , b и z в уравнение (II, 17), получим:

$$V = F \cdot \frac{1+x}{K \left(\frac{a+x}{1+x} \right)^2 \left(\frac{b}{1+x} \right)} \quad (\text{II, 22})$$

После упрощения это уравнение примет вид:

$$V = \frac{F}{Kb} \cdot \frac{(1+x)^4}{(a+x)^2} \quad (\text{II, 23})$$

Приравняв первую производную функцию $\frac{dV}{dx}$ нулю, получим:

$$\frac{dV}{dx} = \left[\frac{F}{Kb} \cdot \frac{2(a+x)(1+x)^3}{(a+x)^4} \right] (2a+x-1) = 0 \quad (\text{II, 24})$$

Член данного уравнения, заключенный в квадратные скобки, не может быть равен нулю.

Следовательно, нулю равен многочлен, заключенный в круглые скобки:

$$2a+x-1=0 \quad (\text{II, 25})$$

Откуда

$$x = 1 - 2a$$

При $x=0$, т. е. когда не требуется добавления NO к газовой смеси, $2a=1$ и $a=0,5$, или 50%. Таким образом, минимальный реакционный объем достигается при концентрации NO в газе 50%.

Определим концентрацию NO, при которой реакционный объем будет минимальным, для случая, когда газовая смесь состоит только из окиси азота и кислорода, т. е. отсутствует инертный азот.

В этом случае справедливо дополнительное равенство:

$$a+b=1$$

Заменив в уравнении (II, 25) единицу на $a+b$, получим:

$$2a+x-(a+b)=0 \quad (\text{II, 26})$$

Решая это уравнение, находим:

$$a=b$$

Таким образом, при окислении NO чистым кислородом реакционный объем становится минимальным, если концентрация NO равна концентрации O₂.

Все выводы об оптимальных концентрациях окиси азота и кислорода справедливы при любых температурах, давлении и концентрации получаемой кислоты, так как величины, характеризующие эти условия, в приведенные выше уравнения не входят.

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. Выше рассматривались два предельных случая разбавления нитрозных газов:

- 1) чистым кислородом,
- 2) воздухом, содержащим 20,8% O₂.

Если имеется возможность использовать отбросный кислород, то на смешение с аммиаком и в качестве дополнительного разбавителя газа можно подавать воздух с большим содержанием O₂.

Для этого случая в уравнениях (II, 18) и (II, 19) изменится только числовой коэффициент, выражающий содержание O₂ в обогащенном им воздухе.

Продлав вычисления по этим уравнениям для воздуха, содержащего более 20,8% кислорода, получим другое значение оптимальной концентрации кислорода, находящееся между 5,2 и 25%, в зависимости от степени обогащения воздуха кислородом.

Зависимость скорости реакции окисления NO и объема реакционного аппарата от концентрации кислорода и окиси азота, в газовой смеси показана на рис. 22 и 23.

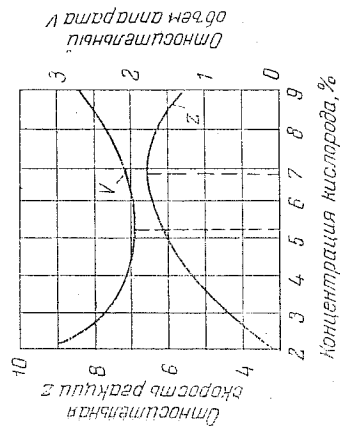


Рис. 22. Зависимость скорости реакции окисления NO и объема аппарата от концентрации кислорода в газовой смеси.

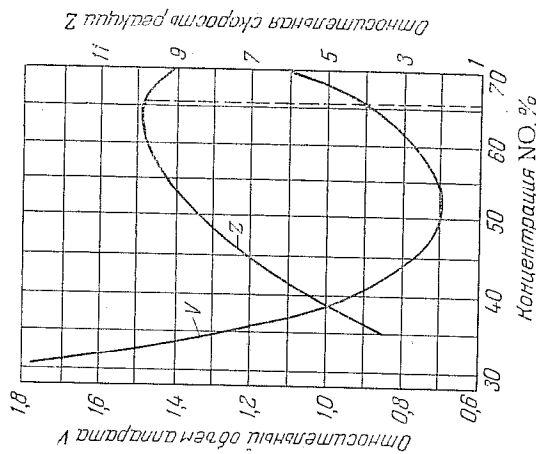


Рис. 23. Зависимость скорости реакции окисления NO и объема аппарата от концентрации окиси азота в газовой смеси.

Ниже приведено изменение концентрации кислорода в инертных газах при максимальной скорости реакции Z_{max} и минимальном объеме аппарата V_{min} в зависимости от содержания O_2 в воздухе, обогащенном кислородом:

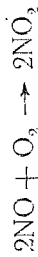
Концентрация кислорода, %	в обогащенном воздухе		в инертных газах	
	при Z_{max}	при V_{min}	при Z_{max}	при V_{min}
20,8	6,9	5,2		
30	10	7,5		
40	13	10		
50	16,5	12,5		
60	20	15		
70	23	17,5		
80	26,5	20		
90	30	22,5		
100	33,3	25,0		

4. Использование кислорода в производстве разбавленной азотной кислоты

При наличии на некоторых заводах отбросного кислорода он может быть эффективно использован на установках для получения разбавленной азотной кислоты. Такой кислород можно добавлять к воздуху, поступающему на смешение с аммиаком, или подавать в абсорбционную систему вместо дополнительно-го воздуха. В первом случае водный кислород участвует в реакциях окисления аммиака и окиси азота и интенсифицирует как процесс конверсии аммиака, так и процесс переработки инертных газов в азотную кислоту. Во втором случае добавочный кислород принимает участие только в реакции окисления окиси азота и интенсифицирует лишь работу абсорбционной системы.

Благодаря присутствию избыточного кислорода при конверсии аммиака можно применять аммиачно-воздушные смеси с повышенным содержанием NH_3 (до 12—12,5%), что способствует увеличению выхода окиси азота. Однако следует отметить, что значительный избыток кислорода в газовой смеси может привести к увеличению потерь платины. Ниже будет рассмотрено положительное влияние кислорода на процесс переработки окислов азота в азотную кислоту в абсорбционной системе.

Известно, что при обычной температуре и давлении не выше 8—9 ат в процессе переработки нитрозных газов в азотную кислоту реакцией, определяющей скорость процесса, является реакция окисления NO:



Скорость этой реакции в общем виде выражается уравнением (II, 9)

$$z = K a^2 b$$

из которого видно, что скорость окисления z пропорциональна концентрации кислорода b . Следовательно, производительность единицы объема абсорбционной системы будет изменяться прямо пропорционально концентрации кислорода в нитрозных газах и удельный объем абсорбционной системы* будет изменяться обратно пропорционально этой концентрации. Кроме того, добавление чистого кислорода влияет на удельный объем системы и чисто физически — при замене воздуха чистым кислородом уменьшается объем газовой смеси вследствие исключения из нее части инертного азота. Удельный объем абсорбционной

* Объем абсорбционной системы, приходящийся на 1 т/сутки 100%-ной азотной кислоты.

системы изменяется при этом прямо пропорционально изменению объема газовой смеси. Таким образом, зависимость удельного объема абсорбционной системы от содержания кислорода в нитрозных газах можно выразить уравнением:

$$V_1 = V_0 \frac{b_0}{b_1} \cdot \frac{W_1}{W_0} \quad (\text{II, 27})$$

где V_1 — искомый удельный объем абсорбционной системы (при добавлении кислорода);

V_0 — удельный объем абсорбционной системы при работе на воздухе;

b_0 — средняя концентрация O_2 в нитрозных газах при работе на воздухе;

b_1 — средняя концентрация O_2 в нитрозных газах при добавлении чистого кислорода;

W_0 — средний объем нитрозных газов при работе на воздухе;

W_1 — средний объем нитрозных газов при добавлении чистого кислорода.

Пользуясь этим уравнением, можно определить количественное влияние добавки чистого кислорода на удельный объем абсорбционной системы.

Представленные на рис. 24—26 кривые построены на основании расчетов по уравнению (II, 27) для следующих условий:

- 1) добавочный кислород подается в начало системы (в воздушно-аммиачную смесь);
- 2) содержание аммиака в смеси принято для всех случаев постоянным (10,5% NH_3);
- 3) выход на стадии конверсии аммиака равен 96%, на стадии кислотной абсорбции составляет 95%;
- 4) среднее содержание кислорода в нитрозных газах при окислении воздухом равно примерно 5%.

Кривые характеризуют изменение удельного объема абсорбционной системы, объема нитрозных и выхлопных газов в зависимости от количества добавочного кислорода. Как видно из рис. 24, ввод в систему добавочного кислорода способствует значительной интенсификации абсорбционной установки. При расходе 800 м³ кислорода на 1 т HNO_3 производительность 1 м³ объема можно увеличить в 5 раз. Однако максимальный эффект достигается при вводе примерно до 250 м³ добавочного кислорода на 1 т HNO_3 . На этом участке (от 0 до 250 м³/т HNO_3) кривая удельного объема круто снижается, эффект добавления большего количества кислорода менее значителен и кривая плавно стремится принять положение горизонтальной прямой.

График, представленный на рис. 25, показывает, что объем нитрозных газов, проходящих через абсорбционную систему,

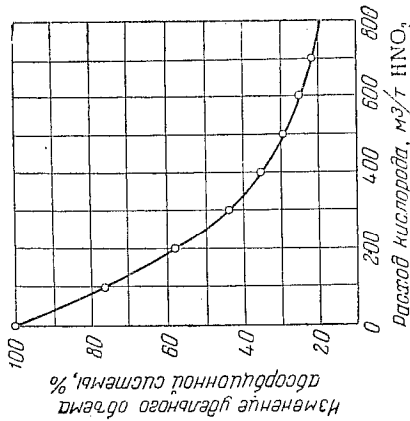


Рис. 24. Зависимость удельного объема абсорбционной системы от количества введенного добавочного кислорода.

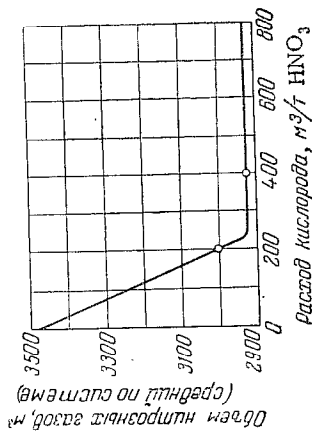


Рис. 25. Зависимость объема нитрозных газов от количества добавочного кислорода, введенного в систему.

резко уменьшается при добавлении кислорода в количестве до 250 м³ на 1 т HNO_3 , а при вводе большего количества O_2 далее остается постоянным.

На этом участке графика объем нитрозных газов определяется только кондентрацией NH_3 в исходной аммиачно-воздушной смеси. Уменьшение объема газовой смеси позволяет уменьшить расход энергии на транспортировку газа через систему.

Зависимость объема выхлопных газов от количества добавленного кислорода (рис. 26) имеет такой же характер, как зависимость среднего объема нитрозных газов, с перегибом в точке, также соответствующей 250 м³ кислорода, добавляемого на 1 т HNO_3 .

Следует отметить, что участок кривой (рис. 24) от

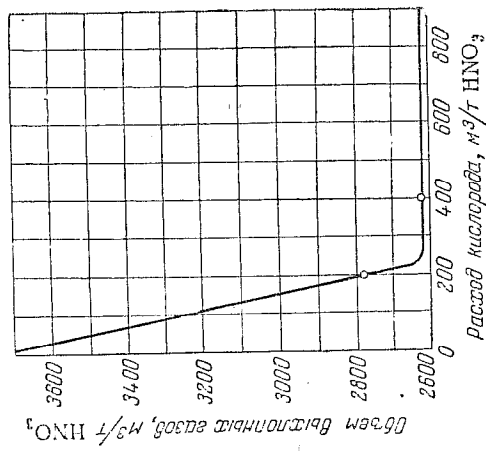


Рис. 26. Зависимость объема выхлопных газов от количества добавочного кислорода, введенного в систему.

точки отсчета (начало графика) до точек, соответствующих расходу кислорода $250-350 \text{ м}^3/\text{т}$ HNO_3 , построен по теоретическому уравнению, но полностью совпадает с практическими данными. Часть кривой, лежащая правее точки, соответствующей расходу кислорода $350 \text{ м}^3/\text{т}$ HNO_3 , имеет чисто теоретический характер. Вид этого участка кривой, построенной по практическим данным, должен несколько измениться вследствие возрастания расхода, должен несколько измениться вследствие возрастания расхода, должен несколько измениться вследствие возрастания расхода, может быть ограничена пределом захлебывания башен.

Химическое влияние чистого кислорода на скорость реакции ограничено оптимумом концентрации O_2 (стр. 117), тогда как его физическое влияние ограничено пределом концентрации аммиака в исходной смеси.

Таким образом, замену азота кислородом можно производить до полного вытеснения N_2 кислородом, при этом скорость химического процесса будет возрастать, в чем и заключается сущность химического влияния добавочного кислорода. Концентрацию же аммиака в обычных системах нельзя поддерживать выше определенной величины это и обуславливает средний объем нитрозных газов, который с некоторого момента становится постоянным и не зависит от дальнейшего обогащения воздуха кислородом. Этот фактор ограничивает физическое влияние добавочного кислорода на объем аппаратуры, в которой проводится переработка нитрозных газов в азотную кислоту.

При концентрации аммиака, принятой в расчетах равной 10,5%, линия постоянного объема кислорода около $250 \text{ м}^3/\text{т}$ HNO_3 . Применяя обогащенный кислородом воздух, можно повысить содержание NH_3 до 12—12,5%. В этом случае точка перелома кривой в горизонтальную линию сдвинется в область более высоких концентраций кислорода, а объем газовой смеси будет меньше, чем при 10,5% NH_3 .

Из приведенных выше данных следует, что при использовании отбросного кислорода целесообразнее подавать его на смешение с воздухом для приготовления аммиачно-воздушной смеси. Если кислород содержит примеси, отрицательно влияющие на процесс конверсии аммиака (KOH , NaOH и др.), можно ограничиться менее эффективным использованием кислорода, подавая его в абсорбционную систему вместо дополнительного воздуха.

5. Образование и диссоциация четырехоксида азота

При окислении окиси азота газ постепенно окрашивается в красно-бурый цвет, присутствующий двуокиси азота. Эта окраска по мере образования NO_2 усиливается, а затем, при дальнейшем

охлаждения газа, снова ослабевает, что связано с процессом полимеризации двуокиси азота, происходящим при понижении температуры газа:



Охлажденная при атмосферном давлении до $21,5^\circ$ четырехокись азота конденсируется в жидкость, имеющую красноватобурый цвет. При 10° жидкость приобретает желтый цвет, при $-10,8^\circ$ 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 131° изучал М. Боденштейн путем измерений давления, которое изменяется при диссоциации четырехоксида азота.

Найденные таким способом константы равновесия выражены следующими уравнениями:

$$\lg K = \lg \frac{p_{\text{NO}_2}}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

$$\lg K = -\frac{2891}{T} + 1,75 \lg T + 0,0046 T - \quad (II, 28)$$

$$- 8,92 \cdot 10^{-6} T^2 + 3,934$$

$$\lg K = -\frac{2692}{T} + 1,75 \lg T + 0,00484 T - \quad (II, 29)$$

$$- 7,144 \cdot 10^{-6} T^2 + 3,062$$

При низких давлениях газа уравнение (II, 29) лучше согласуется с экспериментальными данными. Опытные и вычисленные по этому уравнению значения констант равновесия приведены в табл. 25.

Таблица 25

Константы равновесия реакции полимеризации NO_2

Температура °С	Константа равновесия K		Температура °С	Константа равновесия K	
	найдена	вычислена		найдена	вычислена
0	—	0,0178	65,3	2,244	2,265
9,5	0,0404	0,0415	80,1	5,117	5,152
16,5	0,0731	0,0738	91,1	9,268	9,247
22	0,112	0,1155	100,2	13,96	14,35
32,9	0,259	0,2635	121,8	37,32	37,93
40,4	0,451	0,452	130,8	55,46	55,21
52,9	0,968	0,966			

точки отсчета (начало графика) до точек, соответствующих расходу кислорода $250-350 \text{ м}^3/\text{г}$ HNO_3 , построен по теоретическому уравнению, но полностью совпадает с практическими данными. Часть кривой, лежащая правее точки, соответствующей расходу кислорода $350 \text{ м}^3/\text{г}$ HNO_3 , имеет чисто теоретический характер. Вид этого участка кривой, построенной по практическим данным, должен несколько измениться вследствие возрастания сопротивления системы газовой потоку; кривая может быть ограничена пределом захлебывания башен.

Химическое влияние чистого кислорода на скорость реакции ограничено оптимумом концентрации O_2 (стр. 117), тогда как его физическое влияние ограничено пределом концентрации аммиака в исходной смеси.

Таким образом, замену азота кислородом можно производить до полного вытеснения N_2 кислородом, при этом скорость химического процесса будет возрастать, в чем и заключается сущность химического влияния добавочного кислорода. Концентрацию же аммиака в обычных системах нельзя поддерживать выше определенной величины это и обуславливает средний объем нитрозных газов, который с некоторого момента становится постоянным и не зависит от дальнейшего обогащения воздуха кислородом. Этот фактор ограничивает физическое влияние добавочного кислорода на объем аппаратуры, в которой проводится переработка нитрозных газов в азотную кислоту.

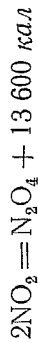
При концентрации аммиака, принятой в расчетах равной 10,5%, линия постоянного объема нитрозных газов начинается в точке, соответствующей расходу кислорода около $250 \text{ м}^3/\text{г}$ HNO_3 . Применяя обогащенный кислородом воздух, можно повысить содержание NH_3 до 12—12,5%. В этом случае точка перелома кривой в горизонтальную линию сдвинется в область более высоких концентраций кислорода, а объем газовой смеси будет меньше, чем при 10,5% NH_3 .

Из приведенных выше данных следует, что при использовании отбросного кислорода целесообразнее подавать его на смешение с воздухом для приготовления аммиачно-воздушной смеси. Если кислород содержит примеси, существенно влияющие на процесс конверсии аммиака (KOH , NaOH и др.), можно ограничиться менее эффективным использованием кислорода, подавая его в абсорбционную систему вместо дополнительного воздуха.

5. Образование и диссоциация четырехокси 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 $21,5^\circ$ четырехокись азота конденсируется в жидкость, имеющую красноватобурый цвет.

При 10° жидкость приобретает желтый цвет, при $-10,8^\circ$ 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 131° изучал М. Боденштейн путем измерений давления, которое изменяется при диссоциации четырехокси азота.

Найденные таким способом константы равновесия выражены следующими уравнениями:

$$\lg K = \lg \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

$$\lg K = -\frac{2891}{T} + 1,75 \lg T + 0,0046 T - \quad (II, 28)$$

$$- 8,92 \cdot 10^{-6} T^2 + 3,934$$

$$\lg K = -\frac{2692}{T} + 1,75 \lg T + 0,00484 T - \quad (II, 29)$$

$$- 7,144 \cdot 10^{-6} T^2 + 3,062$$

При низких давлениях газа уравнение (II, 29) лучше согласуется с экспериментальными данными. Опытные и вычисленные по этому уравнению значения констант равновесия приведены в табл. 25.

Таблица 25

Константы равновесия реакции полимеризации NO_2

Температура °C	Константа равновесия K		Температура °C	Константа равновесия K	
	найдена	вычислена		найдена	вычислена
0	—	0,0178	65,3	2,244	2,265
9,5	0,0404	0,0415	80,1	5,117	5,152
16,5	0,0731	0,0738	91,1	9,268	9,247
22	0,112	0,1155	100,2	13,96	14,35
32,9	0,259	0,2635	121,8	37,32	37,93
40,4	0,451	0,452	130,8	55,46	55,21
52,9	0,968	0,966			

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:

при 25° $K = 0,1426 - 0,7588C_{N_2O_4}$ (II, 30)
 при 35° $K = 0,3183 - 1,591C_{N_2O_4}$ (II, 31)
 при 45° $K = 0,6706 - 3,382C_{N_2O_4}$ (II, 32)

где $C_{N_2O_4}$ — содержание окислов азота, пересчитанное на N_2O_4 , моль/л.

$$C_{N_2O_4} = \frac{NO_2 + N_2O_4}{92,02V} = \frac{0,5(P_{NO_2} + 2P_{N_2O_4})}{RT}$$

$NO_2 + N_2O_4$ — вес окислов азота, г;
 V — объем газа (в л) при условии полимеризации всех молекул двуокиси азота;

P_{NO_2} и $P_{N_2O_4}$ — парциальные давления этих газов, ата;
 R — газовая постоянная (0,0821 л · атм/град · г-мол);
 T — абсолютная температура газа.

Зависимость константы равновесия реакции полимеризации двуокиси азота от начальной концентрации газа (в пересчете на N_2O_4) показана на рис. 27.

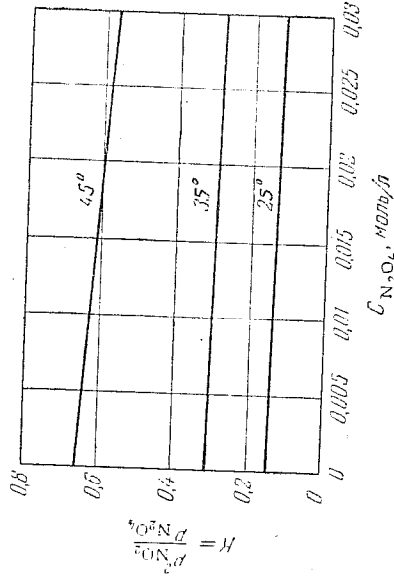


Рис. 27. Зависимость константы равновесия реакции полимеризации двуокиси азота от концентрации окислов азота.

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 дис-

социации через x , найдем количество газов и их парциальные давления:

$$\begin{aligned} NO_2 &= 2x \\ N_2O_4 &= 1 - x \\ NO_2 + N_2O_4 &= 1 + x \\ P_{NO_2} &= \frac{2x}{1+x} P & P_{N_2O_4} &= \frac{1-x}{1+x} P \end{aligned}$$

Откуда

$$K = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{4Px^2}{1-x^2}$$

$$x = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4P}{K}}} = \sqrt{\frac{K}{K + 4P}}$$

где P — парциальное давление газовой смеси ($NO_2 + N_2O_4$), ата. Определим константу равновесия и степень диссоциации четырехокиси азота при 35° и давлении $P_{N_2O_4} = 1$ ата:

$$C_{N_2O_4} = \frac{0,5 \cdot 1}{0,0821(273 + 35)} = 0,0198$$

$$K = 0,3183 - 1,591 \cdot 0,0198 = 0,287$$

$$x = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4 \cdot 1}{0,287}}} = 0,258$$

Отсюда степень полимеризации α двуокиси азота равна 0,742.

Равновесный состав газа:

$$P_{NO_2} = \frac{2 \cdot 0,258}{1 + 0,258} = 0,41 \text{ ата, или } 41,0\%$$

$$P_{N_2O_4} = \frac{1 - 0,258}{1 + 0,258} = 0,59 \text{ ата, или } 59,0\%$$

По уравнению (II, 29) величина $K = 0,328$, $x = 0,276$.

Степень диссоциации x чистой четырехокиси 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 для 1 моля нитрозного газа низкой концентрации можно определить следующим путем. Обозначим:

$2a$ — начальная концентрация двуокиси азота, доли единицы;
 a — степень полимеризации, доли единицы;
 P — общее давление нитрозного газа, атм.
 Найдем количество NO_2 и N_2O_4 в момент равновесия:

$$\begin{aligned} \text{NO}_2 & \dots \dots \dots 2a(1-a) \\ \text{N}_2\text{O}_4 & \dots \dots \dots a \\ \text{Остальной газ} & \dots \dots \dots 1-a \end{aligned}$$

Парциальные давления соответственно равны:

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{2a(1-a)}{1-a} P; \quad p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{a}{1-a} P$$

Откуда

$$K = \frac{4a(1-a)^2}{(1-ax)^2} P \quad (II, 33)$$

Расчет по этому уравнению дает такую же степень полимеризации:

$$0,287 = \frac{4 \cdot 0,5(1-a)^2}{(1-0,5a)^2}$$

Откуда

$$a = 0,742; \quad x = 0,258$$

Во всех этих уравнениях не учитывается сокращение 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 на стр. 125 данных следует, что полимеризация двуокиси азота начинается при температуре ниже 200° , 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 двуокиси азота, для расчета $2a$ исходят из фактической концентрации двуокиси азота и по уравнению (II, 33) находят степень полимеризации и состав газа.

В отличие от скорости окисления окиси азота, скорость диссоциации четырехокси азота или полимеризации двуокиси азота очень велика. В уравнении скорости реакции полимеризации двуокиси азота

$$\frac{dp_{\text{N}_2\text{O}_4}}{dt} = k p_{\text{NO}_2}^2$$

константа скорости имеет большую величину. По некоторым данным, при 25° и атмосферном давлении равновесие устанавливается за $10-4$ сек.

Четырехокись азота является ангидридом азотной и азотистой кислот. Со щелочами в жидкой фазе она дает эквимольные количества азотной и азотистой солей. С жидким аммиаком при -80° четырехокись азота реагирует со взрывом.

Некоторые физико-химические свойства четырехокси азота:

Молярный объем, л 22,37

Теплота образования из элементов, кал/моль:

N_2O_4 (газ) -2650

N_2O_4 (жидк.) +5200

Теплота испарения, кал/г 100

Теплота плавления, кал/г 32,2

Плотность, г/см³

N_2O_4 (жидк.) при -10° 1,5124

N_2O_4 (тв.) при -79° 1,896

Удельная теплоемкость N_2O_4 (жидк.),

кал/г·град 477

Молярная теплоемкость N_2O_4 (газ) при 1 атм.,

кал/моль·град 14,85

Критическая температура, $^\circ\text{C}$ 158,2

Критическое давление, атм 99

Для сравнения укажем, что теплота образования газообразной двуокиси азота из элементов составляет -8125 кал/моль, молярная теплоемкость ее при атмосферном давлении равна $8,43$ кал/моль·град.

Плотность жидкой четырехокси азота при температуре t (выше 0°) может быть вычислена по уравнению:

$$D = 1,49 - 0,00215t$$

Коэффициент теплового расширения окислов азота при 135° (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, $^\circ\text{C}$ -5 0 5,5 17 21,5 39

Давление, мм рт. ст. 197,8 257,3 350,6 613,5 760 1672

Температура, $^\circ\text{C}$ 54,25 64,95 81,7 - 92,8 120 158,2 (крит.)

Давление, атм 4,1 6,1 10,8 15,3 36,3 99 (крит.)

Парциальное давление паров над твердой четырехокисью составляет:

Температура, °С	...	-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 $+20^\circ$ выражается формулой:

$$\lg P = 14,6 \lg T - 33,15726$$

Графически эта зависимость представлена на рис. 28.

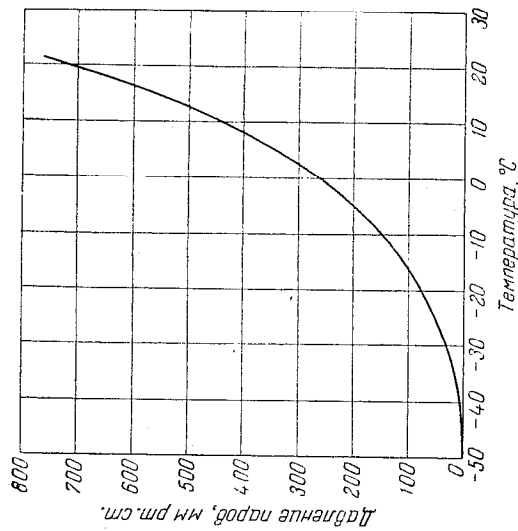


Рис. 28. Давление паров над жидкой четырехокисью азота.

Давление паров над жидкими техническими оксидами азота, содержащими 2—4% вес. воды:

Температура °С	Давление паров мм рт. ст.
-20	70
-10	192
0	244
+10	396
+20	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:

$$P = P_{\text{NO}_2} + P_{\text{N}_2\text{O}_4}$$

Жидкая четырехокись азота и вода взаимно растворяются лишь ограниченно. Диаграмма растворимости системы $\text{N}_2\text{O}_4\text{—H}_2\text{O}$ приведена на рис. 29. Из рисунка видно, что при 0° два жидких слоя содержат 47 и 98% вес. N_2O_4 , а при 20° 52 и 97,5% вес. N_2O_4 .

Критическая температура смешивания* равна 67° ; она соответствует содержанию 89% вес. N_2O_4 .

Из однородных (тшательно смешанных) водных растворов кристаллизуются лед при температурах до -50° 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 на 11° ниже первой.

Как установили С. Ингольд, С. Линн, Д. Мезон и др., четырехокись азота в растворе азотной кислоты диссоциирует с образованием нитрат-иона и иона нитрозония:



При пониженных температурах в растворе образуется довольно стойкое соединение $\text{HNO}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$. В системе существует

* Критической температурой смешивания (или расслаивания) называется температура, при которой два вещества неограниченно растворяются друг в друге в любых соотношениях.

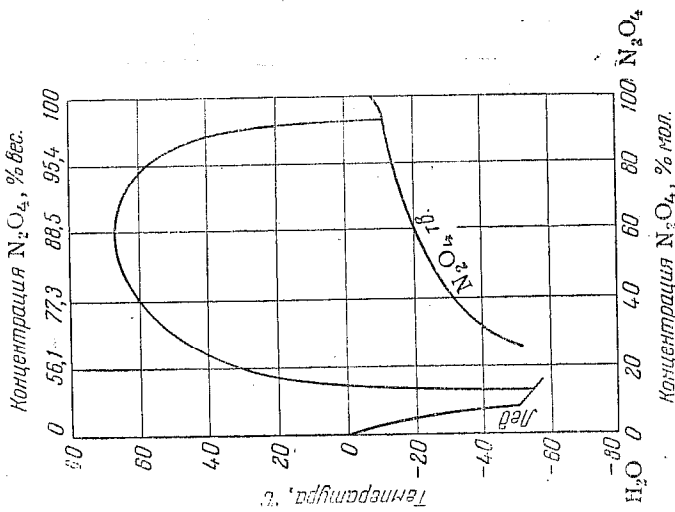
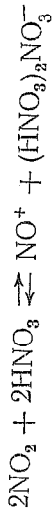


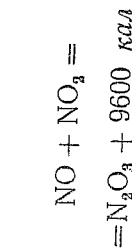
Рис. 29. Диаграмма растворимости системы $\text{N}_2\text{O}_4\text{—H}_2\text{O}$.

следующее равновесие, изменяющееся в зависимости от температуры:



6. Образование трехоксида азота

В смеси, состоящей из окиси и двуокиси азота, наряду с четырехокисью образуется и трехокись азота:



Образование трехоксида 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° конденсируется в жидкость голубого цвета, которая, однако, быстро разлагается. Устойчивое состояние трехоксида азота наблюдали при -27°, при этом жидкость имела темно-синюю окраску.

Температура кристаллизации трехоксида азота -103°.

Давление пара над жидкой трехокисью азота:

Температура, °С	-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° можно рассчитать по уравнению:

$$\lg p_{\text{N}_2\text{O}_3} = 10,3 - \frac{2057,8}{T}$$

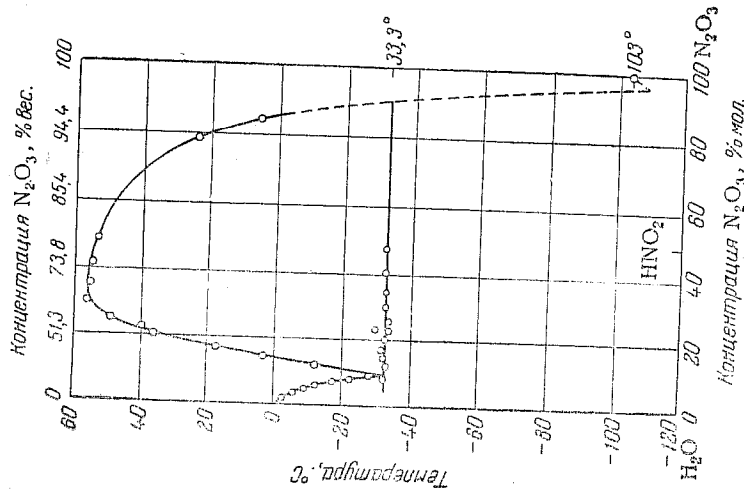


Рис. 30. Диаграмма растворимости системы N_2O_3 — H_2O .

Трехокись азота ограниченно смешивается с водой. Диаграмма растворимости системы N_2O_3 — H_2O приведена на рис. 30. На рисунке видно, что при 0° два жидких слоя содержат 42 и 97% вес. N_2O_3 . Критическая температура смешивания, равная 55°, соответствует содержанию 65% вес. N_2O_3 .

Четверная точка, при которой одна газообразная и две жидкие фазы находятся в равновесии с чистым льдом, соответствует -33,3° и содержанию N_2O_3 36% вес. Тройная точка, при которой трехокись азота находится в твердой фазе, находится ниже -103° при содержании N_2O_3 более 98% вес.

Содержание трехоксида азота в эквимолекулярной смеси окиси и двуокиси азота в зависимости от температуры газа и давления приведено в табл. 26 (по данным С. Абеля и И. Пройзля)

Таблица 26
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°	25°	50°	75°		0°	25°	50°	75°
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 трехоксида азота в равновесном состоянии с окисью и двуокисью азота, как видно из табл. 26, очень мало при низких давлениях.

Зависимость константы равновесия реакции образования N_2O_3

$$K = \frac{p_{\text{NO}} \cdot p_{\text{NO}_2}}{p_{\text{N}_2\text{O}_3}}$$

от концентрации окислов азота можно выразить следующими уравнениями (по данным Ф. Ферхока и Ф. Даниельса):

$$\text{при } 25^\circ K = 2,105 - 45,63 C_{\text{N}_2\text{O}_3} \quad (\text{II}, 34)$$

$$\text{при } 35^\circ K = 3,673 - 78,11 C_{\text{N}_2\text{O}_3} \quad (\text{II}, 35)$$

$$\text{при } 45^\circ K = 6,88 - 196,4 C_{\text{N}_2\text{O}_3} \quad (\text{II}, 36)$$

Величина $C_{\text{N}_2\text{O}_3}$ соответствует концентрации окислов азота NO , NO_2 , N_2O_3 , пересчитанной на трехокись азота и выражен-

ной в *моль/л* газа. Исходя из парциального давления газов, ее 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 л·атм/град·г-мол);
T — абсолютная температура газа.

Зависимость константы равновесия от концентрации газа представлена на рис. 31.

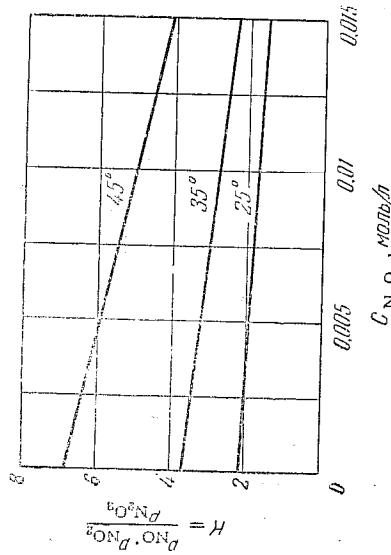


Рис. 31. Зависимость константы равновесия реакции образования трехоксида азота от температуры и концентрации окислов азота.

Константы равновесия, вычисленные по данным табл. 26, имеют меньшие значения, чем вычисленные по уравнениям (II, 34) — (II, 36). Следовательно, концентрация трехоксида азота, вычисленная по данным таблицы, несколько выше, чем при расчете по этим уравнениям.

Теплота реакции, вычисленная по значениям *K* и температуры из табл. 26, равна 9600 кал, а при вычислении из значений *K* температуры, найденных по уравнению (II, 34), составляет 10 160 кал.

Расчет равновесной концентрации трехоксида азота значительно усложняется, 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 эквивалентной смеси окиси и двуокиси азота. Расчет составлен на 1 моль нитрозных газов, содержащих 2*a* мол. доли окиси и

двуокиси азота, молярная доля каждого газа равна *a*. Количество оставшегося газа равно $1 - 2a$ 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 четырехокиси и трехокиси азота, будут следующие:

N_2O_4	$0,5 \alpha \alpha$	NO	$a - a\beta$
N_2O_3	$a\beta$	Остальной газ	$1 - 2a$
NO_2	$a - \alpha \alpha - a\beta$	Всего	$1 - 0,5 \alpha \alpha - a\beta$

Парциальные давления компонентов реакции в состоянии равновесия составят:

$$p_{N_2O_4} = \frac{0,5 \alpha \alpha P}{1 - 0,5 \alpha \alpha - a\beta} \quad p_{N_2O_3} = \frac{a\beta P}{1 - 0,5 \alpha \alpha - a\beta}$$

$$p_{NO_2} = \frac{(a - \alpha \alpha - a\beta) P}{1 - 0,5 \alpha \alpha - a\beta} \quad p_{NO} = \frac{(a - a\beta) P}{1 - 0,5 \alpha \alpha - a\beta}$$

Уравнения равновесия, выраженные через общее давление в зависимости от начальной концентрации газа, примут следующий вид:

$$K = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{a(1 - \alpha - \beta)^2 P}{(1 - 0,5 \alpha \alpha - a\beta) 0,5 a} \quad (II, 37)$$

$$K = \frac{p_{NO} \cdot p_{NO_2}}{p_{N_2O_3}} = \frac{a(1 - \beta)(1 - \alpha - \beta) P}{(1 - 0,5 \alpha \alpha - a\beta) \beta} \quad (II, 38)$$

Если при расчете степени полимеризации пренебречь образованием трехокиси азота, т. е. если $\beta = 0$, то уравнение (II, 37) упрощается:

$$K = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{a(1 - \alpha)^2 P}{(1 - 0,5 \alpha \alpha) 0,5 a} \quad (II, 39)$$

В некоторых случаях при расчете степени образования трехокиси азота можно пренебречь присутствием четырехокиси азота, т. е. принять $\alpha = 0$.

Тогда уравнение (II, 38) будет иметь следующий вид:

$$K = \frac{p_{\text{NO}} \cdot p_{\text{NO}_2}}{p_{\text{N}_2\text{O}_3}} = \frac{a(1-\beta)^2 P}{(1-a\beta)\beta} \quad (\text{II, 40})$$

В общем виде для определения α и β следует совместно решать уравнения (II, 37) и (II, 38).

Приведем пример расчета для газа, содержащего 50% NO и 50% NO₂ при $P=1$ ата и $t=25^\circ$. Тогда $2a=1$ и $a=0,5$.

Константа равновесия реакции полимеризации двуокиси азота K_1 , вычисленная по уравнению (II, 29), равна 0,145, а константа равновесия реакции образования трехокси азота K_2 , вычисленная по данным табл. 26, равна 1,4.

Решая совместно уравнения (II, 37) и (II, 38)

$$0,145 = \frac{0,5(1-\alpha-\beta)^2}{(1-0,5\cdot 0,5\alpha-0,5\beta)0,5\alpha}$$

$$1,4 = \frac{0,5(1-\beta)}{(1-0,5\cdot 0,5\alpha-0,5\beta)\beta}$$

получим следующие 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 ата):

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{0,5\cdot 0,5\cdot 0,62}{0,79} = 0,1961$$

$$p_{\text{N}_2\text{O}_3} = \frac{0,5\cdot 0,11}{0,79} = 0,0697$$

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{0,5-0,5\cdot 0,62-0,5\cdot 0,11}{0,79} = 0,171$$

$$p_{\text{NO}} = \frac{0,5-0,5\cdot 0,11}{0,79} = 0,5632$$

Равновесный состав газа: 19,61% N₂O₄, 6,97% N₂O₃, 17,10% NO₂, 56,32% NO.

Пользуясь уравнениями (II, 30) и (II, 34), найдем константы равновесия:

$$C_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{0,5\alpha}{RT} = \frac{0,5\cdot 0,5}{0,0821(273+25)} = 0,0102$$

$$K_1 = 0,1426 - 0,7588 \cdot 0,0102 = 0,1349$$

$$C_{\text{N}_2\text{O}_3} = \frac{0,5\cdot 2\alpha}{RT} = \frac{0,5\cdot 1}{0,0821(273+25)} = 0,0204$$

$$K_2 = 2,105 - 45,63 \cdot 0,0204 = 1,174$$

Подставляя эти значения в уравнения (II, 37) и (II, 38), найдем: $\alpha=0,62$ и $\beta=0,12$.

Если определять α и β приближенно по уравнениям (II, 39) и (II, 40) для частного случая, получим:

$$0,145 = \frac{0,5(1-\alpha)^2}{(1-0,5\cdot 0,5\alpha)0,5\alpha} \quad \text{и} \quad 1,4 = \frac{0,5(1-\beta)^2}{(1-0,5\beta)\beta}$$

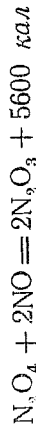
$$\alpha = 0,71 \quad \text{и} \quad \beta = 0,21$$

Чтобы при таком составе газа все компоненты превратились на 98% в трехокись азота, необходимы высокие давления:

$$K_2 = \frac{\alpha(1-\beta)^2 P}{(1-a\beta)\beta} = \frac{0,5(1-0,98)^2 P}{(1-0,5\cdot 0,98)0,98} = 1,174$$

Отсюда P приближенно равно 3000 ат.

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, 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 можно превратить все окислы азота в четырехокись азота.

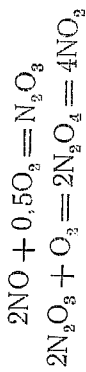
Скорость достижения равновесной концентрации трехокси азота в смеси газов, состоящей из NO и NO₂, очень велика. При поглощении трехокси азота щелочами или серной кислотой из слабо окисленных нитрозных газов N₂O₃ образуется из окиси и двуокиси азота настолько быстро, что многие допускают возможность поглощения NO и NO₂ наравне с трехокисью азота.

Скорость реакции взаимодействия окиси и двуокиси азота велика, а константа скорости в уравнении

$$\frac{d\rho_{\text{N}_2\text{O}_3}}{dt} = k\rho_{\text{NO}}\rho_{\text{NO}_2}$$

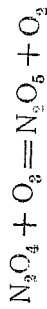
имеет высокое значение. Имеются указания, что равновесие реакции образования трехокси азота устанавливается за 0,1 сек. Это обстоятельство привело в свое время к неправиль-

ному заключению об образовании из окиси азота в первую очередь не двуокиси, а трехокиси азота по схеме:



7. Пятиокись азота

При окислении окиси азота кислородом в обычных условиях пятиокись азота не образуется. Поэтому в процессе получения разбавленной азотной кислоты на существующих установках N_2O_5 никакой роли не играет. Пятиокись азота образуется только при окислении газообразных или жидких окислов азота озонном по реакции:



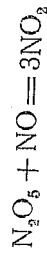
Озон легко окисляет N_2O_4 , при этом вначале образуется N_2O_5 (99,9%-ная концентрация), имеющая температуру плавления 30° . При дальнейшем окислении получается N_2O_6 (99,9%-ная концентрация), температура плавления которой равна 51° . По Г. И. Арнольдону, N_2O_5 и N_2O_6 в жидком состоянии не существуют и при плавлении возгоняются и разлагаются. При окислении N_2O_4 перекисью водорода образуется надазотная кислота HNO_4 — жидкость с характерным острым запахом, напоминающим хлор.

Физические свойства пятиокиси азота:

Температура кипения, $^\circ\text{C}$	47
Температура плавления, $^\circ\text{C}$	~30
Теплота образования N_2O_5 (газ) из элементов, кал/моль	-1200
Теплота плавления, кал/г	-76,5
Теплота испарения (при 0°), кал/г	-118
Теплота растворения в воде, кал/моль	16800
Плотность N_2O_5 крист., г/см ³	1,63

При обычной температуре пятиокись азота образует бесцветные игольчатые кристаллы.

Окись азота легко восстанавливает пятиокись азота до четырехокиси или двуокиси азота по реакции:



Распад пятиокиси азота при повышенных температурах происходит по уравнению первого порядка.

Константы скорости распада, определенные для времени в

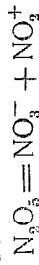
минутах и начального давления в интервале 32,6—696 мм рт. ст., имеют следующие значения:

Температура, $^\circ\text{C}$	25	35	45	55	65
k	0,00203	0,00808	0,0299	0,090	0,292

Разложение происходит с образованием четырехокиси азота по суммарному уравнению:



Некоторые исследователи утверждают, что N_2O_5 , растворенная в HNO_3 , диссоциирует на нитрат-ион и ион нитрония:



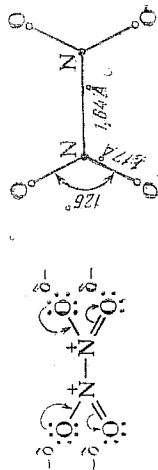
При взаимодействии с водой пятиокись азота легко образует азотную кислоту высокой концентрации, поэтому в настоящее время ведутся работы в области получения пятиокиси азота и концентрированной азотной кислоты из нее. Непосредственное получение N_2O_5 из четырехокиси азота и кислорода возможно при давлении выше 2000 ат.

ЛИТЕРАТУРА

- М. Водестейн, Образование и разложение окислов азота, Z. phys. Chem., 100, 63 (1922).
- С. И. Каргин, Зависимость наибольшей скорости окисления окиси азота и наименьшего реакционного объема от концентрации окиси азота и кислорода, Хим. пром., № 5, 20 (1944).
- С. И. Каргин, А. Ф. Иванов, Использование кислорода в производстве слабой азотной кислоты, Хим. пром., № 4, 8 (1944).
- Е. А. Вей, J. P. G. I. S. I., О равновесии между окисью, двуокисью и трехокисью азота, Z. Elektrochem., 35, 712 (1929).
- Ф. Веггок, F. Daniels, Константы диссоциации четырехокиси и трехокиси азота, J. Am. Chem. Soc., 53, 1250 (1931).
- П. И. Пронин, Сжатие двуокиси азота под давлением, Химстрой, № 7, 395 (1935).
- Д. А. Эпштейн, Л. А. Чиркова, Система $\text{NO}-\text{NO}_2$, ЖПХ, 12, № 1, 14 (1939).
- Г. К. Боресков, И. С. Шогам, Кинетика окисления окиси азота на активированном угле, ЖФХ, 8, № 2, 306 (1936).
- Н. П. Курин, И. О. Блох, Каталитическое окисление окиси азота, ЖПХ, II, № 4, 734 (1938).
- С. Лупп, D. M. Mason, W. Согугап, Ионизация NO_2 в азотной кислоте, J. Phys. Chem., 59, № 3, 238 (1955).
- И. П. Кнрилов, М. М. Каравая, Исследование каталитического синтеза азотной кислоты в газовой фазе, Химия и химическая технология. Изв. вузов, т. II, вып. 4, изд. Иванова хим.-техно. института, 1959, стр. 553.
- Т. В. Заболотный, Неприложимость кинетического уравнения Боденштейна к реакции окисления окиси азота в динамических условиях, ЖОХ, № 8, 1394 (1950).

Каждая молекула NO₂ имеет один неспаренный электрон (при атоме азота), вследствие чего она находится в возбужденном активном состоянии. С этим, по-видимому, связана красноватая окраска двуокиси азота.

Молекула четырехокиси азота имеет симметричное строение:

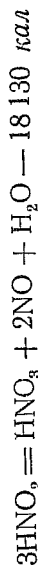


Связь N—N непрочна, для разрыва молекулы N₂O₄ на две молекулы NO₂ требуется всего 13 600 кал/моль, но все же молекула четырехокиси азота более устойчива и потому менее активна, чем молекула двуокиси азота.

В технологических расчетах обычно принимают, что в газовой фазе содержится и N₂O₄ и NO₂. Такое условие практически вполне допустимо, так как при заданной температуре соотношение между количеством NO₂ и N₂O₄ будет определенным.

Таким образом, процесс поглощения окислов азота водой связан с разложением 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 образуются азотная и азотистая кислоты, но в незначительном количестве.

Азотистая кислота, образовавшаяся при поглощении окислов азота, как малоустойчивое соединение распадается на окись азота и азотную кислоту:



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.

Константы равновесия этой реакции, полученные Г. Боде путем измерения давления окиси азота над жидкой фазой и определения содержания азотной и азотистой кислот в жидкой фазе, приведены в табл. 27.

Если принять, что реакция протекает по уравнению

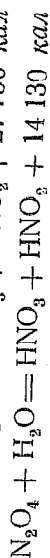
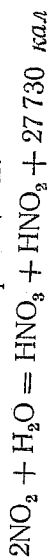


ГЛАВА III

ПЕРЕРАБОТКА ОКИСЛОВ АЗОТА В РАЗБАВЛЕННУЮ АЗОТНУЮ КИСЛОТУ

1. Реакции, протекающие при поглощении окислов азота водой

Переработку окислов азота, полученных окислением окиси азота, в разбавленную азотную кислоту в технике ведут посредством поглощения окислов из газовой фазы водой или водным раствором азотной кислоты. Для этой цели Nitroзные газы охлаждаются и направляют в плотительные башни, где происходит окисление NO и поглощение образовавшихся окислов азота. В газовой фазе, в зависимости от условий охлаждения и окисления, могут присутствовать окислы азота различной степени окисления. Все они, за исключением окиси азота, могут взаимодействовать с водой по реакциям:



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 количество образующихся азотистой и азотной кислот одинаково.

Необходимо отметить, что коэффициент диффузии четырехокиси азота в 1,41 раза меньше, чем для двуокиси азота, но количество поглощенного газа в первом случае в 2 раза больше. Следовательно, поглощение четырехокиси азота в 2:1,41=1,42 раза эффективнее поглощения двуокиси азота.

Молекула двуокиси азота, вероятно, имеет следующее строение:

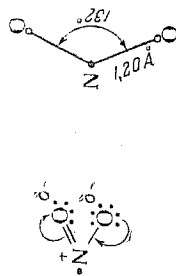


Таблица 27
Константы равновесия реакции разложения HNO_3

Температура, °C	ρ_{HNO_3} ат	$[\text{HNO}_2]$	$[\text{HNO}_3]$	f	K	K среднее
25	0,43	0,136	0,955	0,71	31,8	29,4
25	0,344	0,123	0,959	0,71	29,2	
25	0,561	0,1035	0,465	0,74	28,8	
25	0,671	0,0556	0,231	0,78	28,1	
25	0,759	0,0397	0,112	0,825	28,8	51,0
35	0,552	0,0835	0,472	0,74	52,0	
35	0,328	0,0604	0,480	0,74	51,6	
35	0,645	0,0614	0,230	0,78	50,5	
35	0,328	0,0394	0,237	0,78	49,1	80,0
45	0,647	0,0308	0,233	0,775	86,2	
45	0,296	0,0310	0,240	0,775	82,8	
45	0,738	0,0375	0,113	0,825	77,5	
45	0,346	0,0235	0,117	0,825	74,1	

то константа ее равновесия определяется из следующего соотношения:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_3^-]^2 \cdot \rho_{\text{HNO}_3}^2}{[\text{HNO}_2]^3} = \frac{[\text{HNO}_3]^2 \cdot \rho_{\text{HNO}_3}^2}{[\text{HNO}_2]^3}$$

где $[\text{HNO}_3]$ — концентрация азотной кислоты в жидкости, моль/л;

f — коэффициент активности азотной кислоты;

$[\text{HNO}_2]$ — концентрация азотистой кислоты в жидкости, моль/л;

ρ_{HNO_3} — парциальное давление окиси азота, ат.

Условно принимается, что концентрация воды постоянна, а азотистая кислота не диссоциирована.

По расчету в 5%-ной азотной кислоте (0,825 моль/л) при 25° и парциальном давлении окиси азота 0,01 ата равновесная концентрация азотистой кислоты составит:

$$[\text{HNO}_2] = \sqrt[3]{\frac{0,825^2 \cdot 0,72^2 \cdot 0,01^2}{29,4}} = 0,0107 \text{ моль/л}$$

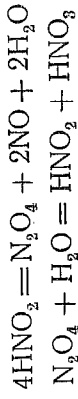
или 0,049% HNO_2 , т. е. около 1% по отношению к азотной кислоте.

Повышение парциального давления окиси азота способствует увеличению содержания азотистой кислоты и замедляет реакцию ее разложения. Скорость диссоциации азотистой кис-

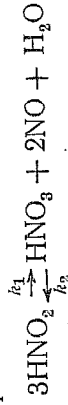
лоты очень велика и, по данным Е. Абея, определяется уравнением:

$$-\frac{d[\text{HNO}_2]}{dt} = k_1 \frac{[\text{HNO}_2]^4}{\rho_{\text{HNO}_3}^2} - k_2 [\text{HNO}_2][\text{H}^+][\text{NO}_3^-]$$

Механизм процесса определяется следующими уравнениями:



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:

$$-\frac{d[\text{HNO}_2]}{dt} = k_1 \frac{[\text{HNO}_2]^4}{\rho_{\text{HNO}_3}^2} - \frac{dx}{dt} = k_1 \frac{(a-x)^4}{\rho_{\text{HNO}_3}^2} \quad (\text{III}, 1)$$

или в интегральной форме:

$$\tau = \frac{\rho_{\text{HNO}_3}^2}{3k_1} \left[\frac{1}{(a-x)^3} - \frac{1}{a^3} \right] \quad (\text{III}, 2)$$

где τ — время, мин.;

ρ_{HNO_3} — парциальное давление окиси азота в газе, ат.;

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:

$$\lg k_1 = -\frac{6250}{T} + 22,65 + 0,078 j \quad (\text{III}, 3)$$

где j — ионная концентрация азотистой кислоты, изменяющаяся в опытах от 0,6 до 4.

Значения j приведены на рис. 32.

Если определять время распада азотистой кислоты, исходя из данных предыдущего примера, то при содержании в растворе 0,5 моль/л азотной кислоты и 0,5 моль/л азотистой кис-

лоты (55 г/л) и 1% окиси азота в газовой фазе при 25° 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 $j=0$)

$$\tau = \frac{0,012}{3 \cdot 47,8} \left[\frac{1}{(0,5 - 0,5 \cdot 0,95)^2} - \frac{1}{0,5^2} \right] = 0,045 \text{ мин.}, \text{ или } 2,7 \text{ сек.}$$

Повышение температуры приводит к быстрому увеличению скорости распада азотистой кислоты, особенно при температуре выше 40°. В нашем случае, когда для лучшего поглощения окислов 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 в жидкую фазу;
- 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

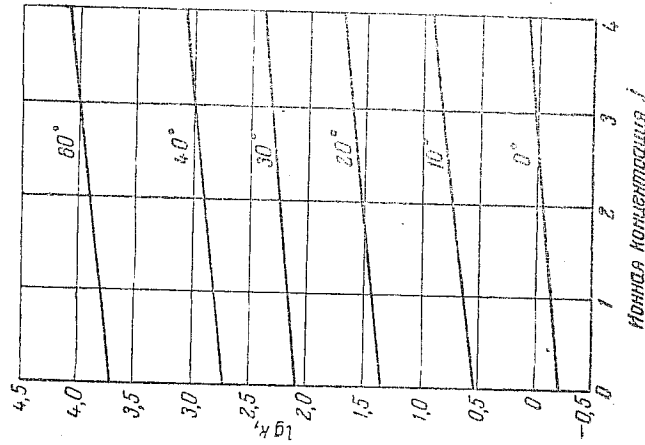
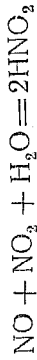


Рис. 32. Зависимость константы k_1 скорости разложения азотистой кислоты от температуры и ионной концентрации азотистой кислоты j .

двуокиси азота в газовой фазе. Вследствие образования из кислоты тумана создается дополнительное сопротивление при поглощении окислов азота.

Л. Вайн и Д. Джост установили, что в газовой фазе реакция



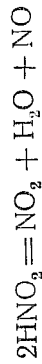
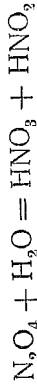
протекает очень быстро. Скорость ее существенно зависит от концентрации паров воды и в меньшей степени — от концентрации окислов азота.

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 границе фаз может протекать процесс прямого окисления окиси азота.

Исходя из исследований Ф. Чемберса, Т. Шервуда, М. С. Петерса и др., можно сделать следующий вывод: скорость абсорбции окислов азота определяется суммой скорости абсорбции NO_2 жидкой фазой и скорости абсорбции NO_2 парами воды в газовой фазе:

$$L_{\text{общ.}} = L_{\text{ж}} + L_{\text{г}}$$

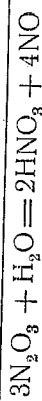
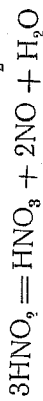
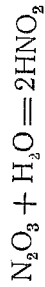
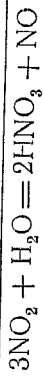
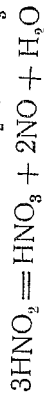
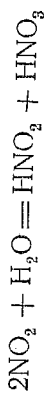
М. С. Петерс и Дж. Холмэй, изучая степень поглощения окислов азота водой, 20%-ным раствором NaOH и 24%-ным раствором NaCl , установили, что при повышении температуры отсутствует прямая пропорциональность между степенью извлечения NO_2 и парциальным давлением или fugitivностью водяного пара. Присутствие же окиси азота в газовой смеси при поглощении NO_2 раствором едкого натра указывает на возможность прямого протекания реакции образования HNO_2 в газовой фазе:



Таким образом, эти авторы предполагают, что образование HNO_2 протекает как в жидкой, так и в газовой фазе и преимущественно на границе двух фаз. Скорость абсорбции пропорциональна концентрации газообразной четырёхокиси 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:



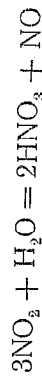
Только $\frac{2}{3}$ поглощенной двуокиси азота расходуется на образование азотной кислоты. Таким образом, количество циклов, теоретически необходимых для поглощения двуокиси азота и окисления окиси азота при превращении их в кислоту на 98% будет четыре:

$$\frac{2}{3} + \frac{2}{3} \left(\frac{1}{3}\right)^2 + \frac{2}{3} \left(\frac{1}{3}\right)^3 + \frac{2}{3} \left(\frac{1}{3}\right)^3 = 0,985, \text{ или } 98,5\%$$

При поглощении трехокси азота на образование азотной кислоты расходуется $\frac{1}{3}$ поглощенной трехокси азота, и для той же степени общего поглощения окислов азота требуется десять циклов.

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

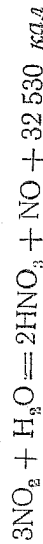


При образовании азотной кислоты по этому уравнению должно окислиться в 1,5 раза больше окиси азота, чем ее вводят в цикл:

$$1 + \frac{1}{3} + \left(\frac{1}{3}\right)^2 + \left(\frac{1}{3}\right)^3 + \left(\frac{1}{3}\right)^4 + \left(\frac{1}{3}\right)^5 + \dots = 1,5 \text{ моля}$$

2. Равновесие реакции взаимодействия двуокиси азота с водой

Основная реакция, определяющая предельную концентрацию получаемой азотной кислоты и скорость поглощения окислов азота, выражается уравнением:



Равновесие этой реакции изучалось многими исследователями. Если рассматривать константу равновесия

$$K = \frac{P_{\text{NO}} \cdot P_{\text{HNO}_3}}{P_{\text{NO}_2}^3 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

как произведение двух частных констант

$$K = K_1 \cdot K_2$$

тогда

$$K_1 = \frac{P_{\text{NO}}}{P_{\text{NO}_2}^3} \text{ и } K_2 = \frac{P_{\text{HNO}_3}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Если константа равновесия K зависит, как обычно, только от температуры, то частные константы равновесия K_1 и K_2 зависят и 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. Бердика и Е. Фрида приведены в табл. 28.

Таблица 28
Константы равновесия реакции взаимодействия NO_2 с водой в присутствии HNO_3

Концентрация HNO_3 %	$\lg K_1$			$\lg K_2$			$\lg K$		
	25°	50°	75°	25°	50°	75°	25°	50°	75°
24,1	+5,37	+4,2	+3,17	-7,77	-6,75	-5,66	-2,40	-2,55	-2,49
33,8	+4,36	+3,18	+2,19	-6,75	-5,65	-4,66	-2,39	-2,47	-2,47
40,2	+3,7	+2,58	+1,63	-5,91	-4,86	-3,97	-2,21	-2,28	-2,35
45,1	+3,2	+2,1	+1,18	-5,52	-4,44	-3,5	-2,30	-2,34	-2,32
49,4	+2,75	+1,67	+0,77	-5,12	-4,03	-3,10	-2,38	-2,26	-2,34
69,9	-0,13	-0,69	-1,12	-2,12	-1,69	-1,27	—	—	—
				Среднее			-2,34	-2,38	-2,39

Практические расчеты равновесия реакции удобнее проводить по частному уравнению:

$$K_1 = \frac{P_{\text{NO}}}{P_{\text{NO}_2}^3}$$

Значения K_1 для различной концентрации азотной кислоты приведены на рис. 33.

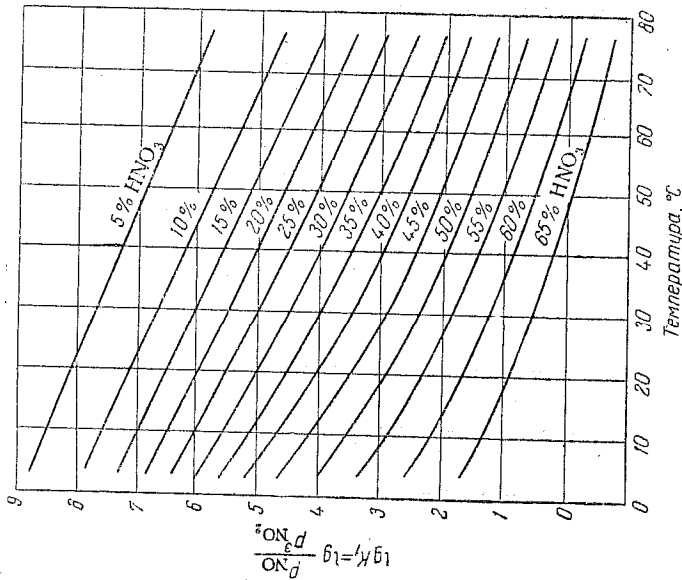
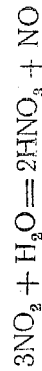


Рис. 33. Зависимость частных констант равновесия от температуры и концентрации кислоты.

В табл. 29 представлены данные о превращении NO₂ в азотную кислоту, вычисленные через константу K₁. Степень превращения двуокиси азота в азотную кислоту y равна 2/3 степени поглощения NO₂, согласно реакции



Из приведенных данных следует, что поглощение двуокиси азота водными растворами азотной кислоты происходит полнее при 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 поглощением окислов азота трудно

получить азотную кислоту концентрацией более 50% HNO₃, а при работе под давлением 8 атм — кислоту, содержащую более 60% HNO₃.

Таблица 29

Степень превращения двуокиси азота в азотную кислоту (y) при атмосферном давлении и различном содержании NO₂ в газе

Концентрация HNO ₃ %	Температура °C	lg K ₁	Содержание NO ₂ в газе, %																	
			величина y, %																	
			0,1	0,6	1	2	4	6	10	20										
5	10	8,45	59,8	64,5	65,1	65,7	66,1	66,2	66,3	66,4	66,4	66,4	66,4	66,4	66,4	66,4	66,4	66,4	66,4	66,4
	25	7,90	57,1	63,3	64,4	65,3	65,7	65,9	66,0	66,2	66,3	66,3	66,3	66,3	66,3	66,3	66,3	66,3	66,3	66,3
	50	6,90	48,8	60,0	61,0	63,7	64,8	65,2	65,6	65,8	65,9	66,0	66,0	66,0	66,0	66,0	66,0	66,0	66,0	66,0
	75	5,93	32,6	53,0	56,8	60,2	62,7	63,6	64,0	64,2	64,3	64,4	64,4	64,4	64,4	64,4	64,4	64,4	64,4	64,4
20	10	6,50	40,0	57,0	59,2	62,3	63,8	64,5	64,8	64,9	65,0	65,0	65,0	65,0	65,0	65,0	65,0	65,0	65,0	65,0
	25	5,75	26,3	51,3	55,0	59,4	62,1	63,1	63,4	63,5	63,5	63,5	63,5	63,5	63,5	63,5	63,5	63,5	63,5	63,5
	50	4,64	6,3	34,5	42,1	51,4	56,2	58,6	61,0	63,1	64,2	65,0	65,6	66,1	66,1	66,1	66,1	66,1	66,1	66,1
	75	3,55	0,71	13,1	21,7	35,0	44,4	49,0	54,0	58,7	63,5	68,2	72,9	77,6	82,3	87,0	91,7	96,4	101,1	105,8
30	10	5,62	24,4	48,4	53,3	60,8	65,6	68,1	70,6	73,1	75,6	78,1	80,6	83,1	85,6	88,1	90,6	93,1	95,6	98,1
	25	4,75	7,6	43,0	51,6	56,4	62,1	66,8	71,5	76,2	80,9	85,6	90,3	95,0	99,7	104,4	109,1	113,8	118,5	123,2
	50	3,55	0,7	13,1	21,2	34,6	44,2	48,8	53,4	58,0	62,6	67,2	71,8	76,4	81,0	85,6	90,2	94,8	99,4	104,0
	75	2,55	—	2,8	5,8	14,0	25,6	32,8	41,2	49,6	58,0	66,4	74,8	83,2	91,6	100,0	108,4	116,8	125,2	133,6
40	10	4,68	6,1	32,4	39,5	47,6	53,4	56,1	58,7	61,4	64,1	66,8	69,5	72,2	74,9	77,6	80,3	83,0	85,7	88,4
	25	3,73	1,0	23,0	28,0	35,4	43,5	48,0	52,6	57,2	61,8	66,4	71,0	75,6	80,2	84,8	89,4	94,0	98,6	103,2
	50	2,60	0,1	2,6	5,6	15,6	26,0	32,0	40,4	49,6	58,8	68,0	77,2	86,4	95,6	104,8	114,0	123,2	132,4	141,6
	75	1,65	—	0,3	0,8	3,4	9,0	11,4	14,3	17,2	20,1	23,0	25,9	28,8	31,7	34,6	37,5	40,4	43,3	46,2
50	10	3,55	0,6	9,7	14,3	26,0	35,0	39,4	44,2	49,0	53,8	58,6	63,4	68,2	73,0	77,8	82,6	87,4	92,2	97,0
	25	2,66	—	2,8	5,0	9,6	20,8	26,6	34,3	42,0	50,7	59,4	68,1	76,8	85,5	94,2	102,9	111,6	120,3	129,0
	50	1,60	—	0,3	0,7	2,6	7,0	11,6	19,6	29,6	39,6	49,6	59,6	69,6	79,6	89,6	99,6	109,6	119,6	129,6
	75	0,71	—	—	—	0,4	1,5	3,0	6,7	11,9	17,1	22,3	27,5	32,7	37,9	43,1	48,3	53,5	58,7	63,9
60	10	2,20	—	0,6	1,1	2,8	5,5	7,8	10,4	13,0	15,6	18,2	20,8	23,4	26,0	28,6	31,2	33,8	36,4	39,0
	25	1,42	—	—	—	1,0	2,6	4,1	6,8	10,4	14,0	17,6	21,2	24,8	28,4	32,0	35,6	39,2	42,8	46,4
	50	0,55	—	—	—	0,3	0,9	1,6	3,6	6,6	10,6	15,6	21,6	27,6	33,6	39,6	45,6	51,6	57,6	63,6
	75	-0,25	—	—	—	—	—	—	0,3	0,9	1,6	3,0	4,6	6,2	7,8	9,4	11,0	12,6	14,2	15,8

Более поздними исследованиями установлено, что K₁ и K₂ имеют большие значения, чем приведенные в табл. 28 и 29. Наиболее достоверные значения констант равновесия найдены Ф. Чемберсом и Т. Шервудом (табл. 30), а также Е. В. Перовым и Н. С. Торочешниковым, которые определили частные константы равновесия K₁ при температурах от +15 до -20° (табл. 31).

А. В. Тихонов изучал частные константы K₁ в более широком интервале концентраций кислоты. По его данным, для кислоты,

Таблица 30
Значения констант равновесия K_1 и K
(по данным Ф. Чемберса и Т. Шервуда)

Температура °C	Концентрация HNO_3 %	$\lg K_1$	K	Температура °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 31
Значения констант равновесия K_1
(по данным Е. В. Перова и Н. С. Торочешникова)

Концентрация HNO_3 %	$\lg K_1$			
	при 15°	при 10°	при 0°	при -10°
35,2	4,905	5,187	5,739	6,406
40,1	4,250	4,401	5,140	5,450
45,5	3,635	4,046	4,65	5,301
50,1	3,258	3,499	4,10	4,751
55,0	2,650	2,708	3,459	4,159
59,5	2,152	2,35	2,903	3,707

содержащей менее 68% HNO_3 , значения констант равновесия определяются уравнением

$$\lg K_1 = 21,98 - 0,1047 [\% \text{HNO}_3] - 0,0464 T$$

Для кислоты, содержащей более 68% HNO_3 , частная константа равновесия K_1 не зависит от концентрации кислоты и определяется уравнением

$$\lg K_1 = -0,0414T + 13,38 \quad (\text{III}, 4)$$

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, определил зависимость константы равновесия K_1 от концентрации азотной кислоты в виде следующих уравнений:

$$\begin{aligned} \lg K_1 &= 8,921 - 0,1114 C_{\text{HNO}_3} && (\text{при } 15^\circ) \\ \lg K_1 &= 8,561 - 0,1114 C_{\text{HNO}_3} && (\text{при } 25^\circ) \\ \lg K_1 &= 8,1137 - 0,1114 C_{\text{HNO}_3} && (\text{при } 30^\circ) \\ \lg K_1 &= 7,957 - 0,1114 C_{\text{HNO}_3} && (\text{при } 35^\circ) \end{aligned}$$

где C_{HNO_3} — концентрация HNO_3 , % вес.

На рис. 34 приведена номограмма для определения зависимости соотношения окиси и двуокиси азота от концентрации кислоты при 25°. Номограмма построена по данным, помещенным в табл. 29.

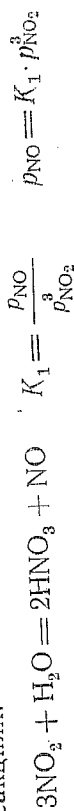
Например, нитрозный газ, содержащий 10% NO и окисленный на 80% (8% NO_2 и 2% NO , точка В на номограмме), поглощается 50%-ной азотной кислотой. По достижении равновесия (точка Г) газ будет содержать 5,85% NO_2 и 2,7% NO , что по номограмме соответствует окислению окиси азота на 68%.

Превращение окислов азота в азотную кислоту составит:
$$10 - 5,85 - 2,7 \cdot 100 = 14,5\%$$

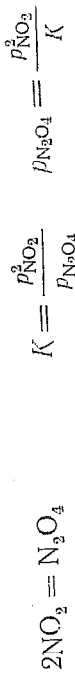
Если применяется слабо окисленный нитрозный газ, например соответствующий точке А, то после установления равновесия газа с 50%-ной кислотой (точка Б) степень окисления окиси азота повысится с 60 до 65% вследствие разложения части азотной кислоты.

На рис. 35 приведена (по данным новых исследований) равновесная степень поглощения NO_2 растворами азотной кислоты при 35° и общем давлении газа 1 ата. Анализ этой диаграммы позволяет уяснить трудность получения азотной кислоты концентратной выше 60—65% HNO_3 при использовании нитрозных газов с низким парциальным давлением окислов азота.

Ниже приведен метод вычисления равновесного состава окислов азота над азотной кислотой, основанный на следующих реакциях:



и



Введем обозначения (а, б, с) для парциальных давлений начального газа и найдем парциальные давления конечных газов (в ата):

	До поглощения	а	После поглощения
NO	а	$K_1 x^3$
NO_2	б	х
N_2O_4	с	x^2
			\bar{K}

Согласно реакции поглощения, количество образующейся окиси азота в три раза меньше количества поглощенной двуокиси азота.

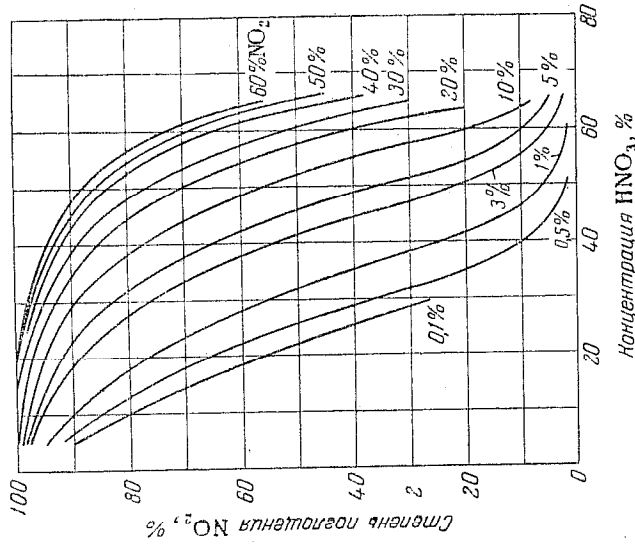


Рис. 35. Зависимость степени поглощения NO₂ от концентрации азотной кислоты в условиях равновесия при 35° и общем давлении газа 1 атм.

Рассматривая N₂O₄ как 2NO₂, получим:

$$3(K_1x^3 - a) = (b + 2c) - \left(x + \frac{2x^2}{K}\right) \quad (\text{III}, 5)$$

$$3K_1x^3 + \frac{2x^2}{K} + x = 3a + b + 2c$$

Тогда 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 %):

$$y = \frac{2}{3}z^2$$

В качестве примера определим степень поглощения окислов азота 50%-ной азотной кислотой при 25° и атмосферном давлении. В газе содержится 2% NO, 4,7% NO₂, 1,6% N₂O₄, или $a = 0,02 \text{ атм}$ $b = 0,047 \text{ атм}$ $c = 0,016 \text{ атм}$

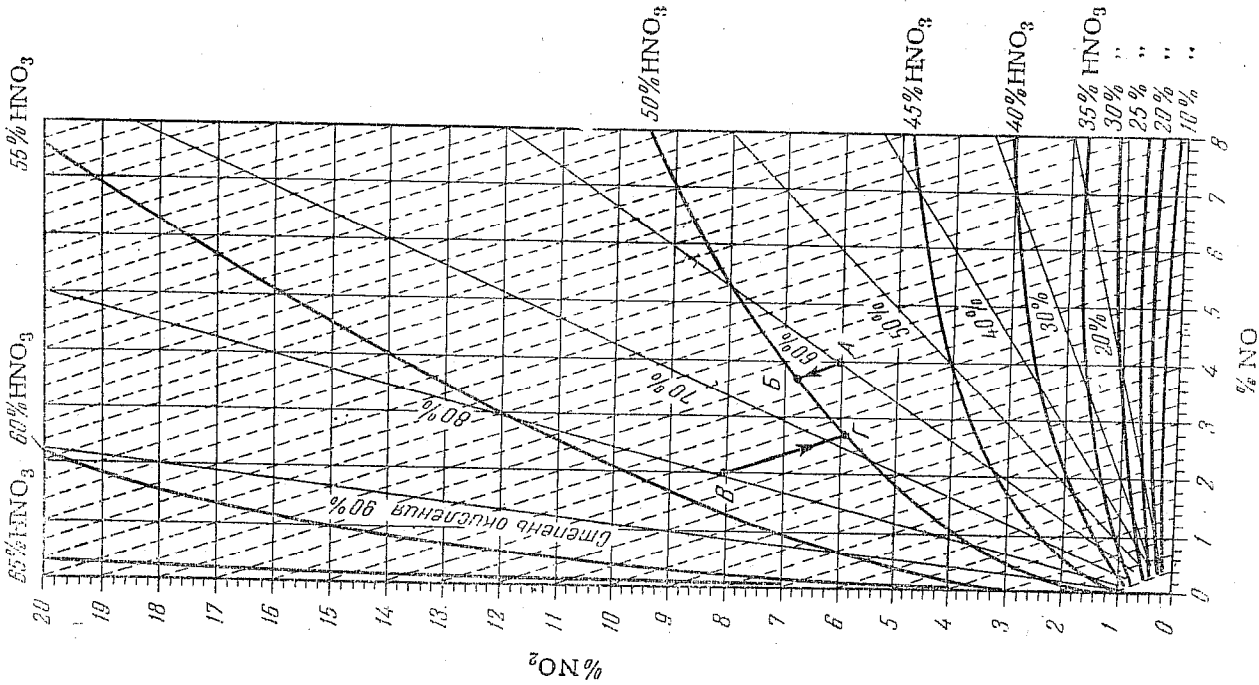


Рис. 34. Номограмма для определения соотношения окислов азота над азотной кислотой в условиях равновесия при 25° (пунктиром показаны линии изменения состава газа при переходе его в равновесное состояние с кислотой).

Пользуясь константами, приведенными в табл. 29, необходимо произвести расчет K согласно тому уравнению, по которому производилось вычисление K_1 , а именно:

$$\lg K = \lg \frac{p_{\text{NO}_2}^3}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = -\frac{2866}{T} + \lg T + 6,251$$

При 25° $K = 0,128$, $K_1 = 456$. 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:

$$x = 0,0385 \text{ атм}$$

Далее находим парциальное давление окислов азота ($\text{NO} + \text{N}_2\text{O}_4$) в момент равновесия:

$$p_{\text{NO}} = K_1 x^3 = 456 \cdot 0,0385^3 = 0,026 \text{ атм}$$

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{x^2}{K} = \frac{0,0385^2}{0,128} = 0,0116 \text{ атм}$$

Степень поглощения $\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4$:

$$z = \frac{(0,047 + 2 \cdot 0,016) - (0,0385 + 2 \cdot 0,0116)}{0,047 + 2 \cdot 0,016} \cdot 100 = 22\%$$

Степень превращения двуокиси азота в кислоту:

$$y = \frac{2}{3} \cdot 22 = 14,6\%$$

Е. В. Перов предложил аналитический метод расчета процесса абсорбции.

На практике степень превращения окислов азота в азотную кислоту иногда рассчитывают по разности парциальных давлений всех окислов азота в начальном и конечном газе, например:

$$P_{\text{нач.}} = a + b + 2c = 0,02 + 0,047 + 0,032 = 0,099 \text{ атм}$$

$$P_{\text{конеч.}} = K_1 x^3 + \frac{2x^2}{K} + x = 456 \cdot 0,0385^3 + \frac{2 \cdot 0,0385^2}{0,128} + 0,0385$$

$$P_{\text{конеч.}} = 0,0877 \text{ атм}$$

Доля всех окислов азота, превращенных в азотную кислоту, от начального их количества составит:

$$\frac{P_{\text{нач.}} - P_{\text{конеч.}}}{P_{\text{нач.}}} = \frac{0,099 - 0,0877}{0,099} = 0,114$$

или 11,4% количества двуокиси азота.

Количество поглощенных нитрозных газов пропорционально уменьшению парциального давления окислов азота. Уменьше-

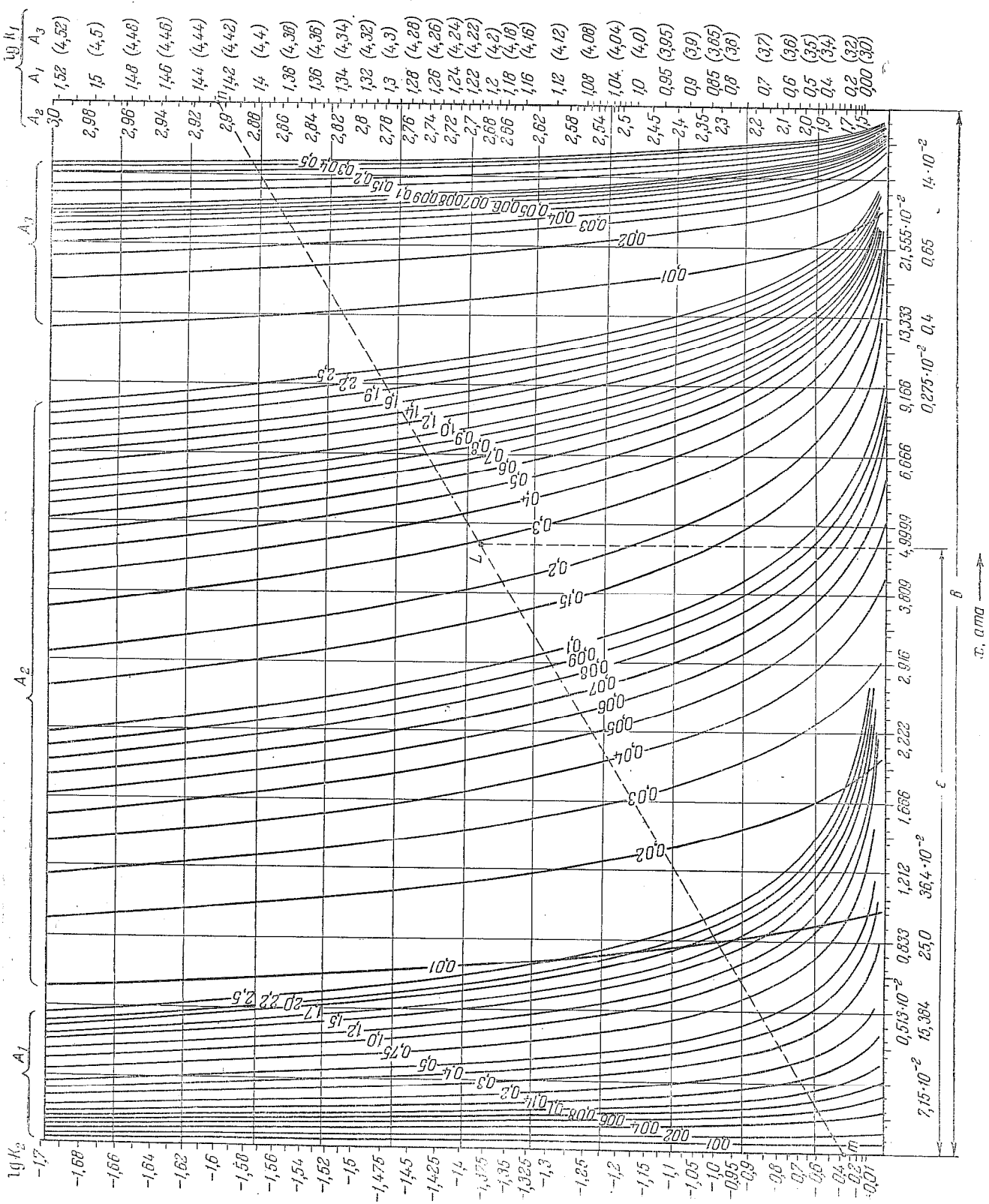


Рис. 36. Номограмма для расчета равновесного парциального давления диоксида азота x над растворами азотной кислоты.

необхо-
димо,

ОКИСИ

NO и

про-
тную
генный
мер:

5

100,

ЛЬНО
ШЕ-

ние парциального давления окислов азота вследствие превращения их в азотную кислоту можно определить по уравнению:

$$R = C (P_{\text{нач.}} - P_{\text{конеч.}})$$

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, составят:

$$f = \frac{R}{P_{\text{нач.}}} Q$$

где Q — общее количество окислов азота, содержащихся в газе.

В соответствии с реакцией, на образование азотной кислоты расходуется количество двуокиси азота, равное $1,5f$, регенерируется количество окиси азота, равное $0,5f$, расходуется воды на реакцию тоже $0,5f$.

М. А. Остроумов вывел уравнение с учетом сокращения объема газовой смеси. Для газа обычного состава расчет по его методу дает степень поглощения на 1—0,5% выше, чем по приведенному выше расчету. Д. А. Чернобаев составил вспомогательную таблицу для вычисления равновесия при 30°.

Прямое решение уравнения равновесия (III, 5) относительно x весьма затруднительно. Нами совместно с И. В. Сухаревским и Е. И. Кордышем составлена номограмма, значительно упрощающая вычисления (рис. 36).

Значения $\lg K_2 = \lg \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$ отложены на левой шкале номограммы, значения $\lg K_1 = \lg \frac{P_{\text{NO}}^3}{P_{\text{NO}_2}}$ — на правой шкале.

Значения $\lg K_1$ разделены в свою очередь на три шкалы, соответственно этому номограмма также разделена на три поля:

$$\begin{array}{l} A_1 \dots\dots\dots 0,25 \leq \lg K_1 \leq 1,5 \\ A_2 \dots\dots\dots 1,5 \leq \lg K_1 \leq 3,0 \\ A_3 \dots\dots\dots 3,0 \leq \lg K_1 \leq 4,5 \end{array}$$

Цифры на кривых полей A_1 , A_2 и A_3 обозначают начальные парциальные давления окислов азота [правая часть уравнения (III, 5)]:

$$A = 3a + b + 2c$$

Нахождение величины x сводится к следующему. Между точками левой и правой шкалы, отвечающими значениям $\lg K_1$ и $\lg K_2$ для данного состава газа, проводят прямую и из точки

ее пересечения с соответствующей кривой A опускают перпендикуляр на горизонтальную ось. Точка пересечения этого перпендикуляра с осью абсцисс фиксирует значение x (для поля A_2 — верхний ряд цифр от $0,513 \cdot 10^{-2}$ до $21,555 \cdot 10^{-2}$ ата, для поля A_1 — левый нижний ряд цифр от $7,15 \cdot 10^{-2}$ до $36,4 \cdot 10^{-2}$ ата, для поля A_3 — правый нижний ряд цифр от $0,275 \cdot 10^{-2}$ до $1,4 \cdot 10^{-2}$ ата).

Например, для уравнения

$$3K_1 p_{\text{NO}_2} + \frac{2}{K_2} p_{\text{NO}_2}^2 + p_{\text{NO}_2} = A$$

имеем следующие числовые значения:

$$3 \cdot 804 p_{\text{NO}_2}^3 + \frac{2}{0,418} p_{\text{NO}_2}^2 + p_{\text{NO}_2} = 0,294$$

Тогда

$$\lg K_1 = \lg 804 = 2,905 \quad \lg K_2 = \lg 0,418 = -0,378$$

Находим на левой шкале номограммы значение $\lg K_2 = -0,378$ (точка m), на правой шкале — значение $\lg K_1 = 2,905$ (точка n) и соединяем их прямой mn , которая пересекает кривую $A_2 = 0,294$ в точке L . Перпендикуляр, опущенный из этой точки на абсциссу, отсекает на ней значение p_{NO_2} равное $4,6 \cdot 10^{-2}$, или $0,046$ ата.

Значения x можно определить точнее, измерив миллиметровой линейкой расстояние ϵ от начала координат до искомой точки пересечения перпендикуляра с осью абсцисс. Зная общую длину B оси абсцисс, находят x :

$$x = \frac{\epsilon}{B - \epsilon} \quad (\text{для } A_1)$$

$$x = \frac{0,033\epsilon}{B - \epsilon} \quad (\text{для } A_2)$$

$$x = \frac{0,001\epsilon}{B - \epsilon} \quad (\text{для } A_3)$$

3. Скорость поглощения окислов азота и образования азотной кислоты

Скорость, с какой устанавливается равновесие 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 часа, но степень поглощения двуокиси азота была почти такая же, как по первым данным,

что позволяет иногда рассчитывать производительность погложительных 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 погложительных башен, но для определения поверхности насадки он непригоден.

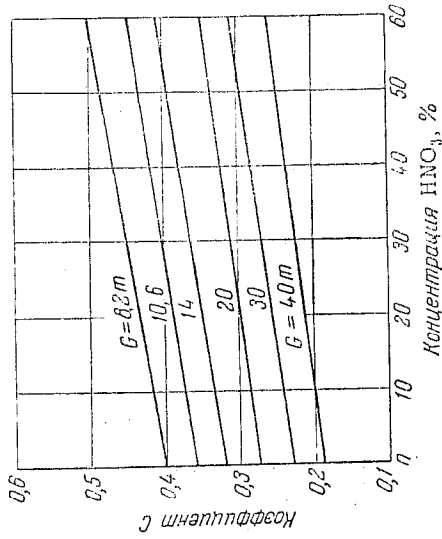


Рис. 37. Значения поправочных коэффициентов C для расчета колонн с барботажными колпачками, работающих под давлением 7 ата (при 30°).

G — суточная производительность колонн.

Такой метод является приближенным, хотя при определенных соотношениях между поверхностью насадки и свободным объемом он дает лишь незначительное расхождение между практическими и расчетными данными. Поправочный коэффициент C для насадочных абсорберов, работающих под атмосферным давлением, составляет $0,9-0,92$.

Для расчета барботажных погложительных колонн этот метод дает результаты, хорошо согласующиеся с практическими. Точность результатов повышается при введении коэффициента, характеризующего степень достижения равновесия между газом и кислотой; этот 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 ата, 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.

Значение практических поправочных коэффициентов при 30° приведены на рис. 37.

Пользуясь уравнением (III, 6), можно проанализировать влияние основных факторов процесса абсорбции на повышение коэффициента полезного действия абсорбционных колонн, изменяемых для поглощения окислов азота. На основании полученных данных возможно определить соотношение между продолжительностью процесса окисления окиси азота и продолжительностью поглощения образовавшихся окислов азота. Для колонн ситчатого типа с тарелками, имеющими указанные выше

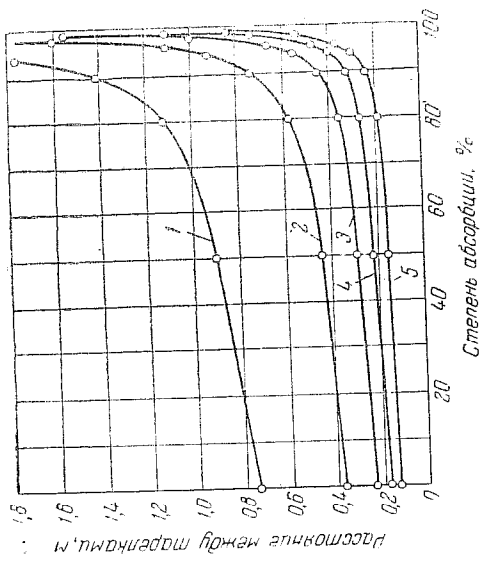


Рис. 39. Оптимальное расстояние между ситчатыми тарелками в абсорбционной колонне для поглощения окислов азота:
1—при 1,7 атм; 2—при 3,4 атм; 3—при 5,2 атм; 4—при 7,4 атм; 5—при 10 атм.

характеристики, оптимальное расстояние между тарелками можно определить по рис. 39 или по эмпирическому уравнению, выведенному нами совместно с Е. И. Кордышем:

$$h_n = \frac{1,3}{P_n} \left(1 + \frac{2A_n^{0,22}}{(100 - A_n)^{0,78}} \right) \quad (III, 7)$$

где h_n — свободное расстояние между тарелками, м (за вычетом высоты слоя жидкости на тарелке);
 t'' — давление, атм;
 A_n — общая степень абсорбции, достигаемая на данной (n -ной) тарелке, %.

На рис. 38 даны поправочные коэффициенты C (по данным В. И. Конвисара) для абсорбционных колонн с ситчатыми тарелками, работающих под давлением 3,5 атм (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°.

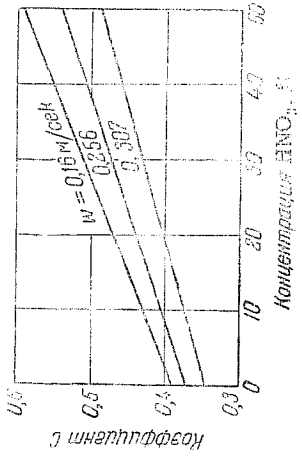


Рис. 38. Значения поправочных коэффициентов C для расчета колонн с ситчатыми тарелками, работающих под давлением 3,5 атм при 35—37° (w —скорость газа).

Как было установлено нами совместно с Е. И. Кордышем и В. И. Конвисаром, коэффициент C , характеризующий степень достижения равновесия, или к. п. д. ситчатых тарелок при абсорбции окислов азота в абсорбционных колоннах, зависит от ряда факторов. Уравнение, выведенное для расчета к. п. д. тарелок абсорбционных колонн с ситчатыми тарелками, имеет следующий вид:

$$C = 0,3 + KC_{HNO_3} + 0,0041P_1^{0,85} + 0,067h - 0,002t - 0,43w \quad (III, 6)$$

где 0,3 — постоянная для тарелок с диаметром отверстий 2 мм и шагом 8 мм, при концентрации окислов азота в исходном газе 8—9%;

- C_{HNO_3} — концентрация азотной кислоты, % вес;
- P — давление газа, атм;
- h — расстояние между тарелками, м;
- t — температура кислоты, °С;
- w — скорость газа, м/сек;
- K — коэффициент, зависящий от давления и скорости газа.

$$K = 0,0071 + 2 \cdot 10^{-4} P - 0,015w$$

При увеличении поверхности контакта газа с жидкостью и повышении концентрации окислов азота в исходном газе первая постоянная уравнения будет больше 0,3, так как увеличенные концентрации окислов азота равноценно росту давления, а с повышением давления значение C возрастает. Усиление массообмена интенсифицирует процесс абсорбции и, следовательно, приводит к увеличению C .

Как видно из уравнения (III, 7) и рис. 39, с уменьшением давления и понижением концентрации нитрозных газов в процессе 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.

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 $г\text{-мол}/см^2\cdot сек$), определяется уравнением:

$$Q_{NO_2} = \frac{P}{RTp_{гх}} (2D_{N_2O_4} p_{N_2O_4} + D_{NO_2} p_{NO_2})$$

где P , $p_{N_2O_4}$, p_{NO_2} и p_0 — общее давление газа, парциальные давления N_2O_4 , NO_2 , инертных газов, $атм$;
 $D_{N_2O_4}$, D_{NO_2} — коэффициенты диффузии N_2O_4 и NO_2 , $см^2/сек$;

x — эффективная толщина пленки, $см$;
 R — универсальная газовая постоянная, $атм\cdot см^3/град\cdot г\text{-мол}$;

T — температура, $^{\circ}K$.

По данным К. Денбайя и А. Прайнса, скорость процесса абсорбции определяется кинетикой поглощения N_2O_4 .

Количество поглощенной NO_2 (в $г\text{-мол}/см^2\cdot сек$) можно определить по уравнению, введенному П. Кодлом и К. Денбайем

$$Q_{NO_2} = bC_{N_2O_4} = bKC_{NO_2}$$

где K — константа равновесия, равная отношению $C_{N_2O_4}$: C_{NO_2} ;
 b — коэффициент, составляющий 2—8 $см/сек$ при 25° и 10—15 $см/сек$ при 45° и числе Рейнольдса в пределах 3000—1200 для газа и 600—100 для жидкости.

Согласно данным М. Петерса, скорость поглощения окислов азота водой, как чисто химический процесс, определяется следующим уравнением:

$$\frac{dC_{N_2O_4}}{dt} = k_1 C_{N_2O_4} C_{H_2O} - k_2 C_{HNO_3} C_{HNO_3}$$

(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:

$$\frac{1}{\sqrt{p_f}} = \left(\frac{1}{\sqrt{p_0}} - 2\sqrt{K_p} \ln \frac{p_0}{p_f} \right) + \beta\tau$$

где p_f и p_0 — парциальное давление N_2O_4 в конечном и исходном газе, $атм$;

K_p — константа равновесия (равна $\frac{p_{N_2O_4}}{p_{NO_2}^2} атм^{-1}$);

β — коэффициент, зависящий от температуры (при поглощении окислов азота водой $\beta \approx 1$);

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:

$$G = K_1 C_{ср.} \quad (\text{в первой области})$$

$$G = K_2 (C_{ср.} - C) \quad (\text{во второй области})$$

где G — скорость абсорбции NO_2 , $кг\text{-мол}/м^2\cdot сек$;

K_1 и K_2 — коэффициенты абсорбции NO_2 , $кг\text{-мол}/м^2\cdot сек$;

$C_{ср.}$ — средняя концентрация NO_2 в газовой фазе, %;

C — концентрация динамического равновесия NO_2 , %.

Зависимость концентрации динамического равновесия NO_2 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:

$$K_2 \cdot 10^7 = 0,295 (C'_{\text{HNO}_3} - C_{\text{HNO}_3})$$

где C'_{HNO_3} — концентрация азотной смеси азотной кислоты и воды (68,4% вес. HNO_3).

При 20° и линейной скорости газа 1 м/сек абсолютные значения $K_2 \cdot 10^7$ равны:

Концентрация HNO_3 %	$K_2 \cdot 10^7$
66	0
40	7
30	10
20	13

По исследованиям авторов и И. И. Литвиненко, скорость растворения двуокиси азота в водных растворах азотной кислоты определяется уравнением

$$- \frac{d\rho_{\text{NO}_2}}{dt} = k\rho_{\text{NO}_2}$$

При поглощении двуокиси азота на поверхности, смоченной раствором азотной кислоты, время растворения NO_2 (в сек.) можно выразить уравнением:

$$\tau = \frac{\rho}{k} \ln \frac{\rho_{\text{H}}}{\rho_{\text{K}}}$$

где ρ — гидравлический радиус трубки или колец насадки, см;
 k — константа скорости растворения NO_2 (в см/сек), зависящая от температуры, концентрации азотной кислоты и других факторов;

ρ_{H} и ρ_{K} — парциальные давления NO_2 на входе и выходе, атм.

Область применимости данного уравнения ограничивается равновесной степенью превращения NO_2 согласно равенству

$$K = \frac{\rho_{\text{NO}}}{\rho_{\text{NO}_2}^3}$$

В табл. 32 и на рис. 40 приведены константы скорости растворения NO_2 в растворах азотной кислоты различной концентрации при скорости газа 0,2 и 0,4 м/сек.

Таблица 32

Константы k скорости растворения двуокиси азота в водных растворах азотной кислоты

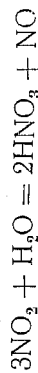
(при скорости газа $w=0,2$ м/сек)

Концентрация HNO_3 % вес.	Содержание NO_2 в начальном газе, %	τ сек.	Конечный состав газа, %		Степень растворения, %	k
			NO	NO_2		
При температуре 30°						
0	10,48	1,38	0,80	7,97	23,97	0,170
		2,46	1,30	6,48	38,20	
		3,56	1,68	5,34	49,07	
10	10,10	1,38	0,81	7,84	22,41	0,160
		2,46	1,07	6,42	36,53	
		3,56	1,33	5,21	48,49	
20	10,51	1,38	0,73	8,23	21,75	0,153
		2,46	1,23	6,28	35,06	
		3,56	1,59	5,66	46,05	
30	10,52	1,38	0,78	8,44	19,74	0,139
		2,46	1,30	7,08	32,62	
		3,56	1,58	5,92	43,75	
40	10,18	1,38	0,64	8,24	19,02	0,133
		2,46	1,06	7,00	31,30	
		3,56	1,38	5,99	41,25	
50	10,08	1,38	0,56	8,44	16,15	0,112
		2,46	0,93	7,34	27,07	
		3,56	1,23	6,32	37,14	
При температуре 0°						
0	10,40	1,53	1,10	6,63	36,32	0,255
		2,75	1,52	4,65	55,34	
		3,95	1,82	3,33	68,01	
10	10,24	1,53	1,05	6,68	34,75	0,244
		2,75	1,48	4,74	53,75	
		3,95	1,69	3,35	67,24	
20	10,21	1,53	1,07	6,74	33,17	0,226
		2,75	1,65	4,90	52,14	
		3,95	1,71	3,70	64,07	
30	10,36	1,53	1,12	7,02	32,22	0,221
		2,75	1,58	5,16	50,37	
		3,95	1,89	3,75	63,66	
40	10,15	1,53	1,00	7,10	30,34	0,204
		2,75	1,39	5,34	47,40	
		3,95	1,72	4,04	60,12	
50	10,41	1,53	0,86	7,43	27,90	0,192
		2,75	1,33	5,62	46,02	
		3,95	1,60	4,26	59,16	

В пределах линейной скорости газа $w = 0,2 - 0,4$ м/сек, концентрации кислоты $z = 0 - 60\%$ HNO_3 , температуры t от -10 до $+40^\circ$ зависимость k_p от этих факторов можно определить по эмпирическому уравнению:

$$k_p = \frac{5,2w}{0,84 + w} [0,253 - (80z + z^2 + 280t + t^2) 0,875 \cdot 10^{-5}]$$

Константу скорости поглощения NO_2 с образованием азотной кислоты по реакции



можно определить по уравнению:

$$k_{\text{п}} = \frac{2,14w}{0,289 + w} [0,19 - 10^{-5} (52,5z + 2,12z^2 + 230t + t^2)]$$

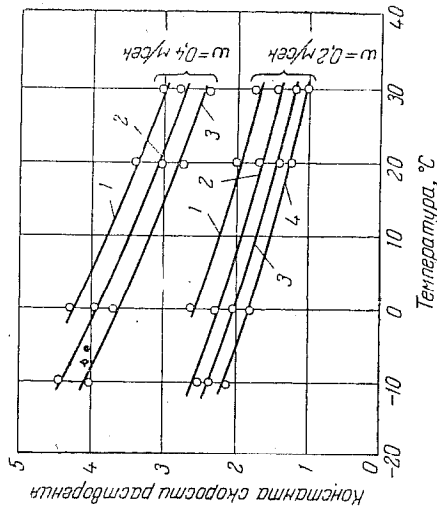
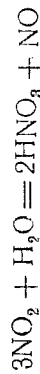


Рис. 40. Зависимость константы скорости растворения NO_2 от температуры, концентрации кислоты и линейной скорости газа w :
1 — при 0% HNO_3 ; 2 — при 20% HNO_3 ; 3 — при 40% HNO_3 ; 4 — при 50% HNO_3 .

При поглощении окислов азота под атмосферным давлением 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 $1/3$ окиси азота, выделяющейся при поглощении двуокиси азота



общее количество окиси азота при многократном окислении, наблюдаемом в пологительных башнях, будет в 1,5 раза больше, чем при однократном окислении (см. расчет на стр. 144).

Поэтому время, необходимое для многократного окисления окиси азота, можно рассчитать по уравнению (II, 8), приведенному на стр. 105, подставляя вместо $\gamma = \frac{b}{a}$ соответственно $\gamma = \frac{b}{1,5a}$. Например, время, необходимое при 30° для многократного окисления на 95% газа, содержащего 9,8% NO и 9,4% O_2 , определяется следующим образом:

$$2a = 0,098; \quad b = 0,094; \quad \gamma = \frac{b}{1,5a} = \frac{0,094}{1,5 \cdot 0,049} = 1,278$$

$$k_p = 42,8 \text{ (по табл. 21, стр. 103)}$$

$$\tau = \frac{\alpha}{k_p a^2 (\gamma - 1) (1 - \alpha)} + \frac{2,3}{(\gamma - 1)^2} \lg \frac{\gamma (1 - \alpha)}{\gamma - \alpha}$$

$$\tau = \frac{0,95}{42,8 \cdot 0,049^2 (1,278 - 1) (1 - 0,95)} + \frac{2,3}{(1,278 - 1)^2} \lg \frac{1,278 (1 - 0,95)}{1,278 - 0,95}$$

$$\tau = 460 \text{ сек.}$$

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. 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, увеличение 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.

4. Физические свойства водных растворов азотной кислоты

Безводная азотная кислота малоустойчива. Она существует в виде белоснежных кристаллов только при -41° . Диаграмма кристаллизации двойной системы $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ (рис. 41) указывает на существование тригидрата $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (53,8% HNO_3), имеющего температуру кристаллизации -18° , и гидрата $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (77,8% HNO_3), температура кристаллизации которого -38° .

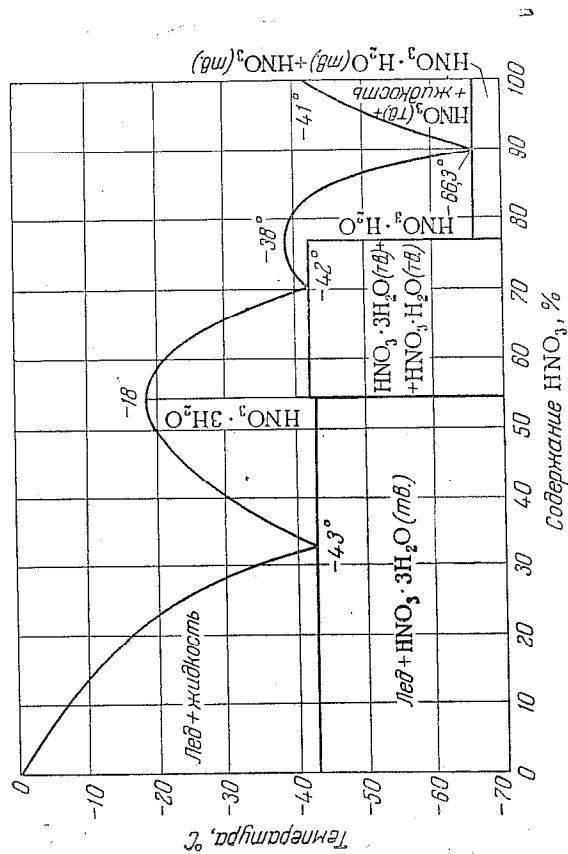


Рис. 41. Диаграмма кристаллизации системы $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$.

На кривой кристаллизации системы $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ имеются три эвтектические точки: при $-66,3^\circ$ (89,95% HNO_3), при -42° (70,5% HNO_3) и при -43° (32,7% HNO_3).

Кривые постоянных точек замедления системы $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O—N}_2\text{O}_4$ показаны на рис. 42.

Температура кипения водных растворов азотной кислоты (рис. 43) 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 содержание HNO_3 , что и жидкость.

Давление паров азотной кислоты и воды над водными растворами HNO_3 с увеличением их концентрации понижается,

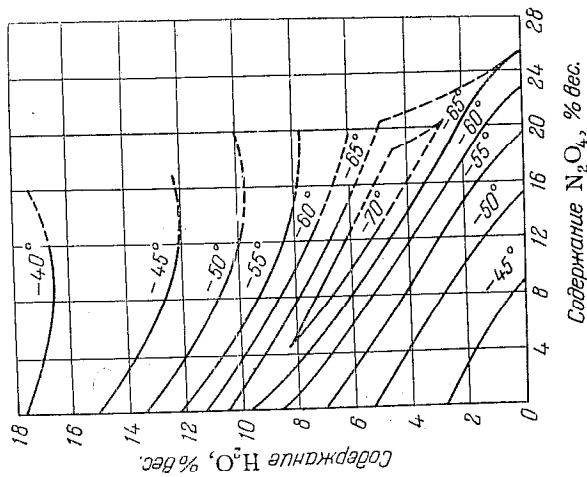


Рис. 42. Кривые постоянных точек замедления системы $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O—N}_2\text{O}_4$ (по данным М. Мезона).

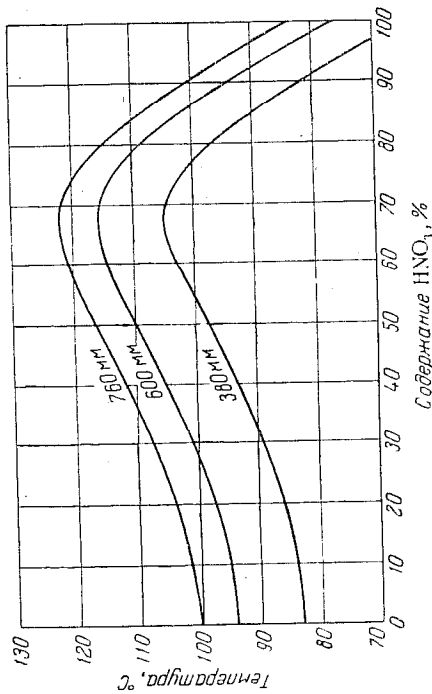


Рис. 43. Температуры кипения водных растворов азотной кислоты.

достигая минимума при концентрации 68,4%, а затем снова повышается (рис. 44).

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.

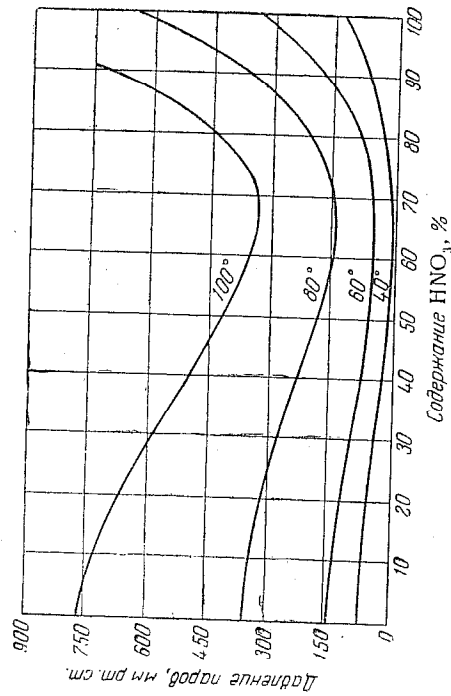


Рис. 44. Давление паров над водными растворами азотной кислоты.

Теплоты образования, плавления, испарения и разбавления азотной кислоты приведены ниже:

Теплота образования, кал/моль из элементов (N+3O+H)	34 400
в жидкой фазе	41 560
в разбавленном водном растворе	49 100
Теплота плавления, кал/г	9,5
Теплота испарения, кал/г	115
Теплота разбавления безводной кислоты (до образования сильно разбавленного раствора), кал/г	118,5

Теплоты разбавления азотной кислоты различной концентрации (от 0 до 100% HNO₃) приведены на рис. 45. Изменение теплоемкости водных растворов азотной кислоты в зависимости от концентрации HNO₃ показано на рис. 46.

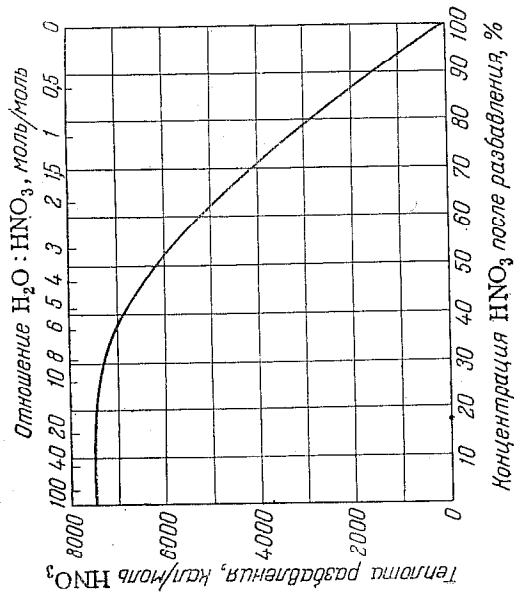


Рис. 45. Теплоты разбавления азотной кислоты водой.

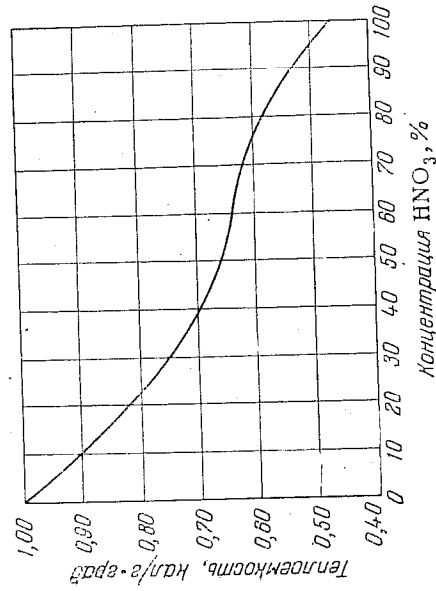


Рис. 46. Теплоемкость водных растворов азотной кислоты.

Максимальной электропроводностью обладают 30—42%-ные водные растворы HNO₃.

За пределами этих концентраций электропроводность растворов уменьшается (рис. 47).

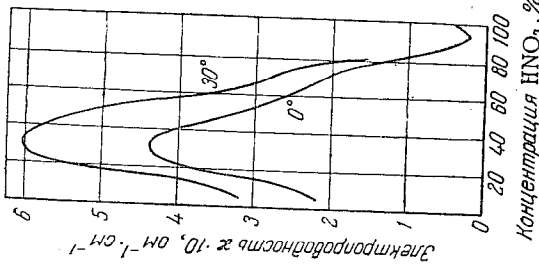
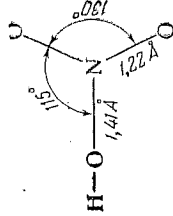
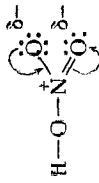


Рис. 47. Электропроводность водных растворов азотной кислоты по данным О. П. Чанквядзе).



Молекула азотной кислоты имеет следующее строение:

Кривые вязкости растворов азотной кислоты представлены на рис. 48. Кривая зависимости вязкости от концентрации кислоты напоминает кривую температур кипения. Максимальная вязкость присуща 60—70%-ной кислоте.

Кривые теплопроводности и плотности растворов азотной кислоты приведены на рис. 49 и 50 (сплошными линиями на этих графиках показаны кривые, построенные по опытным данным, пунктирными линиями обозначены результаты экстраполяции).

Чистая азотная кислота неустойчива даже при обычных температурах.

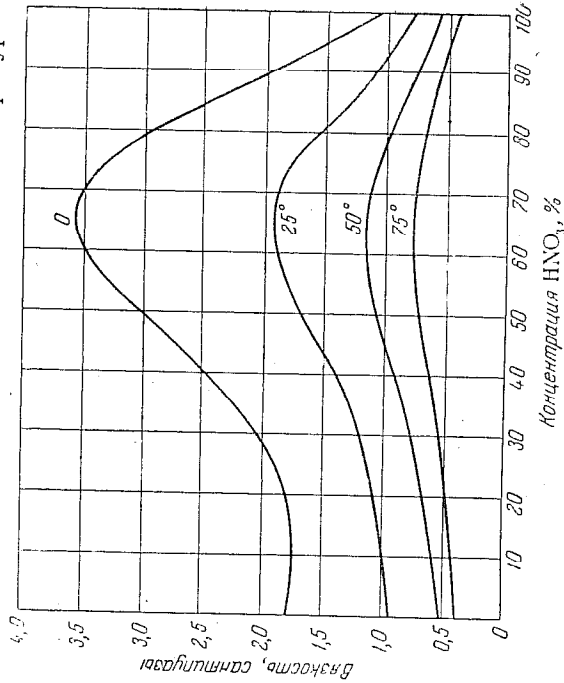


Рис. 48. Вязкость водных растворов азотной кислоты.

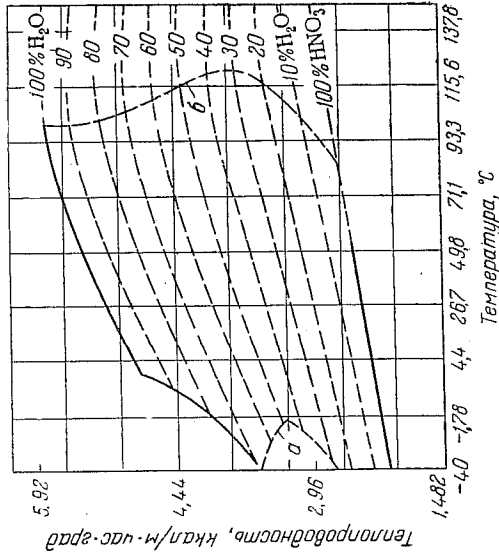


Рис. 49. Теплопроводность водных растворов азотной кислоты:
а—кривая точек замерзания; б—кривая точек кипения.

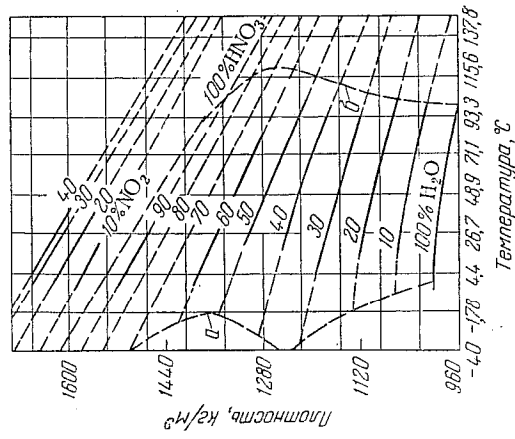
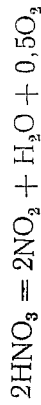
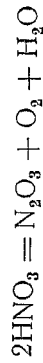


Рис. 50. Плотность водных растворов азотной кислоты:
а—кривая точек замерзания; б—кривая точек кипения.

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° она полностью разлагается (рис. 51). Азотную кислоту концентрацией выше 99,55% HNO_3 при 160° невозможно получить путем простой дистилляции. Присутствие в азотной кислоте небольшого количества воды придает кислоте повышенную устойчивость.

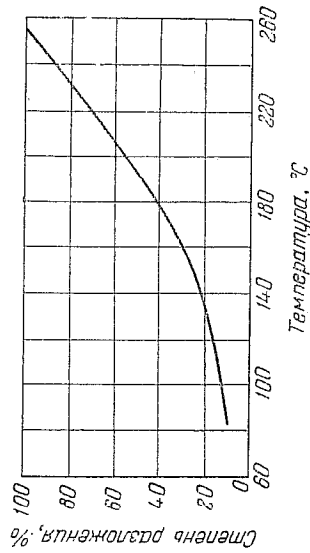


Рис. 51. Степень разложения азотной кислоты по реакции $2\text{HNO}_3 = \text{N}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ в зависимости от температуры.

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 при ее хранении.

По Д. Мезону дымящая азотная кислота наиболее устойчива при содержании $\text{NO}_2 = 12-14\%$ и содержании воды $\approx 2-3,5\%$.

При продувании через азотную кислоту озонированного 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. Изменение концентрации нитрозных газов и кислоты в абсорбционных башнях

Полученные в контактном отделении окислы азота обычно последовательно поступают в паровые котлы (утилизаторы тепла), скоростные холодильники, холодильники-конденсаторы и

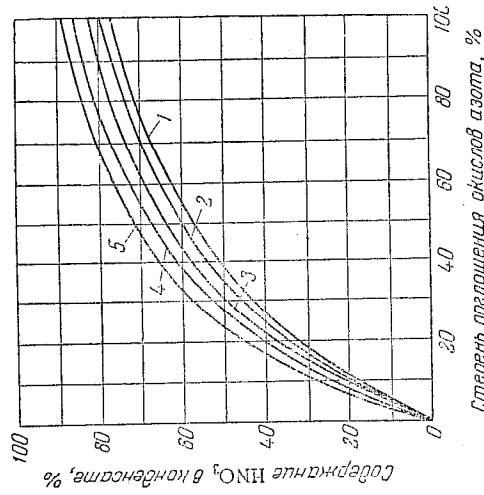


Рис. 52. Зависимость содержания азотной кислоты в конденсате от степени конденсации водяных паров и поглощения окислов азота. Степень конденсации водяных паров: 1—100%; 2—90%; 3—80%; 4—70%; 5—60%.

затем направляются в систему абсорбционных башен с насадкой или в поглотительную колонну тарельчатого типа (если процесс протекает под давлением). В холодильниках происходит охлаждение газа, частичное окисление окиси азота, конденсация паров воды, образовавшихся при окислении аммиака, и образование некоторого количества разбавленной азотной кислоты при взаимодействии воды и окислов азота.

При работе системы под атмосферным давлением содержание HNO_3 в конденсате составляет 10—15%, это количество ее отвечает 4—8% общей выработки кислоты на установке. В системах, работающих под давлением 7 атм, содержание HNO_3 в конденсате достигает 50—60% HNO_3 , а количество ее возрастает до 40—50% общей выработки. Изменение концентрации азотной кислоты в конденсате в зависимости от степени поглощения окислов азота (по нашим расчетам) представлено на рис. 52.

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, одновременно взаимодействуют окислов азота с водой и образование азотной кислоты. Вода, необходимая для получения кислоты, поступает в последнюю по ходу газа башню или в верхнюю часть пологительной колонны (если процесс ведется под давлением). 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 все башни и, наконец, поступает в первую по ходу газа башню. Движение газа и жидкости в отдельных башнях может быть как параллельным, так и противоточным. При поглощении под давлением применяется только противоток.

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.

Степень поглощения окислов азота в абсорбционной колонне барботажного типа с ситчатыми тарелками, работающей под давлением 3,5 *ата*, по данным В. И. Конвисара, составляет 94% при получении 45%-ной азотной кислоты, 92% при получении 50%-ной кислоты и 87% при получении 52%-ной кислоты.

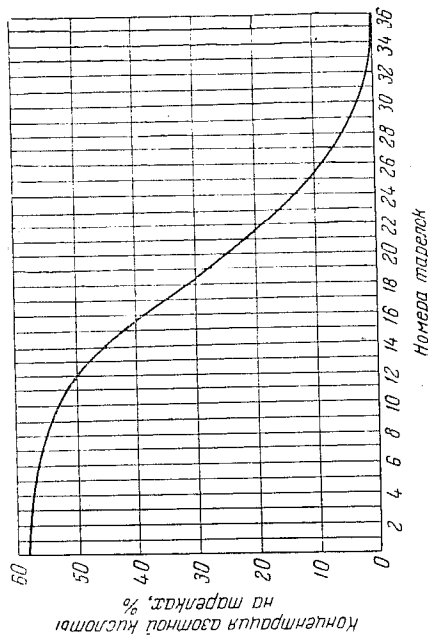
Дальнейшее повышение концентрации получаемой кислоты связано с еще более резким снижением производительности системы. Установлено, что с точки зрения экономичности оптимальным содержанием HNO_3 в кислоте для систем, работающих при атмосферном давлении, является 45—52%, а для систем, работающих под давлением 7 *ата* или при пониженных температурах, 55—65%.

Для уменьшения восстановительного действия окиси азота на азотную кислоту и повышения концентрации получаемой кислоты часто перед абсорбционной башней устанавливаются окислительную башню. Изменение концентрации кислоты и окислов азота в отдельных башнях показано в табл. 33.

Как правило, в двух первых башнях скорость окисления NO больше скорости поглощения окислов азота, в остальных башнях — наоборот. По мере поглощения и понижения концентрации окислов азота в газах будет преобладать окись азота. Таким образом, в первых башнях скорость процесса лимитируется поглощением окислов азота, в последних башнях — окислением NO .

Таблица 33
Изменение концентрации кислоты и окислов азота в абсорбционных башнях

№ башни по ходу газа	Концентрация кислоты %	Производительность башни % от общей	Начальная и конечная концентрация 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



Номера тарелок

Рис. 53. Распределение концентрации азотной кислоты на тарелках абсорбционной колонны при поглощении окислов азота под давлением 7 *ата*.

Распределение концентрации кислоты по тарелкам абсорбционной колонны в заводских условиях представлено на рис. 53.

6. Температурный режим процесса абсорбции окислов азота

Рассмотрение равновесия и кинетики реакций приводит к заключению о необходимости осуществлять переработку нитрозных газов в азотную кислоту при пониженных температурах. Единственной реакцией,

Если учесть также тепло, отводимое от газа при охлаждении его в холодильнике-конденсаторе, и тепло, выделяющееся при конденсации паров воды ($450\,000 \text{ ккал/т}$), то общее количество тепла, которое необходимо отнять от газа и кислоты, достигнет $1\,000\,000 \text{ ккал}$ на 1 т HNO_3 . При среднем повышении на 30° температуры воды, охлаждающей холодильник-конденсатор, и на 10° 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 $35\text{--}50\%$, на долю второй башни $35\text{--}25\%$ и на долю остальных башен $30\text{--}25\%$. Отвод тепла производится путем охлаждения нитрозных газов в холодильниках-конденсаторах трубчатого типа или в холодильных башнях. Дальнейшее охлаждение кислоты, циркулирующей в абсорбционных башнях, производится в холодильниках оросительного типа или в трубчатках.

Кислотные холодильники закрытого типа предпочтительнее при наличии большого количества холодной воды. Холодильники открытого оросительного типа более удобны при чистке и монтаже.

Можно снизить расход воды путем воздушного охлаждения. В тех случаях, когда дует ветер, за счет воздушного охлаждения можно уменьшить расход воды на 25% .

Поверхность холодильника должна соответствовать количеству тепла, выделяющегося в каждой башне, средняя поверхность охлаждения составляет $8\text{--}12 \text{ м}^2$ на 1 т HNO_3 , полученной в сутки. По имеющимся данным, распределение поверхностей холодильников при башнях характеризуется величинами, приведенными в табл. 34.

При коэффициенте теплопередачи $K = 900 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot ^\circ\text{C}$ и разности температур 5° поверхность хромоникелевых холодильников достигает 8 м^2 на 1 т HNO_3 в сутки. Расход воды в газовых холодильниках составляет не менее $10\text{--}15 \text{ м}^3$ в кислотных холодильниках $50\text{--}60 \text{ м}^3$, всего до $60\text{--}70 \text{ м}^3$ на 1 т HNO_3 в сутки.

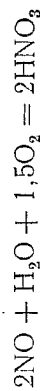
Охлаждение кислоты в абсорбционных колоннах, работающих под давлением, производят при помощи эвеевиковых холодильников, установленных на тарелках и погруженных в кислоту (см. рис. 84, стр. 252). Иногда применяют промежуточное охлаждение с выводом кислоты из отдельных секций колонны в холодильники. Благодаря введению внутреннего охлаждения удалось повысить производительность колонн в 3 раза.

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 их 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, понижение температуры процесса поглощения с 40 до 20° позволяет увеличить производительность системы в $1,5$ раза, а понижение температуры с 40 до 0° приводит к росту производительности в 2 раза. Понижение температуры процесса поглощения позволяет получить более концентрированную азотную кислоту.

Известно, что зимой, благодаря более низкой температуре, производительность башен повышается на $20\text{--}25\%$. В настоящее время применяют искусственное охлаждение зоны поглощения. Это позволяет получить при 0° и атмосферном давлении азотную кислоту концентрацией до $55\text{--}60\%$ и одновременно повысить производительность систем в $1,5$ раза по сравнению с системами, работающими при 30° .

Необходимость охлаждения зоны поглощения следует хотя бы из того, что температура нитрозного газа, содержащего 10% NO , только вследствие протекания реакции окисления NO в NO_2 может повыситься на 200° .

Количество тепла, которое выделяется при образовании азотной кислоты



составляет $57\,960 \text{ ккал}$.

Максимальное количество тепла, выделяющегося при разбавлении безводной азотной кислоты, составляет 7470 ккал/моль . При разбавлении кислоты до содержания 50% HNO_3 выделяется 6170 ккал/моль тепла. Таким образом, общее количество тепла, выделяющегося при получении 50% -ной азотной кислоты, составляет (на 2 моля кислоты):

$$57\,960 + 12\,340 = 70\,300 \text{ ккал}$$

На $1 \text{ т } 50\%$ -ной азотной кислоты это составляет:

$$\frac{70\,300 \cdot 1000}{2 \cdot 63} = 558\,000 \text{ ккал}$$

Таблица 34
Поверхность газовых и кислотных холодильников
(на 1 т HNO_3 в сутки)

Холодильники	Поверхность холодильников, м^2	
	из хромоникелевой стали	из ферросилита
Газовые	8,7	—
Кислотные:		
при первой башне	2,9	3,2
» второй »	2,2	2,4
» третьей »	1,5	1,7
» четвертой »	0,7	0,85
» пятой »	0,7	0,85
» шестой »	—	—

7. Режим орошения

Поверхность соприкосновения газа и жидкости и форма насадки. При поглощении окислов азота развитая поверхность, способствующая более тесному соприкосновению газа и жидкости, создается при заполнении 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, с растворением в орошающей жидкости азота и образованием азотной и азотистой кислот, с последующим частичным разложением азотистой кислоты и выделением окиси азота в газовую фазу.

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 основным требованием, предъявляемым к насадке, является создание максимального свободного объема при одновременном сильном развитии поверхности. 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. 35.

Таблица 35

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, шт	Вес 1 м^3 колец, кг
Правильными рядами	$150 \times 150 \times 15$	73,7	39,2	280	578
	$120 \times 120 \times 10$	77,7	47,8	530	491
	$100 \times 100 \times 10$	73,5	57,8	930	582
	$50 \times 50 \times 5$	71,7	113,0	7000	—
Навалом	$100 \times 100 \times 10$	79,6	44,5	715	449
	$50 \times 50 \times 5$	77,8	91,0	5630	490
	$25 \times 25 \times 3$	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 заполняют 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 отстает от скорости поглощения, устанавливать насадку с большим свободным объемом. Однако в практических условиях все башни абсорбционной системы заполняют одинаковой насадкой.

Плотность орошения. Для проведения чисто абсорбционного процесса на орошение 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 часа на 1 м^2 поперечного сечения насадки или башни. Реконструируется в первой и во второй башнях доводить плотность орошения до $10 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$, в остальных башнях до 5—7 $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$. Даже при высокой плотности орошения кислота, орошающая

первую башню, нагревается на 3—5°. В абсорбционной колонне тарельчатого типа поступление воды регулируется так, чтобы на выходе из колонны сразу получалась продукционная кислота.

8. Объем абсорбционных аппаратов

О суммарной скорости всего процесса получения азотной кислоты из окиси азота можно судить по величине реакционного объема, приходящегося на единицу продукции. Зависимость абсорбционного объема башен от степени превращения нитрозных грузов в 50%-ную азотную кислоту при 30° и небольшом разрежении в системе представлена в табл. 36.

Таблица 36

Удельный абсорбционный объем при получении 50%-ной кислоты (в пересчете на 1 т HNO₃)

Абсорбционный объем, м ³	Степень превращения окислов азота в азотную кислоту, %	Съем кислоты с 1 м ³ объема, кг/сутки	Время пребывания нитрозных газов в башнях, сек.
120	98	8,3	1920
50	96	20,0	800
30	94	34,2	475
23	92	43,5	370
16	88	62,5	260
10	75	100	160

На изменение реакционного объема при абсорбции больше влияние оказывают температурный режим, концентрация продукционной 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—9 погложительных 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 башню к нитрозным газам добавить воздух, с повышением концентрации кислорода скорость окисления окиси азота вначале повышается, но это в свою очередь приводит к разбав-

лению 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% O₂. Для поддержания такого избытка кислорода необходим 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%.

Ниже приведены данные ГИАП об удельных объемах абсорбционных башен для систем, работающих под атмосферным давлением, при переработке окислов азота в кислоту на 92% при температуре 35° и концентрации продукционной кислоты 50% HNO₃:

Число башен в системе	6	7	8	10
Удельный объем, м ³ /т HNO ₃ в сутки	28,6	24,9	22	17,8

Изменение удельного абсорбционного объема в зависимости от концентрации продукционной кислоты составляет:

Концентрация HNO ₃ , %	50	48	46	44	42
Удельный объем, м ³ /т HNO ₃ в сутки	28,6	28,93	20,7	18,42	17,1

В случае применения воздуха, обогащенного кислородом, скорость процесса поглощения увеличивается и удельные объемы сокращаются следующим образом:

Расход кислорода, м ³ /т HNO ₃	0	250	400	600
Удельный объем, м ³ /т HNO ₃ в сутки	28,6	14,30	10,30	7,45

9. Влияние давления на абсорбцию окислов азота

По Фаузеру, скорость абсорбции 10%-ной двуокиси азота азотной кислотой при 15° можно непосредственно определить из уравнения:

$$L = \frac{\ln(A - V)}{k \cdot 10^{-5}}$$

где L — число литров газа (при 0°), содержащего 10% NO₂, которое необходимо пропустить через 1 л кислоты, чтобы повысить содержание HNO₃ (в г/л) от V до A ;

A — конечная концентрация азотной кислоты, г/л;

V — начальная концентрация азотной кислоты, г/л (в пределах 629—950 г/л).

Коэффициент скорости поглощения двуокиси азота определяется по уравнению:

$$k = 131 (\ln P + 1,53)$$

где P — общее давление газа, *ата*.

Даже небольшое повышение давления позволяет значительно ускорить процесс образования азотной кислоты и тем самым сократить удельный реакционный объем. Если в системе с графитными 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 устанавливаются 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 <i>ата</i>	Требуемый объем, м ³
1	23
1,2	18
1,5	12
3,5	3

При проведении процесса под давлением 7 *ата* 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%.

При проведении всего процесса 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%.

В практике нашли применение азотнокислотные установки, в которых абсорбция окислов азота проводится под различным давлением от 1 до 9 *ата*.

Количество тарелок в абсорбционных колоннах, работающих под давлением, определяется заданной степенью поглощения окислов азота, концентрацией продукционной кислоты, температурой, составом нитрозных газов и другими условиями. На рис. 54 по данным В. И. Конвисара показано изменение степени абсорбции окислов азота в поглотительной колонне в зависимости от числа ситчатых тарелок.

Ниже приведены данные этого же автора об удельном реакционном объеме абсорбционной колонны для систем, работающих под давлением 3,5 *ата* при 37° (расстояние между тарел-

ками колонн в среднем 1,2—0,8 м, концентрация продукционной кислоты 48—50% HNO_3 , диаметр отверстий в тарелках 2 мм, шаг 8 мм):

Удельный объем HNO_3 в сутки	Степень абсорбции окислов азота, %	Удельный объем HNO_3 в сутки	Степень абсорбции окислов азота, %
2,3	95,5	1,5	98,2
1,7	95,0	1,0	97,0
1,2	94,0	0,8	96,0
		0,6	94,8

При давлении 3,5 *ата*

При давлении 5 *ата*

Существенным препятствием широкому применению повышенного давления при поглощении окислов азота является большой расход электроэнергии. Так, общий расход энергии в башенных азотнокислотных системах составляет 70—100 *квт-ч* на 1 т HNO_3 , а в системе, работающей под давлением 8 *ата*, общий расход энергии составляет 500—550 *квт-ч* без использования энергии расширения выхлопных газов и 340—400 *квт-ч* при использовании энергии выхлопных газов в расширительной турбине.

В настоящее время большое значение азотнокислотных заводов оборудовано абсорбционными колоннами с колпачковыми тарелками. Новые предприятия, построенные в последние годы, оборудованы колоннами с ситчатыми тарелками.

Внешний вид абсорбционных башен, работающих под атмосферным давлением, показан на рис. 55. Схема абсорбционной колонны с колпачковыми тарелками, работающей под давлением 7 *ата*, представлена на рис. 56.

Изучение процесса поглощения при получении азотной кислоты под давлением с обогащением воздуха кислородом пока-

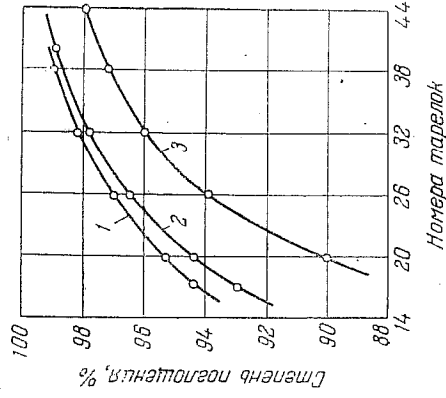


Рис. 54. Степень абсорбции окислов азота в зависимости от числа ситчатых тарелок в колонне (температура 37°, высота перелива 35 мм) при различной линейной скорости газа и разном давлении:
1—при 0,478 м/сек и давлении 5 *ата*;
2—при 0,258 м/сек и давлении 3,5 *ата*;
3—при 0,413 м/сек и давлении 3,5 *ата*.

зало особенно высокую эффективность применения кислорода. Так, для стандартной колонны (38 тарелок, 37 колпачков на тарелке, охлаждение внутреннее) получены показатели, приведенные в табл. 37.

Таблица 37

Показатели	22% O ₂		29% O ₂	
	Сравнительные показатели абсорбционной колонны при применении воздуха, обогащенного кислородом			
Производительность, т (в пересчете на HNO ₃)	51,0	71,0	12,1	96,6
Содержание аммиака в смеси, %	10,2	0,3	59,3	6,4
Степень контактирования, %	94,0	4,4	4,9	31,0
Содержание окиси азота в выхлопных газах, %	0,3	26,0	54,3	
Концентрация продукционной кислоты (без окислов азота), %	55,0			
Давление в начале системы, ата	6,4			
Давление в конце системы, ата	4,4			
Температура кислоты, °C	26,0			
Концентрация кислотного конденсата, %	51,7			

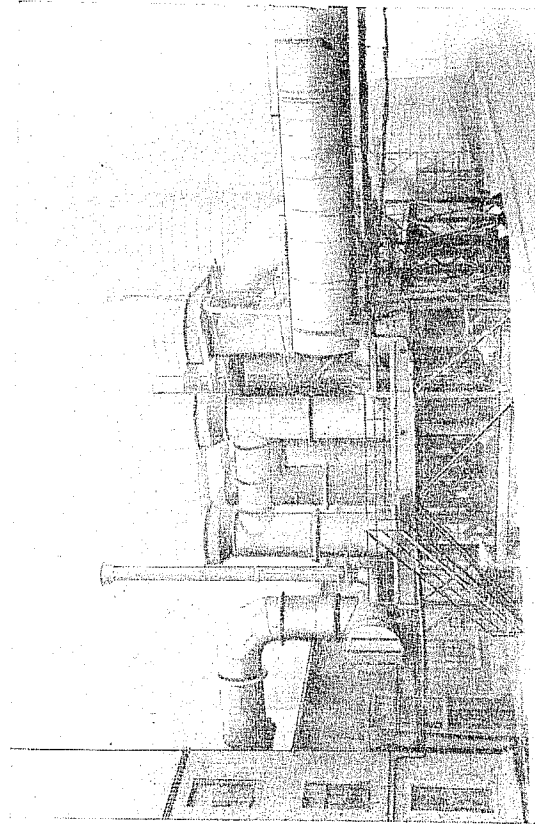


Рис. 55. Внешний вид абсорбционного отделения.

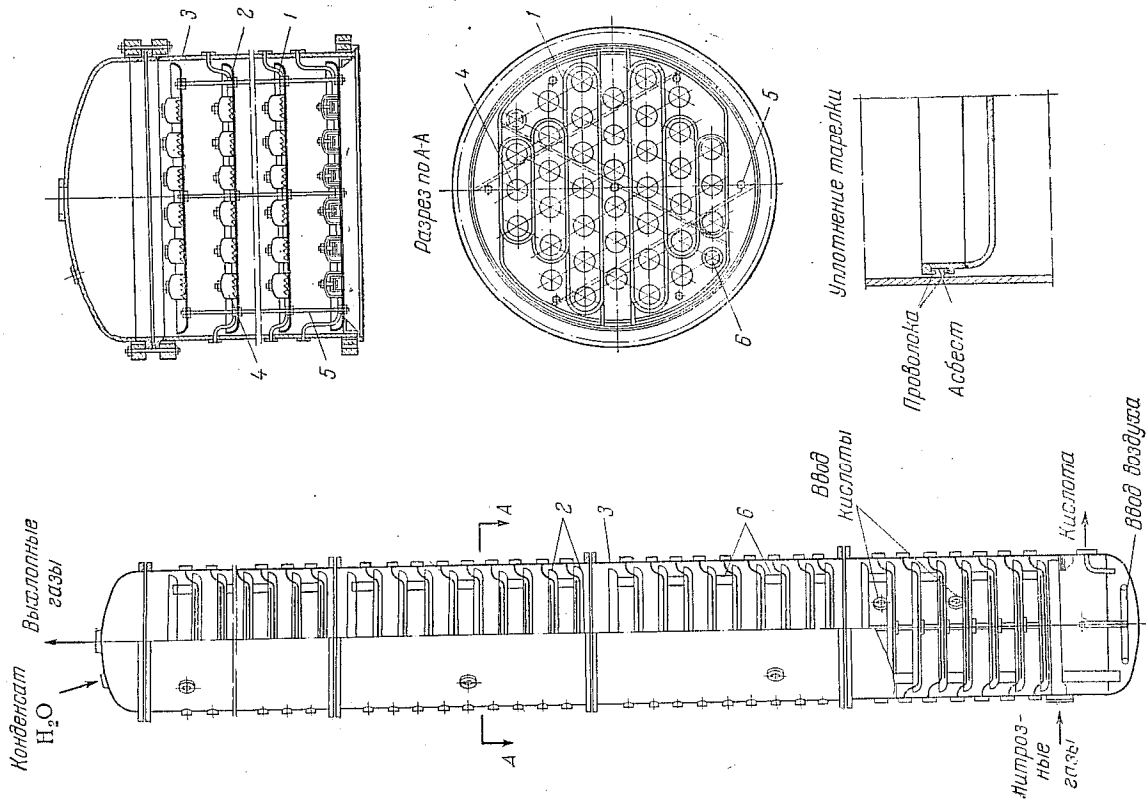


Рис. 56. Схема абсорбционной колонны с колпачковыми тарелками, работающей под давлением 7 ата: 1—охлаждающие змеевики; 2—тарелки; 3—корпус колонны; 4—барбогажеты; колпачки; 5—распорные болты; 6—герметизирующие трубки.

Зависимость концентрации продукционной кислоты в пределах от 50 до 65% HNO_3 от концентрации окислов азота (в пересчете на NO_2), поступающих в абсорбционную башню, можно приближенно найти из следующего уравнения:

$$C_{\text{HNO}_3}^2 = 6120 - \frac{19900}{C_{\text{NO}_2}}$$

где C_{HNO_3} — концентрация продукционной кислоты, %;
 C_{NO_2} — концентрация окислов азота, поступающих в абсорбционную башню, %.

Зависимость производительности агрегатов от концентрации аммиака в реакционной газовой смеси и потерь на выхлопе (при концентрации готовой кислоты 55—60%) выражается уравнением:

$$\lg Q = 0,832 \sqrt[3]{C_{\text{NH}_3}} - \frac{0,0165}{C_{\text{NO}}}$$

где Q — концентрация продукционной кислоты, %;
 C_{NH_3} — содержание аммиака (в %) в смеси, поступающей в контактный аппарат при соотношении $\text{O}_2 : \text{NH}_3 = 2$;
 C_{NO} — концентрация окислов азота в выхлопных газах, %.

Это соотношение определено при температуре процесса абсорбции 25—30°, концентрации конденсата 52—56% HNO_3 и начальном давлении около 6,5 ата.

Исследования процесса окисления аммиака под высоким давлением показали, что при охлаждении газа после контактного аппарата в холодильнике образуется конденсат высокой концентрации (табл. 38).

Таблица 38

Зависимость концентрации кислотного конденсата от условий процесса (средние величины)

Время пребывания газа в холодильнике, сек.	Парциальное давление NO в начальном газе, ата	Температура конденсата, °С	Содержание HNO_3 в конденсате, %	Время пребывания газа в холодильнике, сек.	Парциальное давление NO в начальном газе, ата	Температура конденсата, °С	Содержание HNO_3 в конденсате, %
7,9	0,755	20	61,7	2,8	1,43	42	61,8
5,8	0,728	20	60,0	1,7	1,59	44	60,9
3,5	0,773	28	59,0	12,4	3,39	25	70,3
1,17	0,79	58	56,2	7,2	3,66	32	68,2
6,5	1,40	23	64,5	3,8	4,15	29	66,0
4,3	1,53	23	63,2				

Концентрация конденсата при 50 ата за время, необходимое для охлаждения газа до 30°, достигает 70% HNO_3 , что близко к теоретически возможной концентрации, которая согласно уравнению



составляет

$$\frac{63 \cdot 100}{63 + 18} = 77,8\% \text{HNO}_3$$

ЛИТЕРАТУРА

- А. В. Садожников, О состоянии азотистой кислоты в водных растворах, ЖРФХО, № 32, 748 (1900).
 Е. А. Бел и др., Кинетика разложения азотистой кислоты, Z. phys. Chem. 132, 55 (1928); 134, 279 (1928); 136, 419 (1928); 148, 337 (1930).
 С. Вигдик, Е. Гред, Равновесие между окисью азота, двуокисью азота и водными растворами азотной кислоты, J. Am. Chem. Soc., № 43, 518 (1921).
 F. S. Chambers, T. K. Shewood, Равновесие между окисью азота, двуокисью азота и водными растворами азотной кислоты, J. Am. Chem. Soc., 59, № 2, 316 (1937).
 К. Н. Шабалин, М. А. Остроумов, Восстановление азотной кислоты нитроэтаном, Сборник работ по химической технологии, Уральское обл. изд., 1933.
 Д. А. Элштейн, Равновесие окиси азота—двуокиси азота—азотной кислоты, ЖОХ, 9, № 9, 792 (1939).
 О. Л. Чанцквадзе, ЖОХ, 17, № 3, 411 (1947).
 Г. Л. Антпенко, Е. С. Беленка, Температурная зависимость вязкости азотной кислоты, ЖПХ, 32, № 8, 1723 (1959).
 Е. В. Петров, Н. С. Торочешников, Равновесие между окислами азота и азотной кислотой при низких температурах, Хим. пром., № 4, 4 (1945).
 F. S. Chambers, T. K. Shewood, Кинетика абсорбции двуокиси азота водными растворами щелочей, Ind. Eng. Chem., 29, № 12, 1415, (1937).
 Д. А. Чернобаев, К расчету абсорбции окислов азота, Химстрой, № 3, 125 (1934); № 4, 302 (1934).
 Д. А. Чернобаев, Поглощение нитроэтиленовых газов азотной кислотой, ЖХП, № 12, 27 (1938).
 Е. В. Петров, Об аналитическом расчете процесса абсорбции окислов азота под давлением, Хим. пром., № 2, 50 (1953).
 М. А. Остроумов, К расчету абсорбции окислов азота водными растворами азотной кислоты, ЖХП, № 12, 16 (1940).
 В. М. Рамм, Абсорбционные процессы в химической промышленности, Госхимиздат, 1951.
 P. J. Hoffizer, Теоретические основы производства азотной кислоты, J. Chem. Weekbl., 52, № 2616, 71 (1956).
 M. S. Peters, J. L. Holman, Парофазные и жидкофазные реакции между двуокисью азота и водой, Ind. Eng. Chem., 47, № 12, 2536 (1955).
 M. S. Peters, C. P. Ross, J. E. Kleip, Регулирующий механизм поглощения окислов азота водой, A. I. Ch. E. Journal, 1, Match, 105 (1955).

- Н. М. Жаворонков, Ю. М. Мартынов, Исследования кинетики процесса абсорбции окислов азота, Хим. пром., № 2, 58 (1959).
- В. И. Атрощенко, И. И. Литвиненко, Кинетика растворения окислов азота в водных растворах азотной кислоты, Химия и химическая технология, Изв. вузов, вып. 4, изд. Ивановского хим.-технол. института, 1958, стр. 71.
- В. И. Атрощенко, А. Р. Ястребенецкий, О конденсации водяных паров из нитрозных газов, ЖПХ, 26, № 3, 251 (1953).
- В. И. Атрощенко, В. И. Конвисар, Е. И. Кордыш, Об эффективности абсорбции окислов азота в барботажных колоннах, ЖПХ, 33, № 2, 289 (1960).
- К. G. Denbigh, A. J. Riggall, Кинетика абсорбции окислов азота растворами азотной кислоты, J. Chem. Soc., 1947, 790.
- J. H. Smith, Изучение окисления окиси азота азотной кислотой в паровой фазе, J. Am. Chem. Soc., 69, № 7, 1741 (1947).
- Р. G. Saundie, K. G. Denbigh, Кинетика абсорбции двуокиси азота водой и водными растворами щелочей, Trans. Farad. Soc., 49, № 1, 39 (1953).
- U. Sogin, Успехи в производстве синтетической азотной кислоты, Revista de chimie, 4, № 4, 4 (1953).
- A. Sontapin, Расчет колонн для производства разбавленной азотной кислоты, Revista de chimie, 7, № 6, 327 (1956).
- L. G. Waule, D. M. Jost, Кинетика реакции между NO , NO_2 и водой в газовой фазе, J. Chem. Phys., 19, № 1, 41 (1951).
- Е. D. Египес, Расчеты и диаграммы для окислов азота, Chem. Eng., 66, № 4, 125 (1959).
- W. A. Dekker и др., Скорость абсорбции двуокиси азота водой, Chem. Eng. Sci., 11, № 1, 61 (1959).
- В. И. Атрощенко, И. В. Сухаревский, Е. И. Кордыш, О вычислении равновесного состава окислов азота над азотной кислотой, Труды Харьковского политехнического института, т. XXVI, вып. 6, 1954, стр. 35.

ГЛАВА IV

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОКИСЛОВ АЗОТА
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОЛЕЙ

1. Целесообразность щелочного поглощения остатков окислов азота после кислотного поглощения

В башенном способе производстве азотной кислоты, связанном с окислением аммиака и поглощением образующихся при этом окислов азота под атмосферным давлением, требуются большие реакционные объемы абсорбционной системы. Зависимость реакционного объема от степени использования окислов азота при башенном способе получения азотной кислоты представлена в табл. 36 (стр. 178) и на рис. 57.

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 под атмосферным давлением, степень абсорбции колеблется между 93—97%, а для систем, работающих при давлении 8 ата, — между 96—99%.

Неполное поглощение окислов азота, естественно, приводит к увеличению расхода аммиака. Затраты на аммиак составляют 75—80% цеховой себестоимости азотной кислоты. Следова-

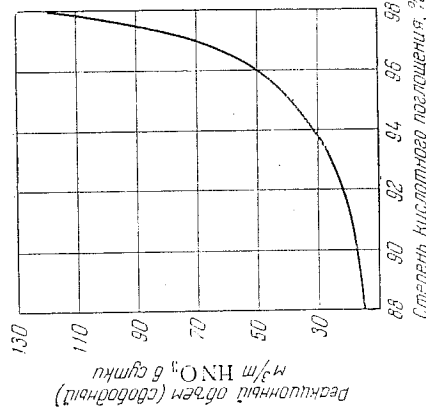


Рис. 57. Удельный реакционный (абсолютный) объем при температуре процесса абсорбции 30—35° и концентрации кислоты 48—50% HNO_3 .

тельно, уменьшение расхода аммиака на 1% снижает себестоимость продукции на 0,75—0,80%.

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 (а именно: трехокись азота, для образования которой требуется значительно меньше времени, чем для образования четырехокиси 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. Другие многочисленными предложениями и глотителях оказались неосуществимыми вследствие того, что применение их не оправдывает производимых расходов. Поэтому почти на всех мощных азотнокислотных установках, работающих по башенному способу под атмосферным давлением, остаточные окислы азота, содержащиеся в нитрозных газах после поглощения их водой с образованием азотной кислоты на 90—92%, улавливаются щелочами. Практически щелочами до-полнительно улавливается 5—7% окислов азота. Примененные 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 и во многих системах, работающих под давлением.

В промышленности поглощение остаточных окислов азота производится большей частью раствором соды, реже — известковым молоком. Применение этих поглотителей обуславливается их дешевой по сравнению с другими щелочами.

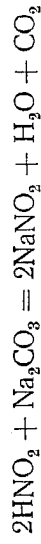
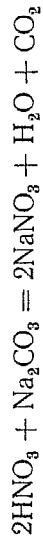
2. Скорость поглощения окислов азота растворами щелочей

Взаимодействие окислов азота с водными растворами щелочей следует рассматривать как процесс, протекающий в несколько стадий:

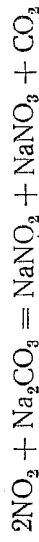
- 1) проникание окислов азота через границу раздела фаз;
- 2) взаимодействие растворенных окислов азота в первую очередь с водой и образование кислот;

3) нейтрализация образовавшихся кислот раствором щелочи.

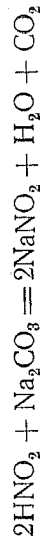
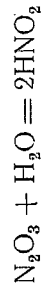
Реакции, протекающие при поглощении окислов азота растворами щелочей, можно представить следующими уравнениями (для абсорбции раствором углекислого натрия):



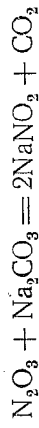
Суммарное уравнение:



Реакции поглощения трехокиси азота:



Суммарное уравнение:



Скорость поглощения окислов азота растворами щелочей определяется реакциями взаимодействия окислов с водой. Реакция нейтрализации кислот, образующихся в результате поглощения, не контролирует скорость суммарной реакции. Сравнение реакций, протекающих в кислой среде (см. стр. 144), 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.

Многочисленные исследования показывают, что при поглощении двуокиси или четырехокиси азота щелочами получаются эквимолекулярные количества азотнокислой и азотистокислой солей.

При поглощении смеси окиси и двуокиси азота, которая ведет себя, как трехокись азота, не всегда удается получить чистую азотистокислую соль. Скорость поглощения нитрозных газов растворами щелочей зависит от состава содержащихся в газах окислов азота. На рис. 58 приведена зависимость степени поглощения окислов азота 20%-ным раствором едкого натра от соотношения окиси и двуокиси азота в газе (при времени поглощения 7 сек.)

Как видно из рисунка, для слабоокисленных газов, в которых NO преобладает над NO₂, поглощение происходит в виде N₂O₃. С увеличением отношения NO₂:NO относительная скорость поглощения газа растет, достигая максимума при NO₂:NO=1, 35. Тем, по мере дальнейшего роста этого отношения, относительная скорость абсорбции снова уменьшается и далее, после полного окисления NO, остается неизменной.

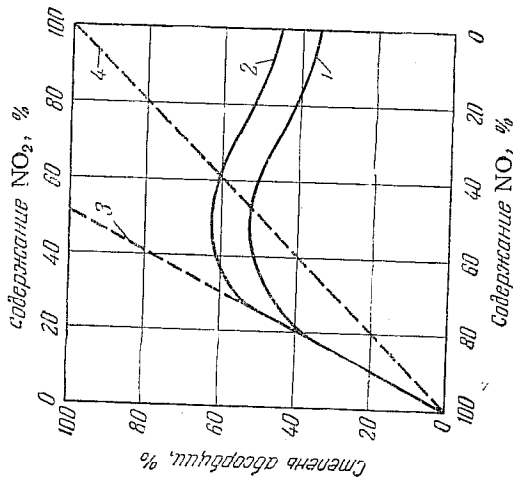


Рис. 58. Степень абсорбции окислов азота раствором щелочи при различном соотношении NO:NO₂.

1—при концентрации окислов азота 1%; 2—при концентрации окислов азота 2%; 3—кривая теоретического поглощения N₂O₃; 4—кривая теоретического поглощения NO₂.

Давлением окислов азота над водными растворами щелочей можно пренебречь, поэтому расчет скорости поглощения окислов азота производится по уравнению:

$$\ln \frac{C_0}{C_1} = kq \frac{Q}{v}, \text{ или } \ln(1-y) = -kq \frac{Q}{v} = -kq\tau \quad (IV, 1)$$

где C₀ и C₁— начальная и конечная концентрации нитрозных газов;

— коэффициент 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;

τ— степень абсорбции;

— время поглощения, сек.

Таблица 39

Степень абсорбции и коэффициенты k скорости абсорбции окислов азота 20%-ным раствором NaOH при различном отношении NO:NO₂ в газе (продолжительность поглощения 7 сек.)

		Отношение NO:NO ₂			
		0	25	50	75
Общая степень абсорбции, %	44,7	18,8	25	50	65
Степень абсорбции с получением NaNO ₂ , %	23,1	81,2	75	50	35
					81,3
					18,7
					50
					10

При 2% NO+NO₂

Общая степень абсорбции, % 44,7 52,8 54,0 61,6 61,2 51,0 40,0 21,0

Степень абсорбции с получением NaNO₂, % 23,1 34,0 58,0 60,7 59,3 50,0 39,5 20,5

ОПЕЧАТКИ

Стр. 190, 1—9 строки снизу

Следует читать:

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;

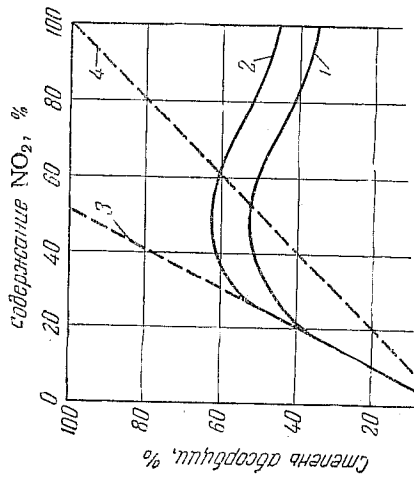
τ — степень абсорбции;

— время поглощения, сек.

Зак. 2763, Агрощенко В. И., Каргин С. П.

Как видно из табл. 40 и 41, коэффициенты скорости абсорбции окислов азота закономерно увеличиваются с повышением их концентрации в газе. При повышении концентрации окислов азота в газе увеличивается движущая сила абсорбции, что, естественно, приводит к возрастанию скорости поглощения их растворами щелочей. Увеличение скорости абсорбции особенно заметно при увеличении концентрации окислов азота до 2—3%.

Как видно из рисунка, для слабоокисленных газов, в которых NO преобладает над NO₂, поглощение происходит в виде N₂O₃. С увеличением отношения NO₂:NO относительная скорость поглощения газа растет, достигая максимума при NO₂:NO = 1, затем, по мере дальнейшего роста этого отношения, относительная скорость поглощения снова уменьшается и далее, после полного окисления NO, остается неизменной.



Коэффициенты абсорбции окислов азота в растворе едкого натра, определенные авторами при различных соотношениях NO₂:NO

Таблица 39

Степень абсорбции и коэффициенты *k* скорости абсорбции окислов азота 20%-ным раствором NaOH при различном отношении NO: NO₂ в газе (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
Общая степень абсорбции, %	44,7	52,8	54,0	61,6	61,6	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
<i>k</i> · 10 ³ общий	0,765	0,97	1,01	1,24	1,23	0,928	0,66	0,303
<i>k</i> · 10 ³ с получением NaNO ₂	0,359	0,538	0,623	1,21	1,16	0,897	0,65	0,299

При 2% NO + NO₂

При 1% NO + NO₂

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
<i>k</i> · 10 ³ общий	0,517	0,682	0,757	1,01	0,970	0,823	0,644	0,303
<i>k</i> · 10 ³ с получением NaNO ₂	0,245	0,442	0,554	0,993	0,964	0,818	0,64	0,299

В табл. 40 и 41 приводятся найденные авторами числовые значения коэффициентов скорости абсорбции окислов азота растворами щелочи. В опытах определялось общее и частное поглощение (в виде NO+NO₂ или только NO₂), поэтому наряду с коэффициентами общей абсорбции приводятся коэффициенты частной абсорбции (при поглощении двуокиси азота в виде чистого NO₂ и при поглощении смеси окиси и двуокиси азота в виде N₂O₃). Все коэффициенты рассчитаны на элементарный азот.

Как видно из табл. 40 и 41, коэффициенты скорости абсорбции окислов азота закономерно увеличиваются с повышением их концентрации в газе. При повышении концентрации окислов азота в газе увеличивается движущая сила абсорбции, что, естественно, приводит к возрастанию скорости поглощения их растворами щелочей. Увеличение скорости абсорбции особенно заметно при увеличении концентрации окислов азота до 2—3%

- q* — поверхность 1 м³ насадки, смоченной жидкостью;
- Q* — свободный объем башни в части, заполненной насадкой, м³;
- v* — объемная скорость проходящих газов, м³/сек;
- τ* — степень абсорбции;
- t* — время поглощения, сек.

Таблица 40

Коэффициенты k скорости абсорбции окислов азота 20%-ным раствором NaOH

(при 25° и различном времени поглощения τ)

Начальная концентрация окислов азота % объема.	При $\tau=7$ сек.		При $\tau=14$ сек.		При $\tau=28$ сек.	
	общая степень абсорбции %	$k \cdot 10^3$ общий	общая степень абсорбции %	$k \cdot 10^3$ общий	общая степень абсорбции %	$k \cdot 10^3$ общий

При поглощении NO_2

0,5	24,0	0,356	0,215	0,205	35,4	0,143	0,135
1	33,0	0,520	0,320	0,307	45,8	0,198	0,189
2	45,8	0,795	0,438	0,417	53,2	0,246	0,238
5	53,1	0,980	0,533	0,506	58,2	0,283	0,266
10	56,5	1,080	0,587	0,535	62,5	0,318	0,298

При поглощении эквимолекулярной смеси $NO+NO_2$

0,5	46,0	0,800	0,438	0,425	52,0	0,238	0,232
1	54,0	1,01	0,570	0,558	62,0	0,314	0,306
2	61,5	1,23	0,681	0,665	68,7	0,374	0,365
5	65,5	1,42	0,808	0,760	75,0	0,450	0,437
10	68,0	1,48	0,850	0,808	77,0	0,477	0,450

Таблица 41

Общие коэффициенты k скорости абсорбции окислов азота различными поглотителями

(при 25° и различном времени поглощения τ)

Начальная концентрация окислов азота % объема.	Поглотительный раствор	Общий коэффициент абсорбции $k \cdot 10^3$			
		при абсорбции NO_2	при абсорбции эквимолекулярной смеси $NO+NO_2$	при абсорбции NO_2	при абсорбции эквимолекулярной смеси $NO+NO_2$
0,5	18% Na_2CO_3	При $\tau=7$ сек.			
		0,338	0,664	0,139	0,219
		0,518	0,928	0,182	0,299
0,5	2% Na_2CO_3 15% $NaNO_2$ 3% $NaNO_3$	При $\tau=7$ сек.			
		0,36	0,598	0,135	0,202
		0,677	0,80	0,189	0,282
0,5	10% Na_2CO_3 9% $NaNO_2$ 1% $NaNO_3$	При $\tau=7$ сек.			
		0,348	0,664	0,135	0,219
		0,538	0,920	0,189	0,310

2. СКОРОСТЬ ПОГЛОЩЕНИЯ ОКИСЛОВ АЗОТА РАСТВОРАМИ ЩЕЛОЧЕЙ 193

С дальнейшим повышением концентрации окислов азота скорость абсорбции, хотя и увеличивается, но относительно меньше, чем при низкой концентрации их. Во всех случаях коэффициенты скорости абсорбции эквимолекулярной смеси окиси и двуокиси азота ($NO+NO_2$) намного больше коэффициентов скорости абсорбции двуокиси азота такой же концентрации (считая на элементарный азот). С повышением содержания окислов азота различие между коэффициентами уменьшается. Так, для газа, содержащего 1% $NO+NO_2$, коэффициенты скорости абсорбции будут почти в 2 раза больше, чем для газа, содержащего 1% NO_2 ; при концентрации 10% $NO+NO_2$ они будут больше лишь в 1,5—1,3 раза.

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 двуокиси азота поглощается быстрее трехокиси.

Для сравнения ниже приводятся коэффициенты скорости абсорбции окислов азота водой при 25° и времени поглощения 28 сек.:

$k \cdot 10^3$	$k \cdot 10^3$
1% NO_2 0,206	1% $NO+NO_2$. . 0,117
2% NO_2 0,240	2% $NO+NO_2$. . 0,166

Зависимость коэффициентов скорости абсорбции окислов азота от концентрации растворов едкого натра приведена на рис. 59.

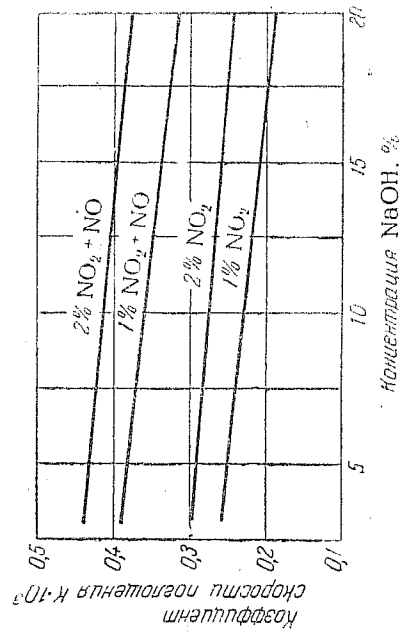


Рис. 59. Изменение коэффициента скорости абсорбции окислов азота в зависимости от концентрации растворов едкого натра при 25°.

Следует отметить, что в заводских условиях получение щелоков 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 щелоков высокой концентрации.

Скорость абсорбции окислов азота раствором углекислого натрия несколько меньше, чем раствором едкого натра, так как выделяющийся из соды углекислый газ замедляет поглощение двуокиси и, в особенности, трехокси азота.

Скорость абсорбции окислов азота растворами щелочей увеличивается с повышением давления газа. В табл. 42 приводятся данные С. С. Перельмана и Л. М. Канторович по абсорбции окислов азота раствором углекислого натрия при атмосферном и повышенном давлении.

Таблица 42

Абсорбция NO₂ раствором Na₂CO₃ в зависимости от концентрации газа при разном давлении

Время абсорбции сек.	Начальная концентрация газа, % объема.	Степень абсорбции %	Начальная концентрация газа, % объема.	При давлении 6 ата	
				При давлении 1 ата	При давлении 3 ата
9	0,31	54	0,27	80	
9	0,84	74	0,68	83	
18	0,33	64	0,28	80	
18	0,94	78	0,57	93	
28	0,93	86	—	—	

Коэффициент k скорости абсорбции окислов азота (0,35% NO₂ или NO+NO₂) раствором соды концентрацией 110 г/л при повышении давления от атмосферного до 4 ата изменяется так:

Концентрация окислов азота	k при 1 ата		k при 3 ата		k при 4 ата	
	0,35% NO ₂	0,0003	0,00044	0,0005	0,0005	0,0005
0,35% NO+NO ₂	0,00038	0,0005	0,0005	0,0005		

Так же хорошо поглощаются окислы азота известковым молоком, но при этом труднее получить щелока высокой концентрации. Из табл. 43 видно, что известковое молоко (50—70 г/л CaO) поглощает NO₂ и NO+NO₂ почти с одинаковой скоростью.

Таблица 43

Скорость абсорбции нитрозных газов известковым молоком (50—70 г/л CaO)

Время абсорбции сек.	Начальная концентрация газа %	Степень абсорбции %	Начальная концентрация газа %	При абсорбции NO+NO ₂	
				При абсорбции NO ₂	При абсорбции NO+NO ₂
9	0,46	80	0,47	78	
18	0,52	89	0,51	88	
28	0,60	94,5	0,65	92	

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 разной линейной скорости газа w :

w , м/сек	0,1625	0,2438	0,650
$k \cdot 10^3$, м ⁻² ·сек ⁻¹	0,795	1,182	2,775

При линейной скорости газа 0,325 м/сек и времени пребывания газа в насадочной башне 11,1 сек. зависимость степени абсорбции α окислов азота известковым молоком, содержащим 6 г/л CaO, от накопления в циркулирующем растворе нитрита и нитрата кальция выражается следующим уравнением:

$$\alpha = 100 - 0,1042C \quad (VI, 2)$$

где C — суммарное содержание нитрита и нитрата кальция в растворе, %.

Судя по стоимости щелочей, более выгодно применять известковое молоко, но трудности переработки щелоков малой концентрации раньше заставляли применять углекислый натрий — более дорогой поглотитель, чем известь. В настоящее время эти трудности преодолены и известковое молоко успешно применяется как абсорбент на одном из заводов.

При поглощении окислов азота известковым молоком получают щелока, содержащие до 200—290 г/л Ca(NO₂)₂ и 50—110 г/л Ca(NO₃)₂. Большая часть механических примесей, присутствующих в известковом молоке, уносится щелоками (75%), но около 12% остается в щелочных башнях и отлагается на стенках и насадке.

Х. Пурцеладзе с сотрудниками разработал способ поглощения окислов азота из выхлопных нитрозных газов при помощи гидроокиси двухвалентного марганца. Было установлено, что нитрит марганца способен разлагаться или окисляться до

нитрата марганца, что вполне возможно при проведении процесса в кислой среде. Данный способ отличается тем, что богатый поглотитель регенерируют аммиаком, в результате получается раствор нитрата аммония концентрацией до 20—30%.

Коэффициент $k \cdot 10^3$ абсорбции нитрозных газов, содержащих 0,4% $\text{NO} + \text{NO}_2$, составляет $0,309 \text{ м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ при линейной скорости газа $0,066 \text{ м/сек}$ ($\tau = 18,18 \text{ сек.}$) и $0,534 \text{ м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ при линейной скорости газа $0,099 \text{ м/сек}$ ($\tau = 10,1 \text{ сек.}$). Результаты опытов поглощения окислов азота в колоннах разных типов представлены в табл. 44 (по данным С. С. Перельмана с сотр.).

Таблица 44

Скорость абсорбции NO_2 раствором Na_2CO_3
(плотность раствора $1,14 \text{ г/см}^3$, концентрация окислов азота в газе $0,32-0,27\%$ объема, давление 6 атм)

Время пребывания газа в колонне сек.	Колонна барботажного типа		степень абсорбции, %
	4 тарелки	7 тарелок	
18	48	—	80
28	54	71	90

Примечание. Скорость газа в протеее коллалка барботажной колонны 1,15—0,5 м/сек.

Обширные исследования кинетики поглощения окислов азота растворами соды в барботажных аппаратах, работавших по иленному режиму, проведены М. Е. Позиним, Б. А. Копыловым и Г. Б. Бельченко, которые установили, что в этих условиях поглощение окислов азота растворами соды происходит в несколько раз интенсивнее, чем в башнях с насадкой. Коэффициент абсорбции окислов ($0,5\% \text{ NO} + 0,5\% \text{ NO}_2$) 10%-ным раствором соды при увеличении линейной скорости газа от 0,5 до $2,5 \text{ м/сек}$ возрастает с 800 до $1800 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{час}$. При этом влияние основных физико-химических факторов (концентрация газа, степень его окисления, температура, накопление в растворе нитрит-нитратных солей) такое же, как при поглощении окислов азота в насадочных башнях. При скорости газа $0,75 \text{ м/сек}$ и интенсивности потока жидкости $3 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$ для 80%-ного поглощения окислов ($0,5\% \text{ NO} + 0,5\% \text{ NO}_2$) требуется 8 тарелок, для 90%-ной абсорбции в тех же условиях необходимо 14 тарелок.

И. Н. Кузьминых, А. И. Родионов и Ю. С. Мищенко изучали процесс поглощения окислов азота содовым раствором в абсорбционных колоннах с провальными тарелками. В процессе поглощения окислов азота ($0,18\% \text{ NO} + 0,18\% \text{ NO}_2$) 10%-ным раствором соды при $18-20^\circ$ и линейной скорости газа $0,5 \text{ м/сек}$ в тарельчатой колонне (диаметр отверстий на тарелках 4 мм, шаг 7 мм) получены следующие показания:

	Число тарелок в абсорбере				
	1	4	7	11	15
Общая степень абсорбции, %	41,4	57,6	60,9	67,3	77,8
Относительная производительность абсорбера одной тарелки (средняя)	1	2,2	2,6	3,6	5,3
	1	0,55	0,37	0,33	0,35

Было установлено, что свежий раствор, еще не соприкасавшийся с окислами азота, обладает наибольшей поглотительной способностью.

М. Л. Варламов и Я. И. Старосельский определили эффективность поглощения окислов азота низкой концентрации раствором соды в газлифтном аппарате. При абсорбции окислов азота, содержащих $0,22\% \text{ NO}$ и $0,90\% \text{ NO}_2$, при 25° и концентрации соды в поглотительном растворе $50,5 \text{ г/л}$ коэффициент абсорбции $k_{\text{обн.}}$ изменялся от 6000 до $17000 \text{ кг/м}^3 \cdot \text{час} \cdot \text{атм}$ при изменении объемной скорости газа от 4,5 до $2,8 \text{ л/мин}$.

Как показали результаты практического применения абсорбции окислов азота аммиачной водой на одном из заводов, максимальная степень использования окислов азота едва достигает 80% при сравнительно небольшой потере их с уходящими нитроными газами. Низкая степень использования окислов в этом случае связана с разложением азотистокислого аммония, образующегося в процессе поглощения окислов азота.

Во всех случаях абсорбции нитрозных газов низкой концентрации соотношение скоростей поглощения NO_2 и $\text{NO} + \text{NO}_2$ в разных методах изменяется незначительно. Чистые NO и NO_2 ведут себя несколько иначе.

Скорость поглощения и даже соотношение скоростей абсорбции каждого газа резко меняются в зависимости от состояния газовой и жидкой фаз. При соприкосновении неподвижного газа с неподвижным зеркалом раствора щелочи скорость абсорбции NO_2 больше, чем для $\text{NO} + \text{NO}_2$. При большой скорости газа и жидкости в барботажном процессе поглощения скорости абсорбции NO_2 и $\text{NO} + \text{NO}_2$ мало отличаются.

С практической точки зрения основной задачей является поглощение окислов азота низкой концентрации (от 0,3 до 1%). В этом случае для дополнительного улавливания щелочами 5% окислов азота под атмосферным давлением, т. е. чтобы довести степень общего поглощения с 94 до 99%, требуется 14—22 м³ реакционного объема на 1 т аммиака, окисляемого в сутки. При увеличении доли щелочного поглощения за счет сокращения доли кислотного поглощения возможна переработка окислов азота большей концентрации, чем 1%.

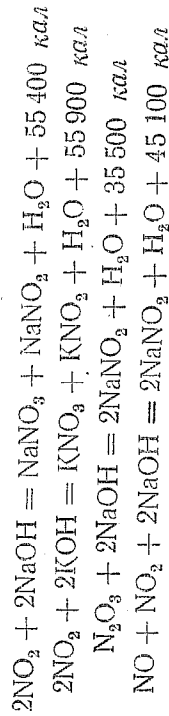
Необходимо рассмотреть также влияние температуры на скорость поглощения окислов азота растворами щелочей.

Теплота реакции взаимодействия окислов азота с растворами щелочей складывается из теплот образования окислов азота, азотной и азотистой кислот и теплоты нейтрализации этих кислот щелочью.

Ниже приводятся теплоты нейтрализации азотной и азотистой кислот щелочами:

	<i>ккал</i>
NaOH · 100H ₂ O + HNO ₃ · 100H ₂ O	13840
KOH · 100H ₂ O + HNO ₃ · 100H ₂ O	14090
NaOHaq (или KOHaq) + HNO ₂ aq	11100
NH ₄ OH + HNO ₂	9100

Зная теплоту нейтрализации и тепло образования кислот, можно рассчитать общий тепловой эффект реакции образования солей в растворе:



Расчеты показывают, что при плотности орошения раствором едкого натра, равной 5 м³/час на 1 м² сечения башни, повышение температуры газа и жидкости при поглощении газа, содержащего 1% NO₂, составит 8,4°, а при содержании в газе 1% NO + NO₂ температура повысится на 6,5°. С повышением концентрации окислов азота температура циркулирующего раствора и газа соответственно повышается.

Вследствие выделения тепла окисления окиси азота и тепла разбавления раствора температура может сильно возрастать.

Согласно исследованиям А. Г. Животовского, скорость поглощения окислов азота почти не изменяется с повышением температуры раствора едкого натра от 17 до 65°. Известно так-

же, что при получении азотистокислого натрия из окислов азота поглощением их непосредственно после контактных аппаратов при температуре газа до 70° скорость абсорбции трехоксида азота довольно велика. Однако учитывая, что для наиболее медленно протекающей реакции окисления окиси азота повышение температуры нежелательно, при одновременном окислении и поглощении окислов азота необходимо отводить реакционное тепло охлаждением циркулирующих щелоков. Если количество поглощенных окислов азота незначительно (как наблюдается в настоящее время в заводской практике), охлаждение циркулирующих щелоков в щелочных башнях не производится.

3. Соотношение скоростей окисления окиси азота и абсорбции окислов азота растворами щелочей

В современных 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 NO₂ 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. Приведенные в табл. 45 и 46 данные позволяют сравнить скорость реакции окисления NO со скоростью абсорбции образовавшихся окислов азота растворами щелочей.

Таблица 45

Время окисления NO различной концентрации

Состав газа	Время окисления, сек. при степени окисления NO			
	25%	40%	50%	75%
0,5% NO + 2,75% O ₂	103	206	318	970
1% NO + 3% O ₂	48	97	149	457
				6300
				3100

* В некоторых условиях (температура и давление) и при соответствующем конструктивном оформлении аппарата процесс окисления окиси азота может происходить и в жидкой фазе.

Таблица 46
Время поглощения окислов азота щелочным раствором
(подсчитано по коэффициентам, приведенным в табл. 41 для раствора Na_2CO_3)

Состав газа	Время поглощения, сек. при степени поглощения				
	25%	40%	50%	75%	95%
0,5% NO_2	19,5	34,2	46,7	93	202
0,5% $\text{NO} + \text{NO}_2$	11,9	21,0	28,7	57,5	124
1% NO_2	13,7	24,5	33	65	144
1% $\text{NO} + \text{NO}_2$	8,4	15	20,2	41	87

Из этих таблиц видно, что скорость окисления NO в несколько раз меньше скорости поглощения окислов азота такой же концентрации. Это различие тем больше, чем меньше концентрация NO в газе. При одновременном протекании реакции окисления NO и абсорбции окислов азота скорость реакции окисления уменьшается еще быстрее, так как вместе с образовавшейся в процессе окисления двуокисью азота 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.

При окислении NO с одновременным поглощением образующейся двуокиси азота вместе с равным количеством NO (в виде $\text{NO} + \text{NO}_2$) изменение концентраций NO в уравнениях
$$\frac{dx}{dt} = k_c(a-x)^2(b-x) \quad \text{и} \quad \frac{dx}{dt} = k_c(a-x)^2b \quad (\text{IV}, 3)$$
 пропорционально не $(a-x)$, а $(a-2x)$.

В этом случае скорость реакции окисления NO при малой концентрации ее и большом избытке кислорода (когда его концентрацию можно считать постоянной) выражается, по данным авторов, следующим уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-2x)^2b \quad (\text{IV}, 4)$$

После интегрирования и замены $\frac{x}{a} = \alpha$ (где α — степень окисления NO) получим уравнение для расчета времени окисления NO при одновременной абсорбции образующихся окислов азота:

$$\tau = \frac{a}{kab(1-2\alpha)} \quad (\text{IV}, 5)$$

В аналогичных условиях, но без поглощения образующихся окислов азота, время окисления NO определяется, как обычно, уравнением

$$\tau = \frac{a}{kab(1-\alpha)} \quad (\text{IV}, 6)$$

Рассчитанное по этому методу время окисления NO приведено в табл. 47.

Таблица 47

Состав газа	Время окисления окиси азота при 25°				
	Время окисления, сек. при степени окисления				
	10%	20%	30%	40%	49%
0,5% $\text{NO} + 2,75\% \text{O}_2$	34,5	77,4	132	206	298
1% $\text{NO} + 3\% \text{O}_2$	15,8	35,5	60,8	94,5	137
	При самостоятельной реакции окисления NO				
	При одновременном окислении NO и поглощении $\text{NO} + \text{NO}_2$				
0,5% $\text{NO} + 2,75\% \text{O}_2$	38,8	103	233	620	1360
1% $\text{NO} + 3\% \text{O}_2$	17,8	47,3	106	284	638
					7600
					3480

Анализируя приведенные в таблице данные, можно заключить, что скорость окисления NO при самостоятельном протекании этой реакции больше, чем при сопутствующем этому процессу поглощению 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:

$$\frac{1-\alpha}{1-2\alpha} = \frac{1-0,49}{1-2 \cdot 0,49} = 25,5$$

Необходимо также стремиться к образованию в щелоках возможно большего количества азотистоокислой, а не азотнокислой соли. Если даже направлять на поглощение окислы азота в виде 100%-ной NO_2 , то можно получить только 50% азотнокислой соли и 50% азотистоокислой. Между тем время, необходимое для окисления NO в NO_2 , исчислялось бы в этом слу-

чае часами, кроме того, скорость поглощения NO_2 значительно меньше скорости поглощения эквимолекулярной смеси $\text{NO} + \text{NO}_2$. Поэтому по технологическим соображениям выгоднее абсорбировать окислы азота в виде N_2O_3 , которая быстрее абсорбируется 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 5 до 20% 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. Частично это происходит вследствие того, что азотные газы уносятся в щелочные башни брызги и пары азотной кислоты, а также вследствие процесса инверсии азотистокислых солей в башнях (стр. 206).

При одновременном окислении NO и поглощении образующихся окислов азота необходимо для увеличения скорости процесса вести его в таких условиях, которые способствуют ускорению реакции окисления NO , а именно: при низкой температуре, большом свободном объеме в башне и большой доле щелочного поглощения в общем процессе абсорбции нитрозных газов. Вместе с тем самым правильным решением вопроса интенсификации щелочного поглощения окислов азота малой концентрации является проведение процесса в две отдельные последовательные стадии: окисление и поглощение.

Для раздельного проведения этих процессов следует перед щелочными поглотительными башнями установить 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 50%. Избыток NO_2 должен соответствовать количеству NO , полученной при разложении HNO_2 в газовой фазе.

4. Насадка щелочных башен и плотность орошения

В случае одновременного протекания реакции окисления окисла азота и поглощения 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 окисла 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).

Выбор материала насадки имеет большое значение при абсорбции окислов известковым молоком, которое замедляет насадочные кольца, оседает на насадке и часто забивает щелочные башни. Для устранения этих нежелательных явлений можно применять глазированные кольца. Иногда используют хордовую насадку*, что позволяет почти полностью устранить забивку башен известью.

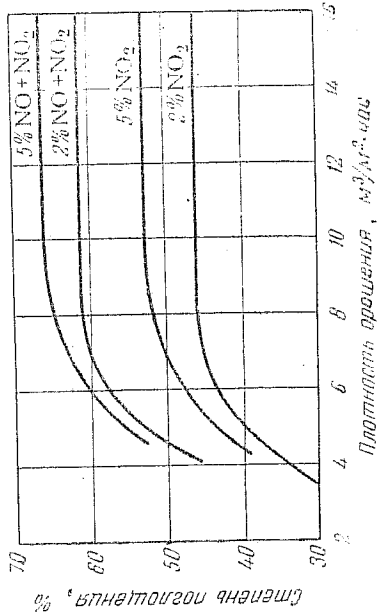


Рис. 60. Зависимость степени поглощения окислов азота растворами щелочи от плотности орошения.

При определении количества орошения нужно исходить из необходимости полного смачивания всей поверхности насадки. Не зная точно ни скорости течения жидкости по поверхности, ни толщины стекающего слоя жидкости, можно определить количество орошения практически, путем постепенного увеличения плотности орошения до тех пор, пока степень поглощения окислов азота не перестанет повышаться. Такая плотность орошения, естественно, соответствует полному смачиванию насадки. Эта плотность орошения для колец размером $50 \times 50 \times 5$ мм равна $8-10$ м³/м²·час на 1 м² площади сечения башни.

Зависимость степени поглощения от плотности орошения и состава газов показана на диаграмме рис. 60.

В щелочных башнях количество орошения играет значительную роль, чем в других абсорбционных аппаратах, поскольку в таких башнях возможно слабое орошение некоторых участков насадки, где могут происходить нейтрализация щелочи

* Хордовая насадка представляет собой деревянные решетки, состоящие из отдельных сегментов. В собранном виде решетки заполняют все сечение башни.

и инверсия растворов азотгистокислых солей. Для устранения возможности инверсии, которая связана с переходом NO_2 в NO , необходимо повышать плотность орошения.

А. Г. Животовский предложил вместо абсорберов для поглощения окислов азота водой и растворами щелочей применять механические скрубберные камеры с вращающимися разбрыз-

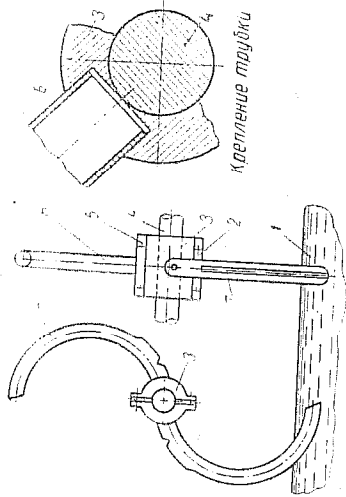


Рис. 61. Разбрызгиватели жидкости в камерах А. Г. Животовского:
1—жидкость; 2—прижим муфты; 3—муфта; 4—вал;
5—болт; 6—трубка; 7—прорезь.

гивателями. Разбрызгиватели представляют собой полые согнутые полукругами трубки, закрепленные на вращающемся валу (рис. 61). При вращении вала трубка одним концом погружается в жидкость и заполняется ею, далее во время выхода трубки из жидкости последняя под действием центробежной силы выбрасывается из прорези трубки в виде мелких капель. Образующаяся капельная жидкостная завеса имеет форму полудиска сравнительно большого диаметра и малой ширины. С увеличением скорости трубок размеры капель уменьшаются, а размеры капельной завесы увеличиваются. В камере можно устанавливать несколько валов. Для отвода тепла реакции потолок и стенки камеры охлаждаются орошающей водой. Автор этого предложения рекомендует камеры высотой 3 м следующих размеров (в м):

Расстояние между боковыми стенками камер и валом	1
Расстояние между валами (по длине камер)	3
Расстояние между разбрызгивателями	7
Расстояние между концами трубок	0,5

Коэффициенты скорости абсорбции в таких камерах приведены в табл. 48.

Коэффициенты скорости абсорбции окислов азота в скрубберных камерах (по данным А. Г. Животовского)

Абсорбент	Концентрация абсорбента %	Диаметр капель			
		2,8 мм		3,52 мм	
		коэффициенты скорости абсорбции			
		$\frac{K \cdot \text{NO}_2}{\text{м}^2 \cdot \text{час}}$	$\frac{K \cdot \text{NO}_2}{\text{м}^3}$	$\frac{K \cdot \text{NO}_2}{\text{м}^2 \cdot \text{час}}$	$\frac{K \cdot \text{NO}_2}{\text{м}^3}$
Концентрация окислов 5,4% NO_2 +6% NO					
Азотная кислота	5	0,1128	0,055	0,1271	0,0513
	10	0,1020	0,0492	0,1129	0,0456
	20	0,080	0,0389	0,0936	0,0378
	40	0,0555	0,0268	0,0676	0,0273
50	0,0463	0,0224	0,0610	0,0247	
Концентрация окислов 1,65% NO_2 +1,35% NO					
Едкий натр	5	0,1295	0,064	0,1598	0,0645
	10	0,1113	0,055	0,1362	0,055
	15	0,1035	0,0512	0,1255	0,0507
	20	0,1012	0,049	0,1237	0,050

5. Влияние линейной скорости газа и давления на скорость абсорбции окислов азота

Абсорбция окислов азота растворами щелочей, сопровождаемая химической реакцией между поглощаемым газом и абсорбентом, является сложным процессом. В соответствии с теорией массопередачи большое значение для ускорения процесса абсорбции имеет создание турбулентного режима, достигаемое повышением линейной скорости газа и жидкости, увеличением поверхности соприкосновения газа и поглотителя и уменьшением толщины пограничного слоя на границе раздела фаз.

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 окис-

ления NO и абсорбции окислов азота являются важными элементами интенсификации процесса щелочного улавливания окислов азота.

При одновременном окислении NO и абсорбции окислов азота линейная скорость газа практически утрачивает свое значение, поскольку контролирующим фактором в этом случае является скорость окисления окиси азота и главную роль по-прежнему будет играть время пребывания газа в поглотительной башне.

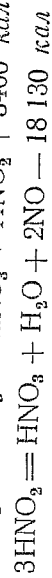
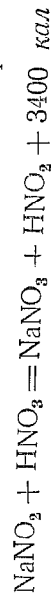
По данным С. С. Перельмана и Л. М. Канторович, с повышением давления степень абсорбции повышается. Наибольшее ее увеличение наблюдается при повышении давления до 3 атм. Под давлением 6 атм процесс контролируется не скоростью окисления, а скоростью абсорбции.

На некоторых заводах нитрозные газы после кислотного поглощения в колоннах под давлением 5 атм подвергаются щелочной абсорбции в двух последовательно соединенных насадочных башнях с поверхностным орошением известковым молоком. При этом улавливается до 6% общего количества окислов азота, поступивших из контактного отделения на абсорбцию.

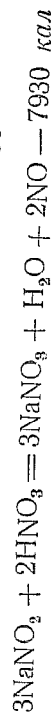
Следует, однако, указать, что щелочная абсорбция окислов азота имеет большое значение главным образом для установок, работающих при атмосферном давлении.

6. Инверсия растворов азотистокислых солей

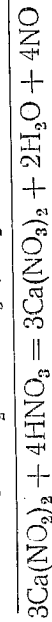
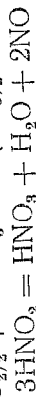
При современном технологическом процессе поглощения окислов азота растворами щелочей всегда получается смесь азотистокислой и азотнокислой солей (так называемые нитрит-нитратные щелока). В результате упаривания полученных щелоков образуется смесь, содержащая 10—30% азотнокислых и 90—70% азотистокислых солей. Разделение смеси на нитрит и нитрат методом фракционной кристаллизации экономически не выгодно вследствие необходимости проведения двух-трехкратной перекристаллизации. Поэтому в технике азотистокислые соли переводят в азотнокислые окислением нитрит-нитратного раствора азотной кислотой. Этот процесс называется инверсией. При этом протекают следующие реакции:



Суммарная реакция может быть выражена уравнением

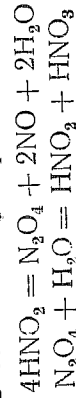


При инверсии растворов азотистокислого кальция протекают аналогичные реакции:



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. Даже после нейтрализации раствора и прекращения распада азотистой кислоты выделение растворенной окиси азота продолжается еще в течение 1 часа. Присутствие NO в растворе, как следует из уравнений (III, 1) и (III, 2), приведенных на стр. 141, ведет к задержке распада азотистой кислоты и, следовательно, к уменьшению скорости реакции.

В присутствии недиссоциированной азотистой кислоты при данном парциальном давлении NO скорость разложения азотистой кислоты в соответствии с реакциями



будет определяться уравнением

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \frac{(a-x)^4}{p_{\text{NO}}^2}$$

$$k_1 \tau = \frac{p_{\text{NO}}^2}{2} \left(\frac{1}{(a-x)^3} - \frac{1}{a^3} \right) \quad (\text{IV, 7})$$

где x — количество выделившейся окиси азота за время τ ;

τ — время, мин.;

k_1 — константа скорости прямой реакции, находящаяся по уравнению (III, 3);

a — начальная концентрация азотистой кислоты, моль/л.;

p_{NO} — парциальное давление окиси азота в газе, атм.

Количество разложившейся азотистой кислоты соответствует $3/2$ выделившейся окиси азота.

Скорость разложения азотистой кислоты сильно увеличивается с повышением температуры, а также с понижением парциального давления NO и при интенсивном пропускании газа через раствор.

Влияние температуры на скорость инверсии азотистокислого кадия очень значительно, хотя и меньше, чем это соответствует разложению азотистой кислоты (табл. 49).

Таблица 49

Изменение концентрации KNO_3 при инверсии в зависимости от времени реакции и температуры ($KNO_2 : KNO_3 = 1 : 5$; скорость продуваемого воздуха 2 л/мин)

Время мин.	Температура, °С			
	50	60	70	80
Концентрация KNO_2 , %				
2	8,65	4,45	2,65	1,45
5	4,0	2,1	1,1	0,6
10	2,1	1,1	0,55	0,30
20	1,1	0,55	0,25	0,125
30	0,7	0,35	0,15	0,085

При увеличении скорости продуваемого воздуха скорость инверсии возрастает.

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° авторы определили, исходя из уравнения первого порядка, следующие константы скорости инверсии:

Избыток азотной кислоты, % . . . 0 15 25 40
 Константа скорости инверсии . . . 0,042 0,101 0,140 0,231

При больших масштабах производства нитратных удобрений введение избытка азотной кислоты с последующей (после инверсии) нейтрализацией ее является целесообразным.

При ведении процесса инверсии в аппаратах периодического действия с продувкой воздухом при кислотности раствора 0,5—0,6% и 18° продолжительность операции достигает 20—22 час. За это время содержание азотистокислой соли снижается до 0,3—0,5 г/л.

При 55° продолжительность операции инвертирования того же раствора снижалась до 7 час., при 70—90° в крупных инверторах операцию заканчивают за 2—4 часа.

И. Р. Кричевский и Л. М. Канторович предложили проводить инверсию в насадочной башне непрерывного действия. На основе этого предложения были разработаны установки непрерывного действия, в которых в настоящее время производят инверсию нитрита натрия и нитрита кальция. Схема одной из таких установок показана на рис. 62.

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° в инвертор вводится острый пар. Процесс ведут при избытке азотной кислоты.

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 для производства концентрированной азотной кислоты.

Газы из отдувочной колонны направляются в систему кислотной абсорбции. Избыток кислоты в инвертированных щелоках нейтрализуется далее содой.

С. С. Перельман рекомендует проводить инверсию азотистокислого натрия под давлением. По его данным, с повышением давления увеличивается скорость инверсии и одновременно уменьшается расход азотной кислоты.

А. Г. Животовский предложил применять кислород в процессе инверсии нитритов при атмосферном и при повышенном давлении. В этом процессе имеет значение не столько для ускорения инверсии, сколько для получения концентрированных окислов азота.

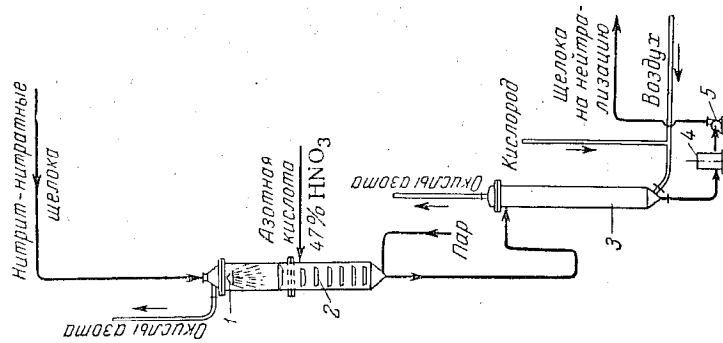
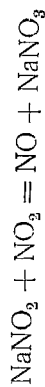


Рис. 62. Схема установки для непрерывной инверсии нитрит-нитратных щелоков.

1—разбрызгивающее устройство; 2—инверсионная колонна; 3—отдувочная колонна; 4—щелочная камера; 5—насос.

Кроме азотной кислоты, для инверсии азотистокислых солей применяют окислы азота. Все исследования указывают на то, что при этом процесс инверсии азотистокислых солей протекает только в кислой среде.

Процесс инверсии можно выразить следующим суммарным уравнением:



Однако в действительности он связан с образованием в инвертируемом растворе азотной кислоты, которая затем взаимодействует с азотистокислыми солями по обычной схеме.

Одновременно с инверсией азотистокислых солей азотной кислотой протекает реакция окисления окиси азота в NO_2 . Двухвалентный азот взаимодействует с водой, образуя азотную и азотистую кислоты.

Суммарный процесс инверсии азотистокислых солей окислами азота, в отличие от инверсии кислотой, экзотермичен. Если учесть отрицательное влияние повышенной температуры на скорость реакции окисления окиси азота и поглощения двухвалентного азота, то оптимальная температура инверсии нитритов окислами азота будет ниже, чем при инверсии их азотной кислотой.

По данным А. Г. Животовского, оптимальная температура процесса находится между 20 и 40°.

О скорости инверсии растворов азотистокислых солей окислами азота можно судить по данным Е. Г. Седашевой:

Время инверсии, сек.	5	10	25
Степень использования двуокиси азота, %:			
при концентрации NO_2 5%	15,44	24,26	40,0
при концентрации NO_2 9%	24,23	48,8	72,33

Эти данные показывают зависимость степени использования окислов азота при инверсии растворов, содержащих 250 г/л NaNO_2 и 50 г/л NaNO_3 , от времени инверсии (при 20° и удельной поверхности насадки 110 м² на 1 м³ объема).

Опытами А. Г. Животовского установлено, что инверсия нитрита натрия окислами азота концентрацией 9,7% протекает с постоянной кислотностью, составляющей около 0,3 моля/л, причем скорость инверсии все время примерно одинакова. Только в конце процесса кислотность увеличивается и уменьшается скорость инверсии.

Полученные после инверсии щелока обычно направляют на уларивание и кристаллизацию.

Образующиеся кристаллы содержат до 99—99,5% азотной кислоты соли.

7. Комбинирование производств азотной кислоты и нитратных удобрений

Производство азотнокислых солей при получении азотной кислоты может быть увеличено путем увеличения доли щелочного поглощения окислов азота за счет уменьшения доли кислотного поглощения.

Анализируя данные о скорости образования азотной кислоты, скорости абсорбции окислов азота растворами щелочей и инверсии растворов азотистокислых и азотнокислых солей 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.

Время протекания реакции при получении азотной кислоты и нитрата натрия из окислов азота, полученных окислением I т аммиака, найденное нами расчетным путем, приведено в табл. 50.

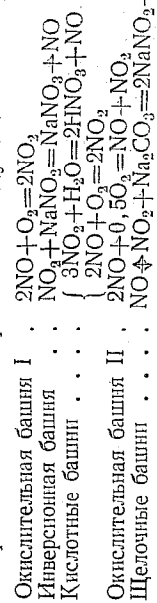
Таблица 50

Время протекания реакций при получении HNO_3 и нитратов в различных соотношениях

(концентрация аммиака 9,5%, температура 25°, степень абсорбции 95%)

	Количество HNO_3 , %					Время, сек.				
	95	90	80	70	60	40	20	95	85	75
Количество NaNO_2 , %	0	5	15	25	35	45	55	65	75	85
Аппараты										
Окислительная башня I	0	13	17	22	30	63	170	0		
Инверсионная башня	0	5	11	17	23	42	65	0		
Кислотные башни	905	463	186	85	42	16	5	0		
Окислительная башня II	0	75	83	77	32	42	33	0		
Щелочные башни	0	22	37	43	48	55	59	62		
Всего	905	578	334	224	205	218	332	917		
Реакционный объем аппаратов, м ³	171	109	63	46	39	41	63	173		

Последовательность операций и протекающие в отдельных аппаратах реакции были приняты следующими:



Необходимый реакционный объем (в м³ на 1 т аммиака, окисляемого в сутки) вычислен по уравнению

$$V = 0,145 \cdot 1,3\tau \quad (IV, 8)$$

где 0,145 — средний объем газа, м³/сек;
 1,3 — коэффициент, учитывающий объем насадки в абсорбционных башнях и объем труб в окислительных башнях;

τ — общее время протекания реакции, сек.

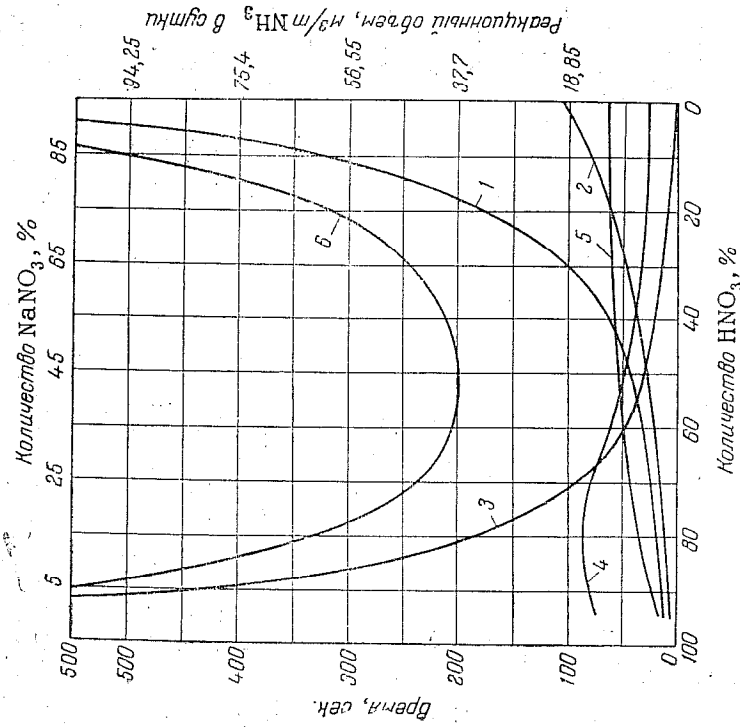


Рис. 63. Зависимость времени протекания реакций и реакционного объема от соотношения получаемой азотной кислоты и нитрата натрия:

1—кривая окисления в первой окислительной башне; 2—кривая инверсии; 3—кривая кислотного поглощения; 4—кривая окисления NO во второй окислительной башне; 5—кривая щелочного поглощения; 6—кривая суммарного процесса (количество окисляемого газа на 1 т аммиака в сутки).

Время протекания реакций и соответствующий ему реакционный объем (на 1 т аммиака, окисляемого в сутки) в зависимости от соотношения кислотного и щелочного поглощения окислов азота графически представлены на рис. 63.

Как видно из рисунка, максимальная скорость реакции и, следовательно, минимальный объем реакционного пространства возможны при получении 70—40% азотной кислоты (в среднем 50%) и 25—55% азотнокислых солей (в среднем 45%). При таком соотношении получаемой продукции (кислоты и нитратов) реакционный объем на 1 т аммиака сокращается с 171 м³, необходимого при кислотном поглощении, до 40 м³ (т. е. в 4 с лишним раза), что дает возможность уменьшить расход конструктивных материалов при сооружении башен.

Расчет пролеводился для описанной выше схемы процесса получения азотной кислоты и азотнокислых солей, однако найденная закономерность будет справедлива и для процесса инверсии растворов азотистокислых солей в инверторах периодического и непрерывного действия не нитрозными газами, а азотной кислотой.

Весьма существенно, что расширение объема щелочного поглощения создает широкую основу для получения концентрированных окислов азота, которые могут быть непосредственно использованы для производства концентрированной азотной кислоты.

Результаты прямых опытов расширения объема щелочной абсорбции окислов азота, проведенных нами совместно с Е. Г. Седашевой, на лабораторной установке, состоящей из пяти вращающихся поглотителей, приведены на рис. 64.

После изучения степени абсорбции окислов азота растворами щелочей путем последовательного сокращения количества абсорберов кислотного поглощения и увеличения количества абсорберов щелочного поглощения. При объемной скорости 37,8 м³/м³·час общая степень абсорбции окислов азота кислотой составляла 62,3%. Замена пятого кислотного абсорбера щелочным привела к увеличению общей степени абсорбции окислов азота до 70,5%. При замене пятого и четвертого

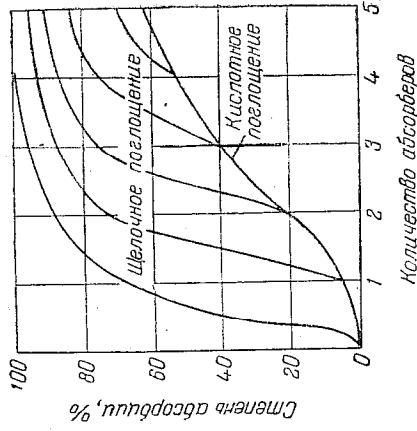


Рис. 64. Зависимость степени абсорбции окислов азота от соотношения кислотного и щелочного поглощения при объемной скорости газа 37,8 м³/м³·час.

кислотных абсорберов щелочными общей степень абсорбции окислов азота выросла до 84,9%. Аналогично замена трех, четырех и пяти кислотных абсорберов щелочными привела к увеличению общей степени абсорбции окислов азота соответственно до 91,1, 96,7 и 100%.

Для оценки относительного времени абсорбции окислов азота (10% NO + 9,5% O₂) в табл. 51 приведены коэффициенты для уравнения

$$\tau = a + \frac{1}{K} \ln \frac{1}{1 - \alpha} \quad (IV, 9)$$

где τ — время, сек.;

a — время запаздывания процесса, связанное с необходимою степенью достижения заданной степени окисления окислов азота, сек.;

K — коэффициент скорости реакции;

α — степень абсорбции окислов азота, доли единицы.

Таблица 51

Коэффициенты a и K

(при 25° и удельной поверхности насадки 110 м²/м³)

Объемная скорость газа м ³ /м ³ -час	Поглотитель HNO ₃		Поглотитель NaOH	
	a	K	a	K
12,6	40	0,00533	0	0,0412
37,8	17,5	0,01392	0	0,0778
75,8	15,0	0,02790	0	0,1193

Из приведенных данных следует, что скорость щелочной абсорбции, даже при одновременном с нею протекании процесса окисления окис азота, во много раз больше скорости поглощения окислов азота растворами азотной кислоты.

8. Условия получения концентрированных растворов азотисто-кислых и азотно-кислых солей

Для поглощения окислов азота раствором соды ее растворяют в воде до образования раствора, близкого к состоянию насыщения. Содержание соды в растворе определяет концентрацию нитрит-нитратных щелоков. Максимальная растворимость Na₂CO₃ в воде равна 33,8% при 35° и всего 29% при 30°. Этим и обуславливается получение на практике щелоков, содержащих лишь около 250 г/л NaNO₂ и около 50 г/л NaNO₃.

После инверсии и нейтрализации щелока направляют на упаривание, при этом их концентрацию доводят до 600 г/л, затем щелока поступают на кристаллизацию. Получение щелоков высокой концентрации имеет большое значение для интенсификации инверсионных установок и особенно для снижения расхода пара на концентрирование щелоков перед кристаллизацией.

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

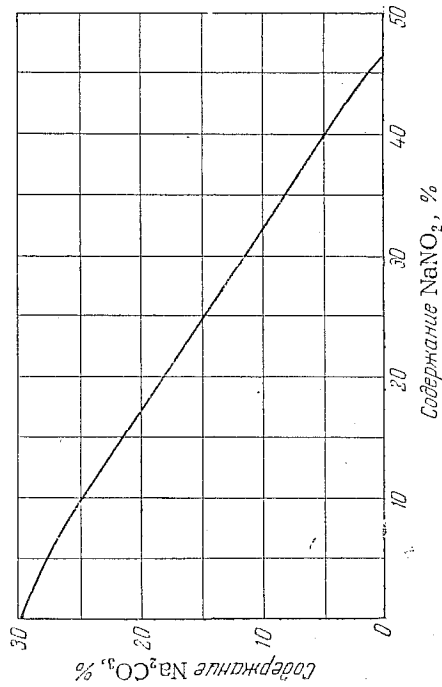


Рис. 65. Совместная растворимость углекислого и азотисто-кислого натрия в воде при 30°.

растворимость нитрита и нитрата натрия в воде больше растворимости соды. Так, при 30° растворимость NaNO₂ составляет 48%, растворимость NaNO₃ 49%. Отсюда следует, что полученные после поглощения окислов азота щелока очень далеки от насыщения.

Определенная авторами совместная растворимость Na₂CO₃ и NaNO₂ в воде приведена в табл. 52 и на рис. 65.

Из этих данных следует, что по мере нейтрализации углекислого натрия и превращения его в нитрит или нитрат натрия возможно снова насыщать щелока содой и работать так до достижения концентрации, близкой к полному насыщению раствора азотисто-кислым натрием, т. е. до 46,2%, или 636 г/л NaNO₂.

Таблица 52
Совместная растворимость NaNO_2 и Na_2CO_3 в воде при 30°

NaNO ₂	Растворимость, %		Плотность раствора NaNO ₂ +Na ₂ CO ₃ г/см ³
	Na ₂ CO ₃	NaNO ₂ +Na ₂ CO ₃	
0	29,62	29,62	1,345
7,33	26,86	34,19	1,353
8,55	25,25	34,80	1,356
16,82	19,92	36,74	1,351
27,27	12,91	40,18	1,360
35,10	7,98	43,08	1,366
40,55	4,31	44,66	1,367
43,80	1,79	45,59	1,376
46,20	0	46,20	1,372

Донасыщение циркулирующих щелоков содой проводят в тех же сборниках, где собираются стекающие из башен щелока.

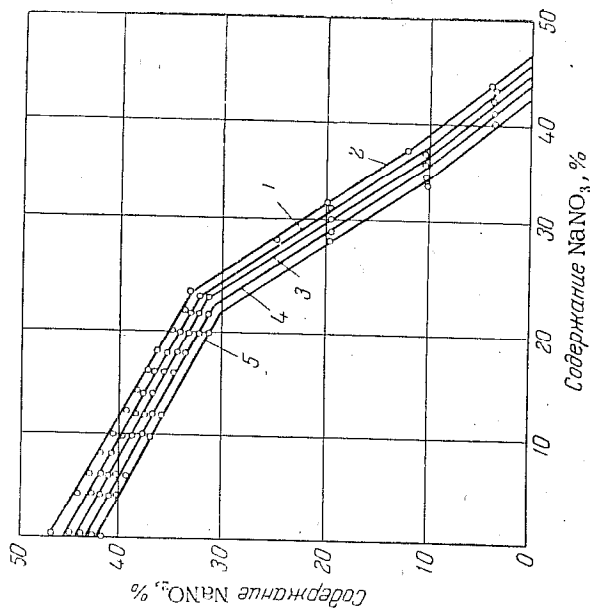


Рис. 66. Совместная растворимость нитрита и нитрата натрия в воде при 25° в присутствии соды: 1 — при 0% Na_2CO_3 ; 2 — при 1% Na_2CO_3 ; 3 — при 2% Na_2CO_3 ; 4 — при 3% Na_2CO_3 ; 5 — при 4% Na_2CO_3 .

Как показали И. Н. Кузьминых и Е. Л. Яхонтова, при накоплении в растворе нитрата наряду с нитритом общая растворимость этих солей в воде в присутствии соды еще более высока (рис. 66), чем указывалось.

Ниже приводятся результаты заводских опытов получения концентрированных растворов азотистокислого натрия путем добавления соды к циркулирующим щелокам (опыты проведены И. Р. Лоренсом):

Время, часы	0	1	2	2	4	5	6	7	8	9
Содержание NaNO_2 , г/л	276,3	307,5	342	387,5	399	426	440	500	517	524,5
Содержание NaNO_3 , г/л	28,2	30,0	—	—	—	34,3	35,6	—	—	41,1

Полученные данные показывают изменение концентрации щелоков, циркулирующих в щелочных башнях, при непрерывном насыщении их содой.

Опыты показали возможность получения щелоков высокой концентрации — до 575 г/л. Повышение концентрации растворов заметно не сказывалось на уменьшении скорости поглощения окислов азота.

Еще большее значение имеет процесс получения щелоков высокой концентрации в случае применения извести. Растворимость гидроокиси кальция в воде мала, а растворимость нитрита и нитрата кальция очень велика и превышает растворимость соответствующих натриевых солей. В этом случае щелока, циркулирующие в щелочных башнях, можно использовать для газирования извести и тем самым создать возможность получения растворов азотистокислого и азотнокислого кальция высокой концентрации.

При абсорбции окислов азота известковым молоком при менее метода донасыщения циркулирующих щелоков сухой известью позволило получить на ряде заводов концентрированные щелока следующего состава:

	г/л
$\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$	220—250
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	25—35
CaCO_3	30—40
CaO	5—10

Этот метод может дать наибольший эффект при комбинированном получении азотной кислоты и азотнокислых солей, когда количество перерабатываемых щелоков будет в десятки раз больше, чем на современных установках.

Этот метод эффективен также при использовании нитрозных газов инверсии для получения концентрированной азотной кислоты и чистого нитрита натрия. В настоящее время нитратные щелока после инверсии используются и для получения азотнокислого калия конверсионным способом.

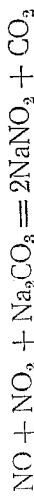
9. Получение азотистокислого натрия

Наряду с получением из окислов азота нитратов большое значение имеет получение азотистокислых солей, в частности азотистокислого натрия. Современный способ получения нитрита натрия основан на абсорбции слабоокисленных окислов азота растворами щелочей. Начало развития этого способа положил Д. М. Муретов, предложивший его в 1871 г. вместо старого способа — сплавления селитры со свинцом.

Образование азотистокислого натрия протекает по реакции



или



Согласно данным, приведенным в табл. 39 (стр. 191) и на рис. 58 (стр. 199), при отношении $\text{NO}:\text{NO}_2$ менее 80:20 наряду с нитритом натрия образуется и нитрат натрия. Таким образом, основным условием получения азотистокислого натрия является невысокая степень окисления NO , не превышающая 20%. Другое важное условие получения чистого нитрита натрия — интенсивное орошение щелочных башен, благодаря которому скорость абсорбции окислов азота растворами щелочей становится больше скорости окисления окиси азота.

Разработанный на одном из заводов способ получения азотистокислого натрия заключается в абсорбции нитрозных газов поступающих непосредственно из контактных аппаратов, причем одновременно происходит охлаждение газов.

В 1934 г. М. А. Мининвич и В. Ф. Гогин осуществили в заводских условиях двухступенчатый метод получения азотистокислого натрия. Сущность его заключается в следующем.

После кислотно-поглощения раствором едкого натра или соды газа низкой концентрации раствором едкого натра или соды в щелочных башнях, затем — окончательную нейтрализацию щелочи, как обычно, в нитритных башнях. Полученные щелока направляют на утапливание и кристаллизацию.

После 2—3 рабочих циклов маточные щелока, содержащие нитрит и нитрат натрия, выводят из системы и направляют на инверсию для переработки в натриевую селитру.

ЛИТЕРАТУРА

- В. И. Атрошенко, Кинетика поглощения окислов азота растворами щелолей, ЖПХ, 12, № 2, 167 (1939).
 А. Г. Животовский, О щелочном поглощении окислов азота, Химстрой, № 3, 158 (1935).
 С. С. Перельман, Л. М. Канторович, Щелочная абсорбция нитрозных газов, ЖХП, № 6, 3 (1940).
 И. Р. Кричевский, Л. М. Канторович, Инверсия нитритов нитраты, ЖХП, № 2, 139 (1935).
 В. Ф. Гогин, М. А. Мининвич, Переработка продуктов щелочного улавливания выхлопных окислов азота, Химстрой, № 9, 2470 (1933).
 В. И. Атрошенко, Растворимость нитрита натрия и соды в воде и методы повышения производительности инверсионных установок, ЖХП, № 1, 26 (1938).
 М. К. Авнилова, Б. М. Слащева, Поглощение окислов азота из хвостовых нитрозных газов известковым молоком, Бюллетень по обмену опытом в азотной промышленности, вып. 3—4, Госхимиздат, 1957, стр. 20.
 М. Л. Варламов, Я. И. Старосельский, Абсорбция окислов азота содовыми растворами в газлифтном аппарате, ЖПХ, 32, № 8, 1716 (1959).
 В. Е. Горфункель, Я. И. Кильман, Получение растворов нитрит-нитрата кальция, Труды ГИАП, вып. V, Госхимиздат, 1956, стр. 261.
 И. Н. Кузьминых, А. И. Родионов, Ю. С. Мищенко, Абсорбция окислов азота на провалных тарелках, Бюллетень по обмену опытом в азотной промышленности, вып. 11, Госхимиздат, 1959, стр. 23.
 И. Н. Кузьминых, А. И. Родионов, Ю. С. Мищенко, Абсорбция окислов азота в барботажной колонне, Химия и химическая технология, Изв. вузов, т. 11, вып. 2, изд. Ивановского хим.-технол. института, 1959, стр. 287.
 М. Е. Позин, Б. А. Копылов, Г. Б. Бельченко, Л. Я. Терещенко, Поглощение окислов азота содовыми растворами при пенном режиме, Химия и химическая технология, Изв. вузов, т. 11, вып. 5, изд. Ивановского хим.-технол. института, 1959, стр. 863.
 В. И. Атрошенко, Е. Г. Седашева, О скорости поглощения окислов азота растворами щелочи и азотной кислотой, ЖПХ, 25, № 11, 1143 (1952).

ГЛАВА V

ПРОИЗВОДСТВО РАЗБАВЛЕННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Современные методы производства разбавленной азотной кислоты (концентрация от 45 до 62% HNO_3) могут быть разделены на три основные группы:

- 1) производство азотной кислоты при атмосферном давлении;
- 2) производство азотной кислоты при повышенном давлении;
- 3) производство азотной кислоты комбинированным методом (окисление аммиака при атмосферном давлении, переработка окислов азота в кислоту при повышенном давлении).

1. Системы, работающие при атмосферном давлении

На рис. 67 представлена схема установки для получения разбавленной азотной кислоты при атмосферном давлении.

Первая стадия процесса заключается в подготовке аммиака и воздуха. Если со склада поступает жидкий аммиак, его испаряют, используя отбросное тепло или раствор солей, который далее применяют как хладоагент. Образовавшийся газообразный аммиак собирается в газгольдере. Очистку газа производят на матерчатых фильтрах или промывают его жидким аммиаком, который хорошо задерживает пары масла и механические примеси.

Очистку воздуха от посторонних газов кислого характера обычно проводят промывкой в башне раствором щелочи или водой. Лучше всего забирать воздух из мест, где он не загрязнен такими газами. Для удаления механических загрязнений воздух фильтруют через матерчатые фильтры. Очищенный воздух вентилятором 1, спаренным с аммиачным вентилятором, подается через смеситель в контактный аппарат 2.

Содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси колеблется в пределах 9,5—12,5%. При работе на воздухе, подогретом до 180—250°, содержание аммиака поддерживают в пределах 9,5—10%. Если имеется возможность обогатить воздух отбросным кислородом, содержание аммиака доводят до 12—12,5%.

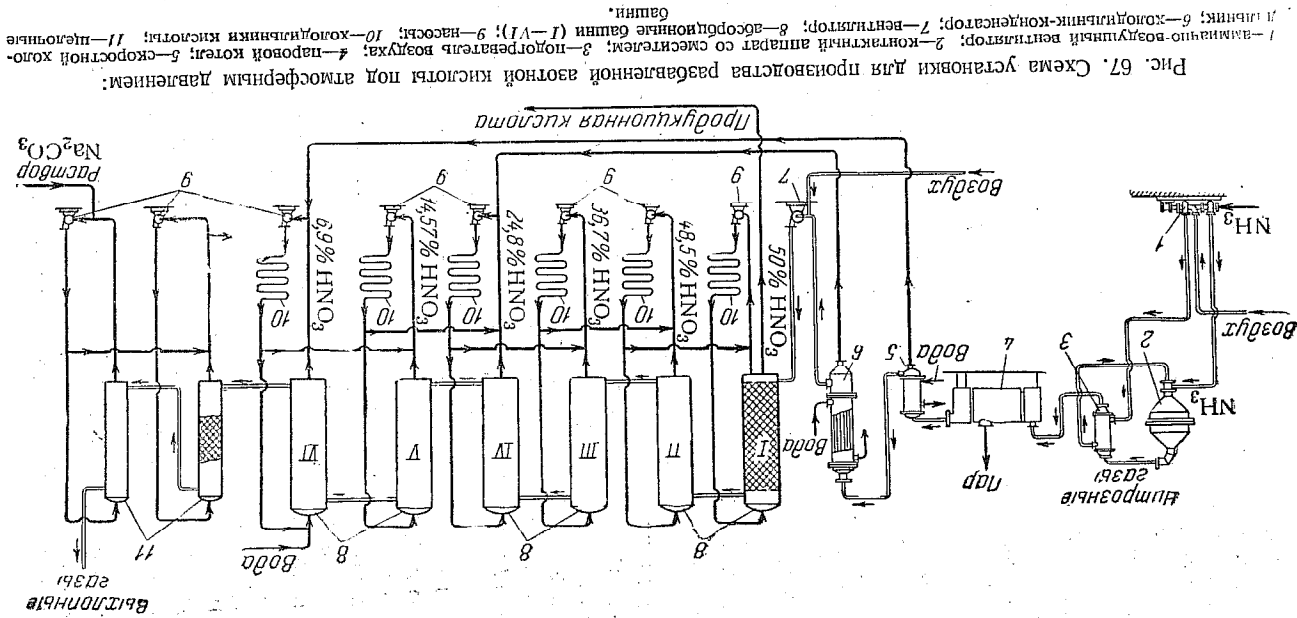


Рис. 67. Схема установки для производства разбавленной азотной кислоты под атмосферным давлением. 1—аммиачно-воздушный вентилятор; 2—контактный аппарат со смесителем; 3—помповая камера; 4—паровой котел; 5—скоростной холодильник; 6—холодильник-конденсатор; 7—вентилятор; 8—абсорбционные башни (I—VI); 9—насосы; 10—холодильник кислоты; 11—щелочные ванны.

Газовую смесь перед поступлением на катализатор еще раз фильтруют через поролитовый фильтр, размещенный в контактом аппарате 2 непосредственно перед катализаторными сетками.

Далее аммиачно-воздушную смесь сжигают на катализаторе при 750—850°. Нитрозные газы, имеющие эту же температуру, проходят подогреватель воздуха 3 (если работают с подогревом), а затем паровой котел 4, где охлаждаются до 180—200°. Дальнейшее охлаждение газов производится в трубчатых водяных холодильниках 5 и 6, где образуются азотная кислота (концентрация от 3 до 20% HNO_3). Охлажденные нитрозные газы поступают далее в абсорбционную систему 8, состоящую обычно из шести-восьми башен. Поглощение газов производится водой. В абсорбционную систему подается дополнительный воздух в таком количестве, чтобы в выхлопных газах содержалось ~5% кислорода.

Каждая башня орошается кислотой соответствующей концентрации. Циркуляция кислоты осуществляется при помощи центробежных насосов 9, подающих ее через водяные холодильники 10, в которых отводится выделяющееся в башнях тепло. По мере укрепления кислоты передается самотеком из башни в башню навстречу движению газа и по достижении заданной концентрации HNO_3 выводится из системы. Чаще всего готовая кислота выдается из второй по ходу газа башни. Если газы перед входом в первую башню хорошо окислены и охлаждены, то наиболее концентрированная кислота (45—50% HNO_3) может быть получена в первой башне, которая в этом случае является продукционной.

Во избежание потерь окислов азота, растворенных в готовой кислоте, кислоту, предварительно подогретую до 50—55°, продувают воздухом.

Выделяющиеся при этом окислы возвращают в абсорбционную систему.

Концентрация окислов азота в нитрозных газах, поступающих в эту систему, составляет около 10% и после шестой башни снижается до 0,8%, что соответствует выходу по кислотному поглощению 90—92%. Остатки окислов азота улавливаются в башнях 11, орошаемых щелочами. В качестве поглотителя чаще всего применяют раствор соды (200—250 г/л), иногда известковое молоко (80—100 г/л) и даже суспензию известняка. Полученные нитрит-нитратные щелока обрабатывают азотной кислотой для превращения азотистокислых солей в азотнокислые. Выделяющуюся при инверсии смесь окиси азота и воздуха направляют в абсорбционную систему или в цех прямого синтеза азотной кислоты.

Расходные коэффициенты на 1 т HNO_3 и 1 т азота:

	На 1 т HNO_3	На 1 т азота
Аммиак, т	0,29—0,30	1,32—1,36
Электроэнергия, ктм-ч	70—80	318—410
Вода, м ³	80—100	364—455
Пар (12 ат), кг	200	910
Платина, г	0,05	0,227

На 1 т HNO_3 в паровом котле 4 получается от 0,6 до 0,8 т пара. Удельный реакционный объем кислотного поглощения при получении 50%-ной кислоты и выходе 92% составляет 30—32 м³ на 1 т HNO_3 в сутки. Реакционный объем аппаратуры щелочного поглощения составляет 15—30% объема аппаратуры кислотного поглощения. На рис. 68 представлена более современная система для получения разбавленной азотной кислоты, работающая при атмосферном давлении.

Очистку воздуха от посторонних кислых газов и механических примесей обычно производят, как описано выше (стр. 220), в скруббере 1 и матерчатых фильтрах 2. Подготовленные аммиак и воздух подаются в систему вентилятором 3, в улитке которого происходит смешение газов в заданной пропорции. Это позволяет исключить применение добавочного аппарата — смесителя, а при установке общей вентиляторной станции (для всего цеха) — получить аммиачно-воздушную смесь постоянно — состава для всех контактных аппаратов системы, благодаря чему удается поддерживать в них одинаковый режим конверсии аммиака, упростить контроль и автоматическое управление процессом.

До поступления на катализатор газовую смесь еще раз фильтруют через поролитовый фильтр (выносной или расположенный в нижней части конвертора под платиновыми сетками) или через картонный фильтр 4, размещаемый в верхней части контактного аппарата 5. Конвертор монтируется непосредственно на котле-утилизаторе 6, вследствие этого потери тепла в окружающую среду сокращаются до минимума.

Котел-утилизатор прямого типа представляет собой змеевик, по которому пропускается вода, при нагревании превращающаяся в паро-водяную смесь, разделяемую 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°, давление 40 ат).

Для более полного использования тепла отходящих нитрозных газов котел оборудуется одним или двумя последовательно включенными экономайзерами. При такой схеме охлаждения

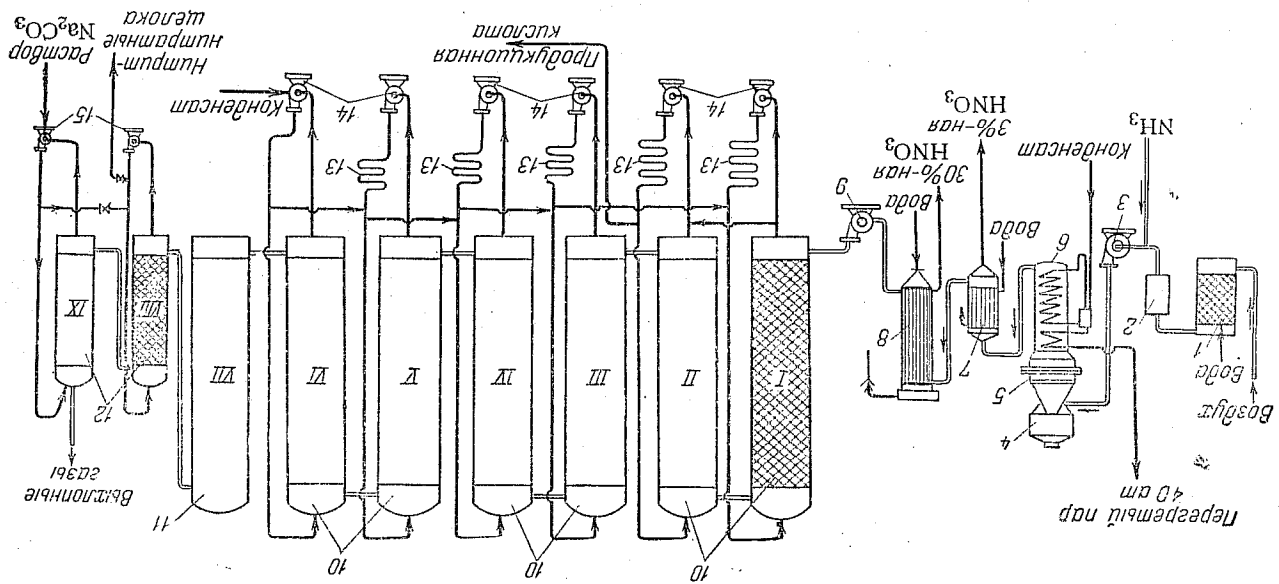


Рис. 68. Схема установки для получения разбавленной азотной кислоты при атмосферном давлении:
 1 — окислительная башня (VI); 2 — скоростной холодильник; 3 — аммиачно-воздушный вентилятор; 4 — картонный фильтр; 5 — контактный аппарат; 6 — паровой котел; 7 — вентилятор; 8 — холодильный конденсатор; 9 — вентилятор для поглощения окислов азота; 10 — абсорбционные газы; 11 — окислительная башня (VII); 12 — башня для поглощения окислов азота; 13 — холодильники; 14, 15 — насосы.

температура нитрозных газов снижается с 800 до 160°. Дальнейшее охлаждение этих газов производится в двух последовательно установленных водяных холодильниках 7 и 8.

При температуре нитрозных газов 40° на выходе из скоростного холодильника отделяется конденсат, содержащий 2—3% HNO_3 . В процессе охлаждения нитрозных газов в холодильнике 7 содержащаяся в них окись азота быстро окисляется и температура снова повышается. Затем газы проходят второй холодильник 8, в котором отделяется конденсат, содержащий уже 25—30% HNO_3 . Второй газовый холодильник устанавливается вблизи вентилятора 9, подающего нитрозные газы в абсорбционную систему.

Кроме охлаждения нитрозных газов, в холодильниках 7 и 8 происходит частичное улавливание аммиачной селитры, которая образуется в газах; покидающих конвертор при проскоке аммиака. Образование NH_4NO_3 может происходить и при розжиге контактного аппарата, нарушении режима его работы или при прорыве платиновых сеток. Большое скопление аммиачной селитры в улитке нитрозного вентилятора может при некоторых обстоятельствах привести к взрыву. Во избежание этого вентилятор периодически промывается путем впрыскивания небольшого количества воды.

Далее нитрозные газы проходят абсорбционную систему, состоящую из 6—8 башен 10, орошаемых кислотой соответствующей концентрации. В последнюю башню VI подается приток к нитрозным газам вода. Кислота циркулирует при помощи центробежных насосов 14 и проходит через водяные холодильники 13. Обычно кислоту выводят из второй по ходу газа башни, а первая башня служит для окисления окиси азота. Нитрозный вентилятор 9 подсасывает в систему некоторое количество воздуха, регулируемое с таким расчетом, чтобы содержание кислорода в выхлопных газах составляло ~5%. Степень поглощения окислов азота в башнях кислотой абсорбции составляет 92—94%.

Остатки окислов азота улавливаются далее в щелочных башнях 12. На выходе из кислотной системы степень окисления нитрозных газов колеблется в пределах 25—35% в зависимости от температурного режима и числа ступеней абсорбции. Наиболее благоприятно для процесса щелочной абсорбции соотношение $\text{NO}_2:\text{NO}=1$ (точнее немного больше 1). Для 50%-ного окисления NO между кислотной и щелочной системами устанавливается полая неорошаемая башня 11 (окислительная башня). Одновременно с повышением степени окисления в этой башне протекает образование HNO_3 вследствие взаимодействия окислов с парами воды, присутствующими в газах.

Щелочная абсорбция строится 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), которые из этой башни передаются в первую по ходу газов башню, где перерабатываются в нитрит-нитратные щелока.

Желательно подавать в последнюю по ходу газов башню более разбавленные растворы соды или известкового молока, а в первой башне докореплять их путем добавочного введения свежих растворов. Ниже приведены расходные коэффициенты:

	На 1 т HNO ₃	На 1 т азота
Аммиак, т	0,289	1,3
Электроэнергия, кВт·ч	120	540
Вода охлаждающая, м ³	150	675
Вода очищенная, м ³	1,9	8,55
Платина, г	0,049	0,221

Количество пара (отходы), получаемого на установке, составляет 0,7 т на 1 т HNO₃, или 3,15 т на 1 т связанного азота. Несколько больший, чем в старых установках, расход электроэнергии связан с увеличением числа ступеней абсорбции.

2. Аппаратура систем, работающих при атмосферном давлении

Смеситель аммиака и воздуха (рис. 69) рассчитан на обслуживание одного контактного агрегата. Общая высота смесителя 1852 мм, диаметр центральной части 810 мм.

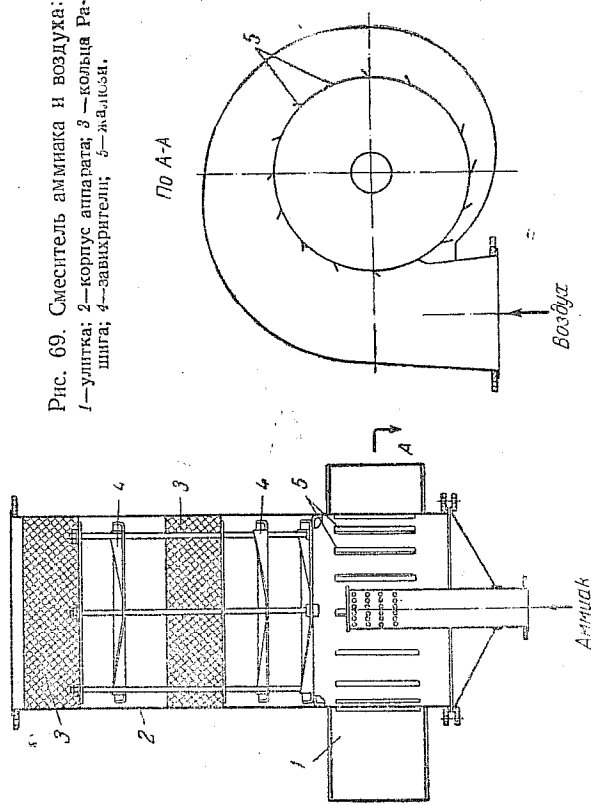


Рис. 69. Смеситель аммиака и воздуха: 1—улитка; 2—корпус аппарата; 3—кольца Раундиша; 4—завихрители; 5—жало.

Контактный аппарат. На рис. 70 представлен контактный аппарат.

Центральная его часть — цилиндрическая, нижняя и верхняя — конические. Нижний корпус диаметром в основном 2000 мм и высотой 900 мм изготовляют из алюминия и иногда заполняют на небольшую высоту фарфоровыми кольцами. Среднюю цилиндрическую часть изготовляют из чугуна и футеруют листовым алюминием толщиной 3—4 мм. В цилиндрической части имеется трубная решетка для закрепления поролитовых трубок, количество которых колеблется от 265 до 563 шт., длина 750—1000 мм.

Над поролитовыми трубками укреплен алюминиевый прогивень с дырчатым днищем, в котором помещены фарфоровые кольца; высота слоя колец составляет 300 мм. Над фарфоровыми кольцами расплавлены платино-родиевые контактные сетки.

Контактные сетки предварительно зажимают по кромкам между двумя кольцами из жароупорной стали и вместе с ними закладывают в контактный аппарат. Кольца прижимаются к опоре наклейными болтами. Чтобы предотвратить выгибание сеток, над ними помещают на шарнирах колосники из полусовой жароупорной стали.

Основные размеры контактного аппарата (в мм):

Диаметр	2000
Общая высота	4094
Высота конусов	
нижнего	500
верхнего	1450
Диаметр патрубков	
входного	750
выходного	565

Производительность такого контактного аппарата 6—10 т аммиака в сутки.

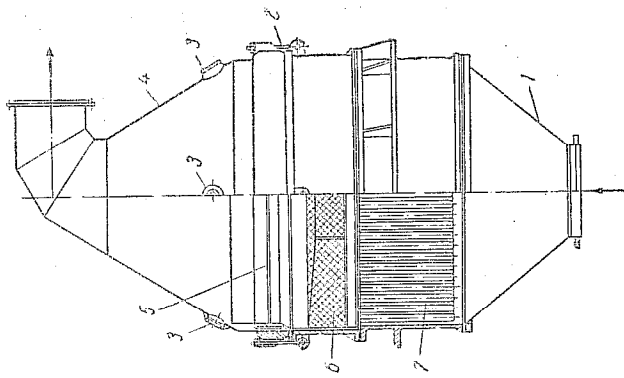


Рис. 70. Контактный аппарат диаметром 2 м:

1—нижний конус; 2—приманное устройство; 3—смотровые стекла; 4—верхний конус; 5—катализаторные сетки; 6—слой колец; 7—поролитовые трубки.

Верхний конус аппарата изготовлен из жароупорной нержавеющей стали и защищен кожухом, присоединенным к вытяжной вентиляции. Таким образом, создается искусственная тяга воздуха между двумя конусами, что способствует охлаждению контактного аппарата.

В последние годы на некоторых заводах отказались от установки защитных кожухов и перешли на покрытие конусов теплоизоляцией.

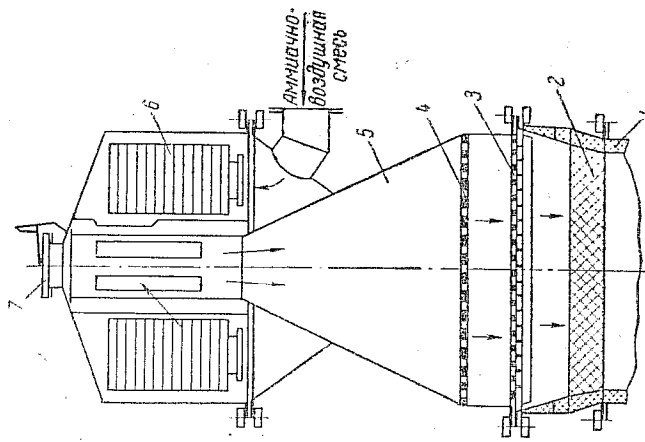


Рис. 71. Контактный аппарат диаметром 2,8 м:

1—нижняя часть аппарата, соприкасающаяся с паровым котлом; 2—слой металлических контактов; 3—катализаторные сетки; 4—распределительная решетка; 5—верхняя коническая часть аппарата; 6—картонный фильтр; 7—предохранительный клапан.

На рис. 71 показан контактный аппарат, предназначенный для работы под атмосферным давлением, с верхней подачей аммиачно-воздушной смеси. Аппарат является частью комбинированного агрегата, состоящего из картонного фильтра, сорванного конвертора и котла-утилизатора. Картонный фильтр, находящийся в верхней цилиндрической части аппарата (диаметр 3020/850 мм, высота 1528 мм), состоит из ряда кассет.

2. АППАРАТУРА СИСТЕМ, РАБОТАЮЩИХ ПРИ АТМОСФЕР. ДАВЛЕНИИ 229

Пройдя кассеты, газовая смесь через черепицу поступает во внутренний цилиндр и далее — во входной конус конвертора.

В месте перехода конической части аппарата в цилиндрическую расположена решетка диаметром 2390 мм, которая служит для создания равномерного потока газовой смеси, поступающей на катализаторные сетки. 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 которых на решетке располагается слой металлических колец (размеры 32×32×1 мм) толщиной 250 мм. Такой слой выполняет роль аккумулятора тепла, что облегчает розжиг аппарата после кратковременной остановки. Одновременно кольца служат для улавливания наиболее крупных частиц платины. Нижняя часть конвертора, футерованная жаростойким кирпичом, непосредственно присоединяется к верхней части котла-утилизатора.

При средней напряженности катализатора 550 кг аммиака в сутки на 1 м² активной поверхности суточная производительность описанного аппарата составляет 18400 кг окисляемого аммиака, или 48—50 т HNO₃.

Котел-утилизатор (рис 72). Общая длина котла-утилизатора 7247 мм, диаметр 1600 мм, длина трубной части 5000 мм. Корпус котла сварной, из стали толщиной 14 мм. Трубки котла диаметром 44,5 мм (194 шт.) и анкерные трубки (47 шт.) размещаются в нижней части барабана, занимающая высоту 750 мм.

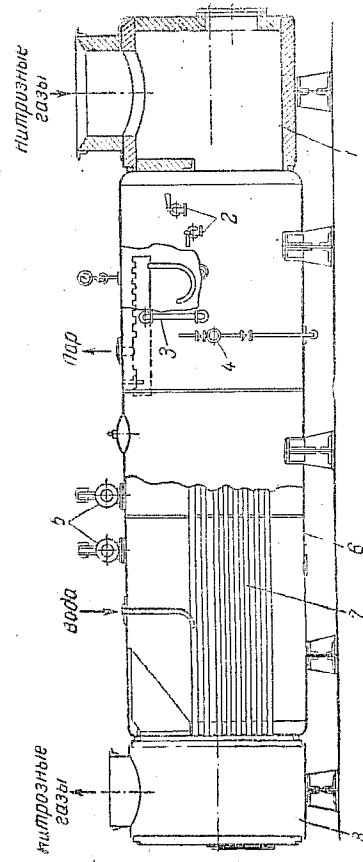


Рис. 72. Котел-утилизатор (поверхность нагрева 144 м²):

1—входная камера; 2—водные контрольные клапаны; 3—водоперегреватель; 4—верхнее стекло; 5—входной клапан; 6—корпус котла; 7—трубки; 8—выходная камера.

Нитрозные газы проходят по трубкам, в межтрубном пространстве находится вода и над нею пар. В торцах котла имеются камеры для входа и выхода нитрозных газов. Входную камеру футеруют шамотным кирпичом для предохранения металла от прогорания.

Поверхность нагрева данного котла составляет 144 м^2 , производительность 1150 кг/час пара давлением 9 ат при перепаде температуры нитрозных газов от 710 до 250° . Количество пропускаемого нитрозного газа равно $4900 \text{ м}^3/\text{час}$. Котел снабжен манометром, предохранительными клапанами и прочей арматурой.

Подогреватель воздуха. На рис. 73 изображен подогреватель воздуха, рассчитанный на обслуживание четырех контактных аппаратов. Подогреватель изготовлен из стали IX18H9T. Общая высота его составляет 3420 мм , диаметр 1000 мм . В аппарате имеются теплообменные трубки диаметром 57 мм (91 шт.). Поверхность теплообмена равна 50 м^2 .

По трубкам проходят нитрозные газы, в межтрубном пространстве — воздух, который при этом нагревается до 200° .

Для предотвращения перегрева трубной решетки со стороны входа нитрозных газов подогреватель работает по принципу прямотока. Во избежание механических перенапряжений, которые могут возникнуть в результате термического удлинения трубок и корпуса, последний снабжен линзовым компенсатором.

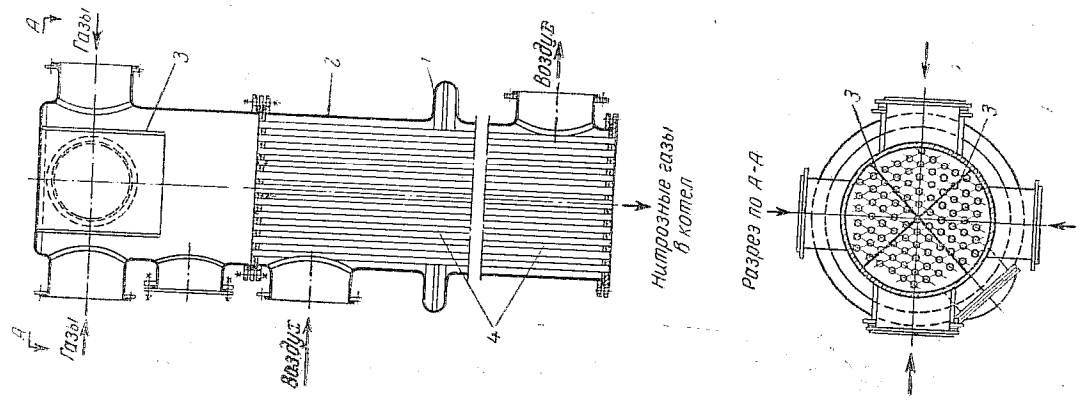


Рис. 73. Подогреватель воздуха (поверхность нагрева 50 м^2): 1—компенсатор; 2—корпус; 3—перегородки; 4—трубки.

Газовый холодильник. Трубчатый газовый холодильник (рис. 74) имеет диаметр 1600 мм и высоту 7696 мм . Нитрозные газы проходят сверху вниз по межтрубному пространству, охлаждающая вода поступает снизу вверх по трубкам.

Для изготовления корпуса и трубок применяется сталь IX18H9T. Всего в холодильнике размещено 289 трубок длиной по 6 м . Поверхность охлаждения составляет $290,5 \text{ м}^2$. Холодильник рассчитан на охлаждение $9200 \text{ м}^3/\text{час}$ нитрозного газа от 230 до 60° , охлаждающая вода ($18 \text{ м}^3/\text{час}$) нагревается при этом от 25 до 50° . Образующаяся в холодильнике азотная кислота отводится через боковой штуцер.

Абсорбционная колонна. В начальный период развития азотно-кислотного производства абсорбционные колонны изготовляли из керамики. Такие аппараты не получили широкого распространения и вскоре были вытеснены башнями, которые выполнялись из песчаника, гранита, а позднее — из нержавеющей стали. Песчаниковые и гранитные башни выкладывались из фасонных камней в один или несколько слоев по толщине стенки с прокладками из чистого асбеста на кислотоупорной замазке и снаружи стягивались стальными бандажами. Кладку камней проводили с таким расчетом, чтобы кислота, проникающая на внутреннюю сторону стенки, не омывала соединительных швов, а стекала бы с камней каждого ряда внутрь башни.

На рис. 75 изображена колонна, изготовленная из нержавеющей стали, для поглощения окислов азота. Наружный диаметр ее составляет 8 м , общая высота $28,6 \text{ м}$.

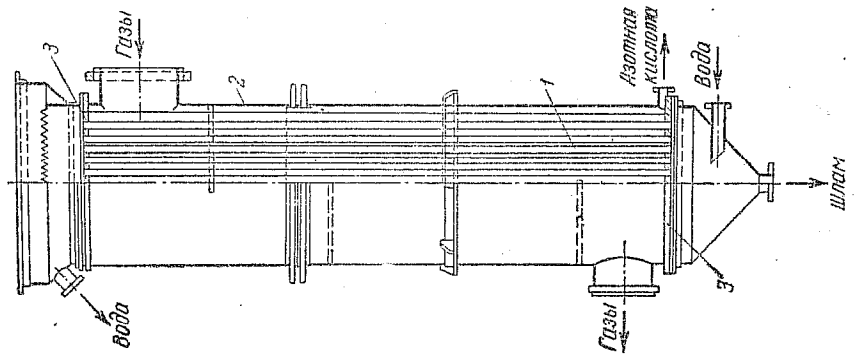


Рис. 74. Газовый холодильник (поверхность охлаждения $290,5 \text{ м}^2$): 1—трубки; 2—корпус; 3—грубые решетки.

Металлические колонны более надежны в эксплуатации, чем гранитные башни. Тщательно изготовленная колонна работает без ремонта десятки лет при отсутствии утечки кислоты и нитрозных газов. При сварке металлических колонны располагают в лежачем положении и уже после сварки цилиндр поднимают и устанавливают на фундамент.

Абсорбционную колонну из любого материала устанавливают на фундамент, в котором остаются 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 из гранита. Подколосниковое пространство служит приемником и распределителем нитрозных газов, поступающих в аппарат. На колосники укладывают керамические кольца.

Верхняя часть колонны остается пустой и служит для размещения разбрызгивающих устройств и отвода газов. При малом диаметре аппарата ограничиваются одним кольцом разбрызгивателей, при большом

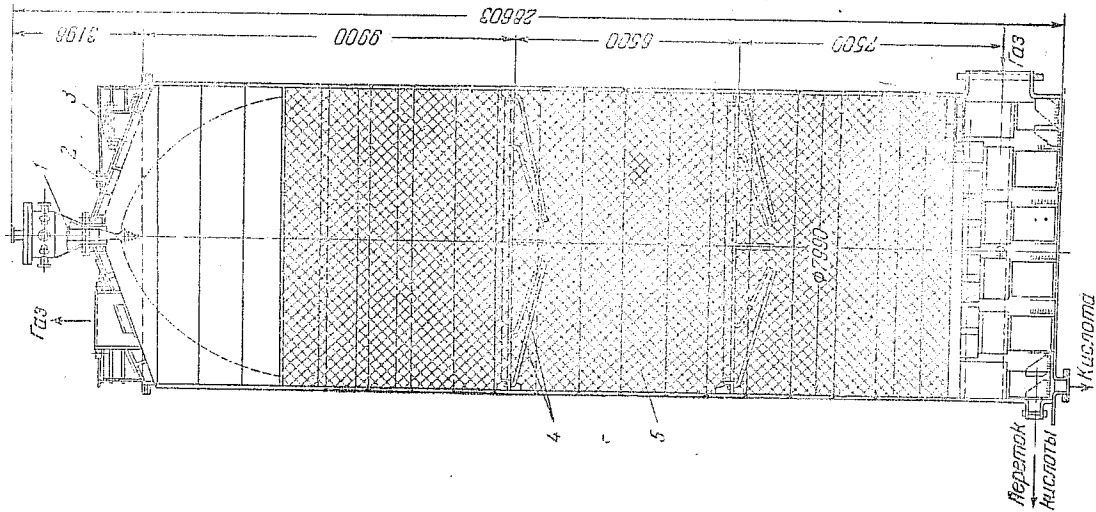


Рис. 75. Абсорбционная колонна:

1—разбрызгиватель кислоты; 2—штуцер воздушника, соединенный с газобрызгивателем; 3—лаз; 4—трубки, направляющие поток кислоты; 5—кольца Рашига (размеры 150×150×50 мм).

диаметре разбрызгиватели размещают в виде двух или трех концентрически расположенных колец.

Существуют одноходовые и многоходовые колонны. В многоходовых аппаратах имеется одна или две продольные перегородки, которые делят колонну на две или четыре секции. Каждую секцию можно рассматривать как самостоятельную абсорбционную колонну.

Главными недостатками многоходовых колонн являются неравномерное распределение орошающей жидкости по насадке и большое сопротивление газовому потоку.

В последнее время строят преимущественно одноходовые колонны из кислотоупорной стали. Применение таких аппаратов позволяет создавать в системе небольшое давление, при установке нитрозного вентилятора в начале системы, тогда как башни из камня и керамики могут работать только при разрежении. Известны также абсорбционные колонны из углеродистой стали, футерованные кислотоупорным кирпичом.

Колонны для щелочного поглощения окислов азота изготовляют обычно из листовой углеродистой стали (методом клепки) без футеровки или с футеровкой керамическими плитками. Крышки колонн, которые могут соприкасаться с нитрозными газами, выполняются из кислотоупорной стали.

Кислотные холодильники. Применяются холодильники самых разнообразных конструкций: оросительные, типа «труба в трубе» и трубчатки, расположенные вертикально или горизонтально.

При использовании загрязненной охлаждающей воды и ее высокой начальной температуре применяют оросительные холодильники. Такой холодильник поверхностно охлаждает 110 м^2 состоит из 80 труб длиной 5650 мм и диаметром 76 мм. Вверху установлено 7 корыт для распределения воды, орошающей трубы. Габариты холодильника: длина 5650 мм, ширина 2380 мм, высота 2690 мм.

В остальных случаях целесообразнее применять трубчатые холодильники закрытого типа (рис. 76). Холодильник представляет 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 м^2 .

Описанный аппарат представляет собой один элемент холодильника. Из нескольких таких элементов, включенных последовательно по ходу кислоты и воды, можно смонтировать холодильник с любой поверхностью теплообмена. Холодильники этой

конструкции благодаря высокому коэффициенту теплопередачи (до $1000 \text{ кал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град}$) и удобству эксплуатации получили в последние годы широкое распространение.

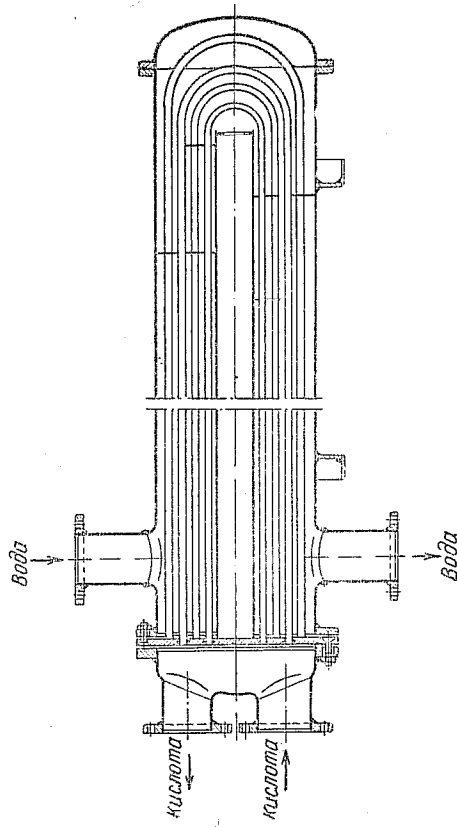


Рис. 76. Кислотный холодильник закрытого типа (поверхность охлаждения 25 м^2).

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 этими вентиляторами, составляет от 200 до 700 мм вод. ст. и рассчитан на продвижение газа до контактных сеток. Дальнейшее продвижение газа производится нитрозным вентилятором, установленным перед щелочными или перед кислотными башнями. В зависимости от места расположения нитрозный вентилятор создает напор или разрежение до 1000 мм вод. ст. Наряду с аммиачным и воздушным вентиляторами с двумя улитками на одном валу применяются также вентиляторы с одной улиткой, в которой происходит смешение аммиака с воздухом.

Для перекачивания воды и кислоты применяют 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 электро-

сети и исправность насосов. Затем заполняют погло- тительную систему 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 контак- ном отделении разогревают котел-утилизатор паром, вводным из обшезаводской магистрали. Затем включают вентилятор для продвижения выхлопных нитрозных газов и аммиачно-воздуш- ный вентилятор. Постепенно открывая вентили на патрубках этих вентиляторов, создают в системе слабый ток воздуха для того, чтобы в контактном аппарате было небольшое разре- жение.

Аммиак подают с таким расчетом, чтобы содержание его в смеси составляло 8—9%, что устанавливается анализом или по показаниям расходомеров. После этого в контактный аппа- рат вводят факел водородного или спиртового пламени для разогрева катализаторных сеток. При достаточном разогреве на сетках начинается процесс окисления аммиака, и благо- даря выделению тепла реакции сетки разогреваются по всему сечению аппарата.

По мере увеличения нагрузки устанавливают нормальный технологический режим во всех аппаратах, входящих в состав агрегата, а именно: подают питательную воду в котел-утилиза- тор, следя за уровнем воды и давлением пара, устанавливают переток кислоты в отдельных башнях применительно к концен- трации ее по ступеням поглощения, регулируют подачу охлаждающей воды и т. д.

В процессе подготовки системы к пуску проверяют исправ- ность контрольных, измерительных и защитных приборов. При неисправном отсекателе аммиака пуск цеха воспрещается.

В случае плановой остановки цеха на длительное время сна- чала снижают нагрузку на систему, перерабатывают кислоту, находящуюся в башнях, и перекачивают ее избыток на склад. Затем прекращают подачу аммиака и некоторое время проду- вают систему воздухом для удаления из аппаратуры нитроз- ных газов. Далее останавливают аммиачно-воздушные и нитро- розные вентиляторы, кислотные насосы и прекращают подачу охлаждающей воды в аппаратуру.

При аварийной остановке цеха вследствие вклю- чения рублильники всех электродвигателей и за- крывают вентили на кислотных насосах.

Линии спуска кислоты из башен закрывают, чтобы избе- жать переполнения буферных баков и розлива кислоты.

4. Системы, работающие при повышенном давлении

В отличие от систем, работающих под атмосферным давлением, в описываемых системах контактное окисление аммиака и поглощение нитрозных газов проводятся при повышенном давлении.

На рис. 77 показана схема установки, работающей под давлением 8—9 ата.

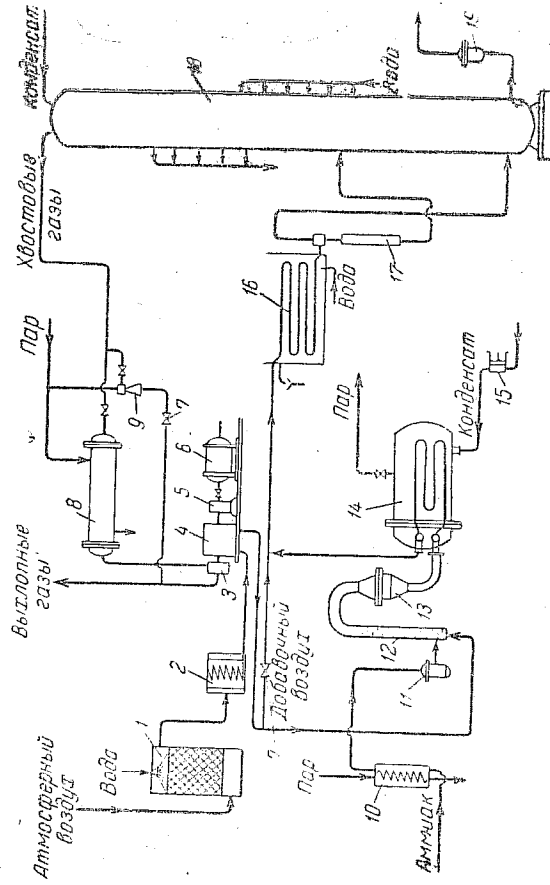


Рис. 77. Схема установки для получения разбавленной азотной кислоты под давлением 8 ата.

1—скруббер для промывки воздуха; 2—суточный фильтр; 3—турбина расширения выхлопных газов; 4—турбокомпрессор; 5—редуктор; 6—электропроводитель; 7—регулирующие вентили; 8—подогреватель выхлопных газов; 9—эжектор для пуска системы; 10—испаритель аммиака; 11—фильтр для аммиака; 12—смеситель; 13—контактный аппарат; 14—паровой котел-утилизатор; 15—насос для питания котла водой; 16—холодильник нитрозных газов; 17—фильтр для платины; 18—автосорбционная колонна; 19—автоматический клапан для спуска кислоты.

Атмосферный воздух промывается водой или содовым раствором в скруббере 1, где очищается от крупных частиц механических загрязнений и частично от примесей кислых газов, и далее подвергается тонкой очистке в сухом фильтре 2. В качестве фильтрующего материала в нем применяются шинельное сукно, асбестовое полотно или фильтровальный картон. Очищенный воздух сжимается в турбокомпрессоре 4 до давления 9 ата, при этом температура воздуха повышается до 110—120° и затем поступает в смеситель 12. Аммиак, пройдя испари-

тель 10, освобождается от следов масла и катализаторной пыли в фильтре 11 и далее смешивается с воздухом в аппарате 12. Газовая смесь, содержащая 10—12% аммиака, поступает в контактный аппарат 13. Здесь на платино-родиево-палладиевом катализаторе, состоящем из 16—18 сеток, аммиак окисляется до окиси азота, при этом развивается температура до 900°.

Чтобы предотвратить размягчение металла под действием высокой температуры нитрозных газов, нижнюю часть контактного аппарата и трубу, соединяющую его с котлом 14, охлаждают водой. В котле нитрозные газы охлаждаются с 800 до 400°, отводимое тепло используется на образование пара (0,9—1,0 т пара на 1 т кислоты). Дальнейшее охлаждение газов до 40—50° производится в холодильнике-конденсаторе 16, одновременно здесь образуется азотная кислота (53—56% HNO_3) в количестве до 50% от общей ее выработки в агрегате.

На некоторых заводах для более полного использования тепла нитрозных газов между котлом-утилизатором и холодильником-конденсатором устанавливают подогреватель воздуха (в том случае, если сжатие производится поршневыми компрессорами, при использовании которых температура сжатого воздуха не превышает 40—50°) или ставят подогреватель выхлопных нитрозных газов, направляемых далее в детандер.

Из нитрозных газов по выходе из холодильника 16 выделяется образовавшаяся азотная кислота, поступающая в среднюю часть колонны 18, предварительно пройдя фильтр 17, для улавливания платины, частицы которой уносятся газами из контактного аппарата, а наиболее крупные из них оседают при конденсации паров.

Добавочный воздух в количестве до 20% от основного объема вводится в конденсатор-холодильник 16 или в нижнюю часть абсорбционной колонны 18. Нитрозные газы движутся в абсорбционной колонне снизу вверх, последовательно проходя через все тарелки противотоком стекающей кислоты, концентрация которой увеличивается от верхней тарелки к нижней. Содержание окислов азота в газах уменьшается в обратном порядке — от нижней тарелки к верхней. В ранее существовавших азотнокислотных системах насадка колонн состояла из колпачковых тарелок. В настоящее время применяются более эффективные ситчатые тарелки. Тепло, выделяющееся в колонне при переработке нитрозных газов в азотную кислоту, отводится водой, проходящей через змеевики, расположенные на тарелках. Продукционная кислота, имеющая концентрацию 58—60% HNO_3 , отводится из колонны через автоматический спускной клапан 19. В кислоте содержится до 2—4% раство-

ренных окислов азота, поэтому кислоту продувают воздухом. Выделяющиеся при этом окислы азота поглощаются водой в отдельной колонне, в результате получается 50%-ная азотная кислота, которую смешивают с продукционной кислотой. Выхлопные нитрозные газы на выходе из колонны 18 содержат до 0,15—0,2% окислов азота в зависимости от нагрузки и времени года. Средняя степень переработки окислов азота в азотную кислоту на установках, работающих под давлением, составляет 97—99%.

Выхлопные газы, давление которых на 1,5—2 ата ниже начального давления воздуха, подогреваются в аппарате 8 за счет тепла полученного пара или тепла нитрозных газов (см. выше) и поступают в турбину расширения 3, установленную на одном валу с воздушным турбокомпрессором 4. Таким образом, рекуперируется от 20 до 40% энергии, затраченной на сжатие воздуха.

Пуск системы производится при разрежении, для создания которого на трубопроводе за абсорбционной колонной устанавливается эжектор 9.

Приводим поверхность теплообмена некоторых аппаратов описанной системы, отнесенную к 1 т HNO₃, получаемой в сутки:

Аппараты	Поверхность, м ² /т HNO ₃ в сутки	Примечания
Испаритель жидкого аммиака	0,6	Расход пара 190 кг, температура газообразного аммиака 70°
Котел-утилизатор	0,33	Перепад температуры нитрозных газов от 800 до 400°
Холодильник-конденсатор	30	Охлаждение газов с 200 до 30°, расход воды 65 м ³
Охлаждающие змеевики в абсорбционной колонне	1	

Указанная удельная поверхность теплообмена котла-утилизатора соответствует 24 м² на 1 т пара, получаемого в сутки. Расходные коэффициенты для описанной системы:

	На 1 т HNO ₃	На 1 т азота
Аммиак, т	0,29—0,295	1,3—1,33
Электроэнергия, кет-ч	340—500	1530—2250
Вода, м ³	110—170	495—765
Пар, т	0,2—0,6	0,9—2,7
Платина, г	0,15—0,2	0,67—0,9

Основным препятствием широкому распространению метода получения азотной кислоты при повышенном давлении являлся большой удельный расход электроэнергии (на 1 т продукции). Поэтому проводились поиски способов сокращения расхода энергии путем рекуперации ее из сжатых выхлопных газов.

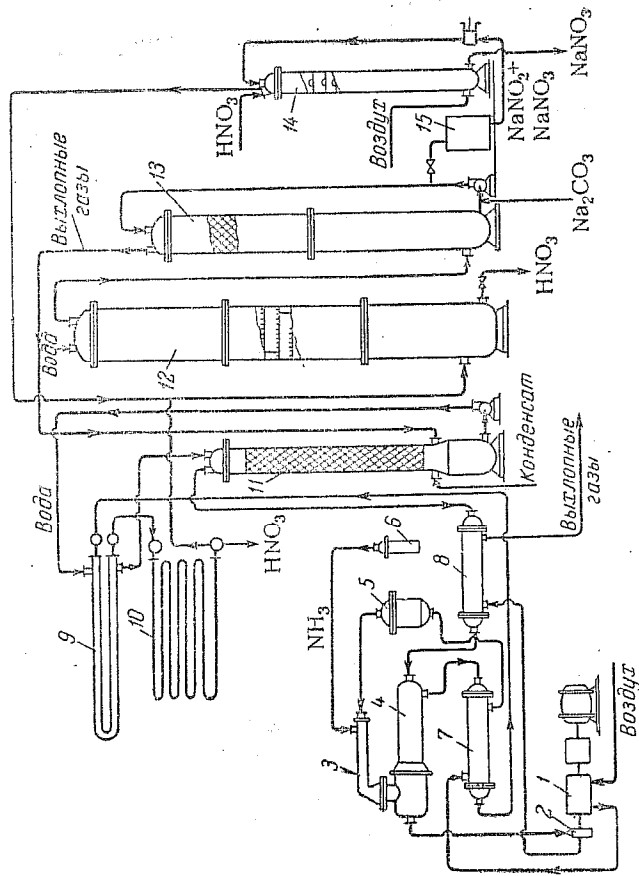


Рис. 78. Схема установки, работающей под давлением 9 ата с высокой степенью рекуперации энергии сжатых газов.

1—воздушный турбокомпрессор; 2—турбина расширения; 3—смеситель и конвектор; 4—теплообменник; 5, 6—фильтры воздуха и аммиака; 7, 8—подогреватель воздуха и выхлопных газов; 9—подогреватель воды; 10—холодильник-конденсатор; 11—сатуратор; 12—абсорбционная колонна; 13—щелочная колонна; 14—инертная колонна; 15—бак для шлакоков.

На рис. 78 представлена одна из схем, по которой рекуперация энергии может быть доведена до 60% от первоначального расхода. В этом случае расход энергии будет только на 40% выше, чем в системах, работающих при атмосферном давлении.

Очищенный воздух сжимается в турбокомпрессоре 1 до 9 ата и в теплообменнике 7 подогревается теплом нитрозных газов до 350°. Далее подогретый воздух проходит через поролитовый фильтр 5 и смешивается с профильтрованным в аппарате 6 газообразным аммиаком, образуя смесь, содержащую 10—11% NH₃.

Аммиачно-воздушная смесь сжигается в конверторе 3 на платино-родиевом катализаторе при 900° с образованием нитрозных газов. Для сохранения тепла реакции окисления аммиака конвертор конструктивно скомбинирован в один аппарат с высокотемпературным теплообменником 4, распределительная коробка которого в зоне горячих нитрозных газов футерована жаростойким кирпичом.

В конструктивном отношении высокотемпературный теплообменник 4 представляет собой сложный аппарат, работающий в очень жестких условиях.

В этом теплообменнике нитрозные газы охлаждаются с 850 до 480°, нагревая при этом с 140 до 500° выхлопные газы, которые поступают затем в турбину расширения 2. Нитрозные газы, выходящие из теплообменника 4, охлаждаются с 480 до 220° в подогревателе воздуха 7, нагревая воздух до 350°.

В обычной системе, работающей под давлением, конденсатор-холодильник представляет собой один аппарат; в данной системе он разделен на два аппарата с различным режимом охлаждения. Первый по ходу газа аппарат 9, в котором нитрозные газы охлаждаются с 220 до 85°, является нагревателем воды, которая от начальной температуры 60° перегревается до 105° и поступает затем на орошение насадки сатуратора 11. В сатураторе выхлопные газы подогреваются и одновременно насыщаются парами воды с увеличением объема газов примерно на 10%. Вода циркулирует через подогреватель 9 в сатуратор при помощи центробежного насоса. Для пополнения расхода воды в нижнюю часть сатуратора подают конденсат. Таким образом, тепло окисления окиси азота используется, насколько возможно, на подогрев воды и получения пара для увеличения объема выхлопных газов и повышения их температуры. Далее нитрозные газы охлаждаются водой в холодильнике-конденсаторе 10, и эта часть тепла газов теряется.

Дальнейшая переработка нитрозных газов в кислоту (концентрацией до 60% HNO_3) производится обычным способом в абсорбционной колонне 12 той или иной конструкции с последующим поглощением остатков окислов азота в колонне 13, орошаемой раствором щелочи (в некоторых случаях щелочная абсорбция не применяется).

Выхлопные газы проходят в обратном направлении сатуратор 11. Здесь их температура повышается до 93°. Далее выхлопные газы поступают в подогреватель 8, где газы, идущие из турбины 2, подогревают их до 140°. Затем выхлопные газы нагреваются до 500° в теплообменнике 4 теплом уходящих с контактных сеток нитрозных газов, которые при этом охлаждаются с 850 до 480°. Пройдя такой цикл, выхлопные газы

поступают в турбину расширения 2, где их давление уменьшается с 7 до 1,2 ата, а температура снижается до 225°. При этом рекуперируется до 60% энергии, затраченной на сжатие воздуха.

Описанная схема характеризуется отсутствием парового котла-утилизатора и использованием всего реакционного тепла для рекуперации энергии.

Ниже приводятся расходные коэффициенты при получении разбавленной азотной кислоты по этой схеме:

	На 1 т HNO_3	На 1 т азота
Аммиак, т	0,295	1,33
Электроэнергия, <i>квт-ч</i>	144	648
Охлаждающая вода, <i>м³</i>	135	608
Конденсат, <i>м³</i>	0,6	2,68
Пар, <i>м³</i>	0,14	0,63
Платина, <i>г</i>	0,150	0,675

В последние годы на ряде азотнокислотных заводов стали применять системы, работающие при среднем давлении (3,5—4 ата). Для сжатия воздуха в них используется турбокомпрессор, который приводится в движение паровой турбиной и турбодегадером, насаженными на один вал с компрессором. В качестве экономичного двигателя для привода турбокомпрессора может быть использована также газовая турбина, оглячаясь от паровой турбины тем, что рабочим веществом в ней является не пар, а продукты горения природного газа.

В турбодегадере используется тепло сжатых выхлопных газов. Полученный в котле-утилизаторе пар (давление 40 ат) поступает в паровую турбину. Если количество получаемого пара недостаточно для сжатия воздуха до требуемого давления, предусматривается подача пара со стороны. Тепло нитрозных газов, прошедших котел-утилизатор, используется для подогрева выхлопных газов и нагревания воды, поступающей в котел.

Нитрозные газы, содержащие относительно малое количество водяных паров, не сразу поступают в систему абсорбции для переработки в азотную кислоту, а предварительно проходят окислительную башню. Благодаря высокой степени окисления газов при их охлаждении водой конденсируется азотная кислота повышенной концентрации. Она может быть выведена из системы и после продувки для удаления растворенных окислов азота направлена на товарный склад.

Описанная схема (фирмы «Монтекатини») характеризуется несколько пониженной степенью конверсии аммиака по сравнению с достигаемой в системах, работающих при атмосферном

давлении. Однако это, видимо, может быть частично компенсировано повышением температуры реакции. Так, при 850° степень конверсии достигает 98,5%, а при снижении температуры до 730° уменьшается до 96%. Выбрав среднюю температуру 815°, можно достигнуть достаточно высокой степени конверсии аммиака при сравнительно небольших потерях платино-родиевого катализатора (0,08 г на 1 т азотной кислоты).

Таким образом, при переходе от систем, работающих при атмосферном давлении, к системам, в которых процесс проводится под давлением 3,5—4 ат, потери катализатора увеличатся примерно в 1,5 раза. Но при этом они все же будут в 2 раза меньше, чем на установках, работающих при 8—9 ат.

Регенерацию сеток в описанной системе производят через каждые 3—4 месяца, т. е. примерно в 3 раза чаще, чем на установках, работающих под атмосферным давлением. Капитальные затраты на сооружение установки среднего давления меньше, чем для системы, работающей при атмосферном давлении; кроме того, опадает необходимость щелочного поглощения окислов азота из выхлопных газов. Количество пара давлением 40 ат, получаемого в котле-утилизаторе, достигает 1,5 т на 1 т продукционной кислоты.

5. Аппаратура систем, работающих под давлением

Контактный аппарат. Показанный на рис. 79 контактный аппарат состоит из двух частей, соединенных фланцами. Нижняя часть представляет собой конусообразную чашу, отлитую из кислотостойкого металла и снабженную водяной рубашкой. В круглое отверстие чаши закладываются 8 колосников из никрома. На колосники кладут сетку из хромоникелевой проволоки с редким плетением, на которую помещают 16—18 платино-родиевых сеток. Во фланце чаши имеются два отверстия: одно для отбора проб газа, другое для термометра, измеряющей температуру нитрозных газов.

Головка контактного аппарата представляет собой конус с боковым штуцером для подвода аммиачно-воздушной смеси. Наверху головки вставлено толстое кварцевое стекло для наблюдения за накалом и состоянием сеток. Сбоку головки имеется отверстие, через которое производится зажатие аппарата, отверстие закрывается пробкой с конической нарезкой. К боковому штуцеру головки присоединен на фланце смеситель аммиака с воздухом. Во фланце между головкой контактного аппарата и смесителем закладывается сетка из тонкой хромоникелевой проволоки для предохранения платиновых сеток от попадания на них грубых загрязнений и кусков асбеста.

Головка контактного аппарата изготовляется из никеля или хромоникелевой стали с никелевой футеровкой или без нее.

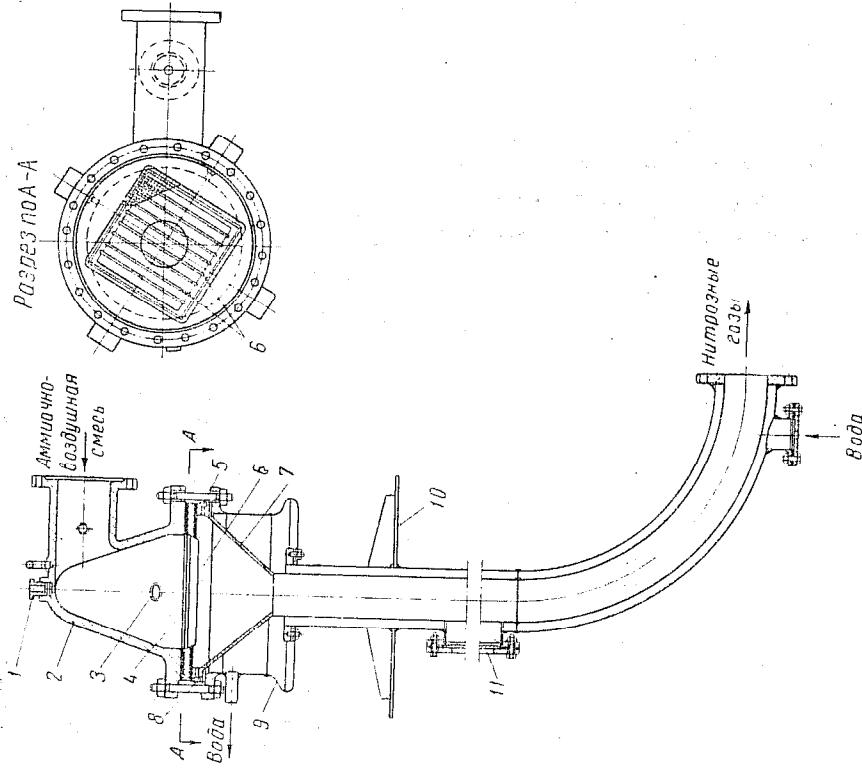


Рис. 79. Контактный аппарат, работающий под давлением 8 атм.

1—смотровое стекло; 2—головка аппарата; 3—окно для зажигания; 4—катализаторные сетки; 5—отверстие для термометра; 6—колосники; 7—чаща; 8—отверстие для отбора проб газа; 9—водяная рубашка; 10—опора; 11—лок для чистки рубашки.

Основные размеры контактного аппарата (в мм):

Сечение в месте закладки контактных сеток	400×400
Диаметр фланцев	730
Высота верхнего конуса	500
Общая высота аппарата	875
Толщина стенок	
верхнего конуса	26
нижней чаши	12

В последние годы стали применять аппараты с круглыми сетками общим диаметром 520 мм и рабочим диаметром 500 мм. Производительность этих аппаратов составляет 12—20 т аммиака в сутки.

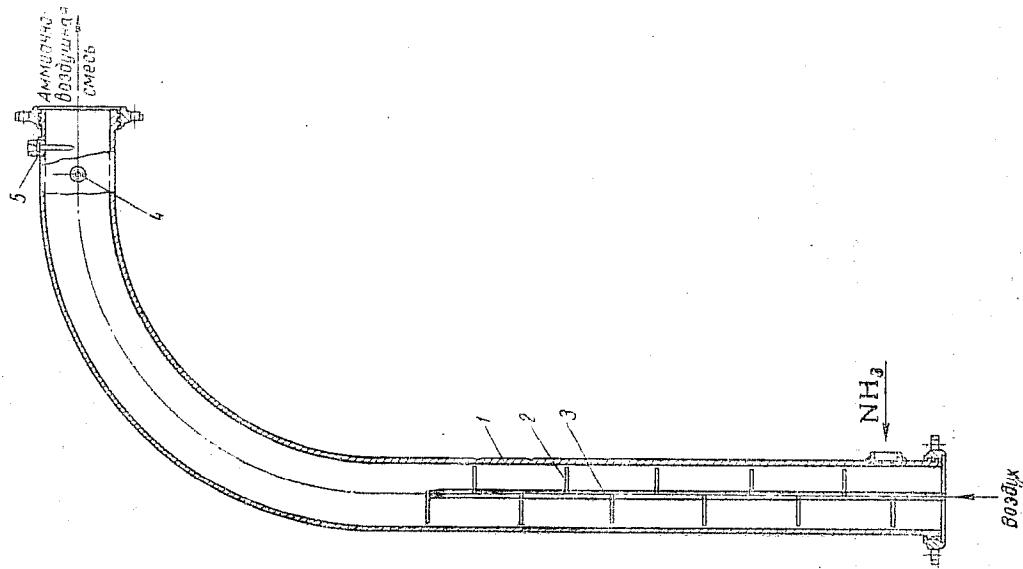


Рис. 80. Смеситель аммиака и воздуха:
3—труба смесителя; 2—лопатки; 3—стержень; 4—трубка для отбора проб; 5—тильза термометра.

Смеситель аммиака и воздуха. На рис. 80 показан смеситель аммиака и воздуха диаметром 216 мм с толщиной стенок 13 мм. В смеситель вставлен стержень 3 высотой 1670 мм с 11 лопатками 2. Материал — никель или хромоникелевая сталь.

Котел-утилизатор. Одна из конструкций парового котла для утилизации тепла нитрозных газов представлена на рис. 81. Пучок изогнутых трубок (диаметр трубки 57 мм) помещен в корпус котла, имеющий диаметр 1400 мм и длину 2365 мм.

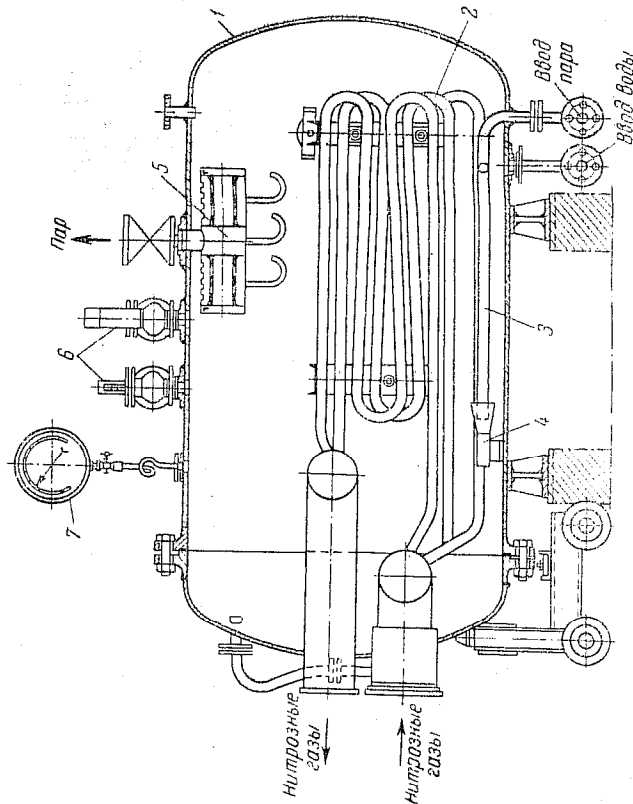


Рис. 81. Котел-утилизатор:

1—корпус котла; 2—нагревательные трубки; 3—труба для подачи пара при разогреве котла; 4—инжектор; 5— влагоделитель; 6— предохранительные клапаны; 7—манометр.

Корпус изготовлен из углеродистой стали толщиной 15 мм и рассчитан на давление пара до 12 ат. С одного торца он закрыт приваренной крышкой, с другого торца — крышкой на фланцах, которую вместе с нагревательными трубками можно отсоединять от корпуса при ремонте. Входной штуцер для нитрозных газов снабжен рубашкой, в которую может поступать вода из водяного пространства котла. Образующийся пар отводится через трубку в паровую зону.

Поверхность нагрева котла равна 18,5 м², производительность 2—2,2 т/час.

Подогреватель воздуха. На рис. 82 показана одна из конструкций теплообменника для подогрева воздуха теплом нитрозных газов, выходящих непосредственно из контактного аппарата. По трубкам (60 шт.) проходят нитрозные газы, в межтрубном пространстве — воздух. Трубки на входе газа ввальцованы в трубную решетку, на выходе в решетке имеется сальниковое уплотнение. Входная крышка теплообменника охлаждается водой.

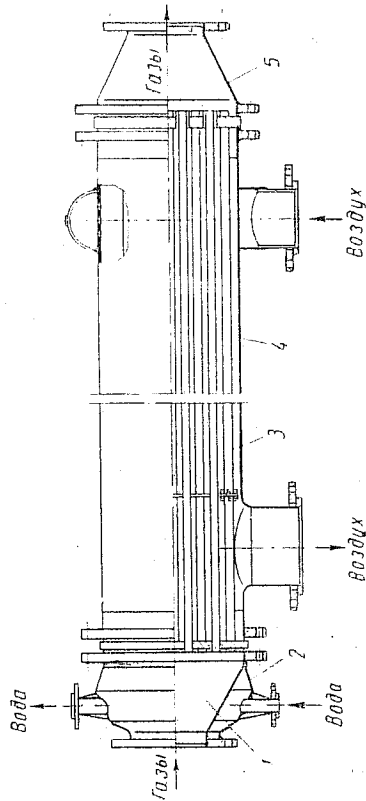


Рис. 82. Подогреватель воздуха:
1—входной конус; 2—водная рубашка; 3—трубки; 4—корпус; 5—выходной конус.

Характеристика подогревателя:

Трубки	
диаметр, мм	21
длина, мм	3465
количество	60
Корпус	
диаметр, мм	376
длина, мм	3996
Поверхность теплообмена, м ²	15
Температура нагреваемого воздуха, °С	30
на входе	300—350
на выходе	

Холодильник-конденсатор. Обычно применяется холодильник-конденсатор погружного типа. В стальной коробке длиной 6880 мм, шириной 762 мм и высотой 2680 мм находится 14 труб диаметром 70 мм. На один агрегат ставят три такие секции по верхнюю теплообмена 58 м² каждая.

Абсорбционная колонна. На рис. 56 (стр. 183) была представлена абсорбционная колонна тарельчатого типа, диаметром 1700 мм и общей высотой 13 037 мм, состоящая из четырех соединенных царг. В нижнюю царгу под первую тарелку поступают нитрозные газы, которые, поднимаясь вверх, про-

ходят 38 тарелок. Противотоком газам стекает кислота, поглощающая окислы азота. Кислотный конденсат из холодильника конденсатора подается на 4—7-ю тарелку (считая от основания колонны). Продукционная кислота отводится из нижней части колонны через трубку, опущенную до ее дна.

На каждой тарелке имеется 37 барботажных колпачков с зубчиками, закрывающих столько же газовых стаканчиков. Для охлаждения протекающей кислоты на тарелке уложены эвиевки из труб диаметром 17 мм. Количество эвиевников на тарелках различно: на нижних тарелках больше, на верхних — меньше.

Для перетока кислоты с вышележащей тарелки на нижележащую служит переливная трубка диаметром 133 мм, которая входит в стакан, находящийся на нижележащей тарелке. Высока переливной трубки над тарелкой равна 50 мм, что вполне достаточно для создания глубины барботажа. Расстояние между тарелками одинаково по всей высоте колонны и составляет 300 мм. Это расстояние фиксируют при помощи распорных болтов.

Общая поверхность охлаждения колонны равна 1 м² на 1 т HNO₃, получаемой в сутки. Вес колонны 15,4 т.

В заводских условиях наибольшая концентрация кислоты достигается на 4—5-й тарелке колонны. При повышенных нагрузках первые 5 тарелок работают не как поглощительные, а как окислительно-восстановительные.

Царги колонны изготавливают обычно из листовой стали 1Х18Н9Т толщиной 10 мм посредством электросварки. В качестве прокладок между фланцами применяют плетеный шнур из чистого асбеста (пропитанный горным воском и натертым графитовым порошком) или шнур из поливинилхлорида.

Для уплотнения тарелок употребляют шнур, который закрепляют на месте путем забивки проволоки толщиной 5 мм между бортом тарелки и стенкой колонны. Охлаждающие эвиевки закрепляют в стенке колонны посредством развальцовки, место закрепления усиливается приварной бобышкой.

Показатели абсорбционных колонн описанного типа:

Нагрузка по газу (в пересчете на 0° и 760 мм рт. ст.), м ³ /час	8100
Линейная скорость газа, м/сек:	
в колонне	0,19
в газовых стаканчиках тарелки	2,5
в прорезях барботажных колпачков	3,4
Количество жидкости, стекающей с тарелки, л/сек	0,81
Скорость жидкости в переливном патрубке, м/сек	0,183

Турбокомпрессоры. Показатели работы турбокомпрессоров, изменяемых для сжатия воздуха, приведены ниже:

Температура воздуха на всасе, °С	+20	+40
Объем засасываемого воздуха (в пересчете на 0° и 760 мм рт. ст.), м ³ /час	20 000	17 400
Конечное давление воздуха, ата	9	9
Количество газа, проходящего через рециркуляционную турбину, м ³ /час	16 700	14 500
Давление на входе в турбину, ата	6	6
Противодавление за турбиной, ата	1,1	1,1
Температура газов на входе в турбину, °С	150	150
Отдача мощности турбиной, кэлт	700	550
Расход мощности на валу компрессора (без учета работы турбины), кэлт	2 215	2 040
Расход энергии на клеммах двигателя (без турбины), кэлт-ч	2 330	2 150
Расход энергии на сжатие воздуха (на 1 т HNO ₃), кэлт-ч	476	507
без рециркуляции энергии	334	377
с рециркуляцией энергии		

6. Пуск и остановка системы, работающей под давлением

Перед пуском установки аппаратуру и коммуникации тщательно проверяют на герметичность посредством опрессовывания воздухом. Одновременно с испытанием агрегата на герметичность проверяют исправность всех контрольно-измерительных приборов.

Пуск установки производят в следующем порядке. Разогревают паром котел-утилизатор и испаритель аммиака и доводят давление в них до рабочего (согласно инструкции). Приводят в действие компрессор, подающий сжатый воздух в контактное отделение, закрывают регулирующий выхлопной вентиль и включают эжектор. Подачу пара в эжектор регулируют с таким расчетом, чтобы в системе было небольшое разрежение. Включают ток в автоматическую систему регулирования подачи аммиака. Подают конденсат в колонну и воду для охлаждения.

Далее продувают аммиачную линию, после чего подают в контактный аппарат аммиачно-воздушную смесь, содержащую 9—10% аммиака. Разогревают катализаторные сетки до температуры темно-красного каления, наблюдая за их состоянием через смотровое стекло в крышке контактного аппарата.

Когда сетки раскалятся, отверстие для розжига завинчивают пробкой. Постепенно добавляют воздух и аммиак до нормальной нагрузки и затем повышают давление в агрегате до

заданного путем открытия регулирующего вентиля в конце системы и прекращения подачи пара в эжектор.

При плановой остановке системы операции ее выключения проводятся в такой последовательности:

- 1) снижают нагрузку по аммиаку и доводят температуру до 700°;
- 2) по-агрегатно прекращают подачу аммиака в смеситель;
- 3) уменьшают поступление основного воздуха и прекращают подачу дополнительного;
- 4) снижают давление в агрегате, постепенно открывая хвостовой вентиль и закрывая головной вентиль на трубопроводе для основного воздуха. Продувка агрегата воздухом при спуске давления продолжается 20—30 мин., до полного удаления из аппаратуры нитрозных газов.

7. Комбинированные способы производства азотной кислоты

Схема установки для получения азотной кислоты по комбинированному методу, разработанному в СССР, приведена на рис. 83. Окисление аммиака проводится при атмосферном давлении и контактное отделение оформлено так же, как в обычных системах, работающих под давлением 1 ата, поэтому на схеме оно не показано. Абсорбция окислов азота проводится при повышенном давлении.

Нитрозные газы по выходе из котла-утилизатора проходят скоростной холодильник 1, в котором происходит быстрое охлаждение их до 35—45°, образующийся при этом конденсат содержит 2—3% HNO₃. После выделения основного количества реакционной воды в скоростном холодильнике нитрозные газы охлаждаются в обычном газовом холодильнике 2, где отделяется 25—30%-ная азотная кислота.

Далее нитрозные газы сжимаются до давления 4 ата турбокомпрессором 5 и поступают в окислитель 7. Здесь значительная часть окиси азота окисляется присутствующим в газах хлородом воздуха до двуокиси азота. Этот процесс под повышенным давлением протекает с довольно большой скоростью и происходит интенсивное выделение тепла, вследствие чего нитрозные газы, поступающие в окислитель при 120—130°, разогреваются до 200—220° на выходе из окислителя.

Во избежание потерь тепла в окружающую среду окислитель снабжают теплоизоляцией, что дает возможность использовать тепло реакции окисления окиси азота для подогрева выхлопных газов в теплообменнике 8 и далее трансформировать тепловую энергию в электроэнергию в турбине расширения 6.

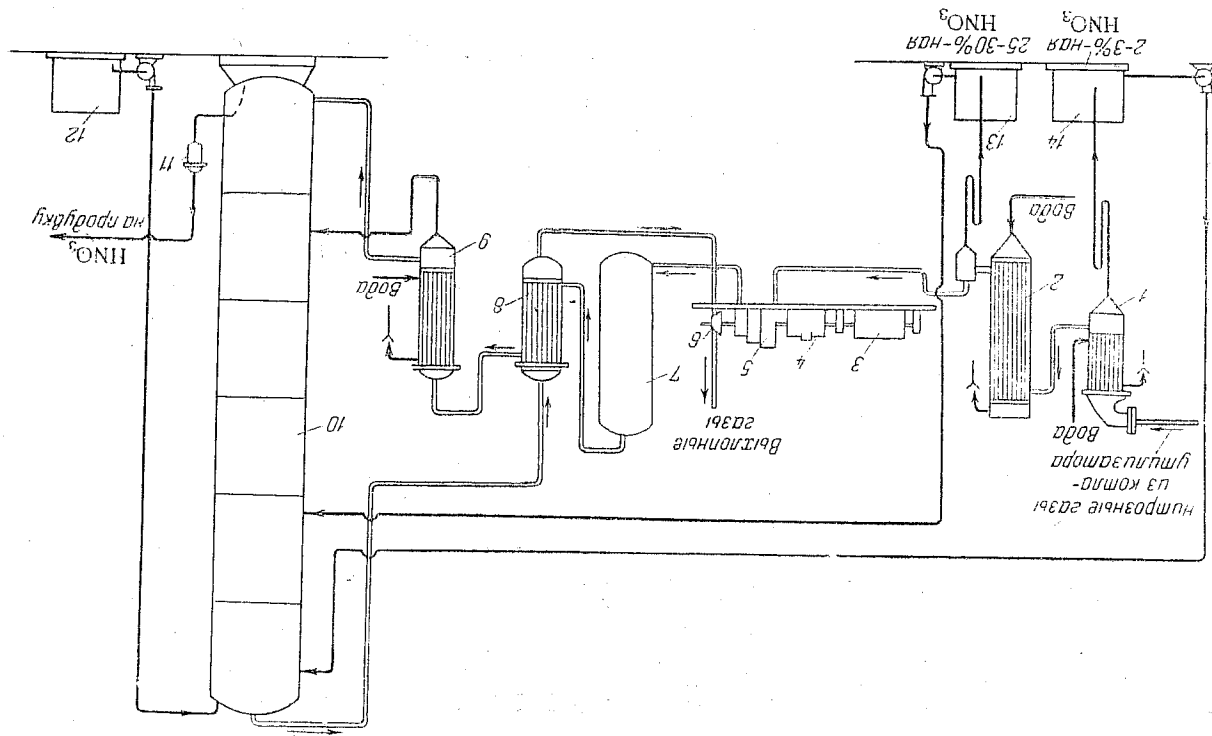


Рис. 83. Схема установок для получения разбавленной азотной кислоты комбинированным способом: 1—скоростной холодильник; 2—холодильник; 3—двигатель турбокомпрессора; 4—редуктор турбокомпрессора; 5—турбокомпрессор для сжатия нитрозных газов; 6—турбина для расширения выхлопных газов; 7—окислитель; 8—теплообменник (подогреватель выхлопных газов); 9—холодильник-конденсатор; 10—абсорбционная колонна; 11—кислотный клапан; 12—сборник конденсата; 13, 14—сборники азотной кислоты.

В теплообменнике 8 нитрозные газы охлаждаются до $90-110^{\circ}$, а выхлопные газы нагреваются с 35° до $170-180^{\circ}$. Нитрозные газы затем охлаждаются водой в холодильнике-конденсаторе 9, при этом конденсируется азотная кислота, концентрация которой почти равна концентрации продукционной кислоты. Предварительно хорошо окисленные и охлажденные нитрозные газы поступают в абсорбционную колонну 10 с ситчатыми тарелками и расположенными на них охлаждающими змеевиками и, проходя колонну снизу вверх, поглощаются водой с образованием азотной кислоты.

Выходящие из абсорбционной колонны выхлопные газы, содержащиеся в зависимости от размеров абсорбера и конструкции тарелок от 0,05 до 0,25% объема окислов азота, подогреваются в теплообменнике 8 и поступают в турбину расширения 6, установленную на одном валу с турбокомпрессором 5. В турбине газы расширяются (перепад давления с 2,8—2,6 атм до 1,1 атм) и отдают тепло, затраченное при сжатии нитрозных газов, охлаждаясь при этом от $170-180$ до 100° . При этой температуре газы выводятся в атмосферу. Продукционная азотная кислота, имеющая концентрацию HNO_3 от 50 до 65—70% (в зависимости от конструкции абсорбционного аппарата), проходит отбелку для отделения растворенных окислов азота и направляется на склад.

Абсорбционные колонны старой конструкции были снабжены колпачковыми тарелками с соответствующими расстояниями между ними, требуемыми для создания объема, необходимого при окислении окиси азота. В последние годы стали применять ситчатые тарелки, что позволило создать пенистый режим в абсорбционной части аппарата, это значительно ускорило процесс поглощения окислов азота.

Ситчатая абсорбционная колонна (рис. 84) представляет собой сварной вертикальный цилиндрический сосуд, выполненный из листовой стали 1X18H9T толщиной 8 мм; диаметр колонны 3000 мм, высота 44730 мм. Насадка колонны состоит из 40 тарелок, располагаемых по высоте на различных расстояниях друг от друга: в нижней части с интервалом 1200 мм, в верхней 1000 мм. Ситчатые тарелки имеют отверстия диаметром 2 мм, расположенные в шахматном порядке с шагом 9 мм. Тарелки устанавливаются на балочных опорах в строго горизонтальном положении.

При прохождении газов в колонне снизу вверх со скоростью в свободном сечении $0,3-0,4$ м/сек и потоке жидкости, направленной сверху вниз, на тарелках образуется пена с большой поверхностью раздела фаз, что способствует интенсивному массообмену.

Для перетока жидкости с вышележащей тарелки на ниже лежащую служат две параллельно работающие переточные трубки диаметром 57×3,5 мм, отделенные от барботажной зоны перегородкой высотой 250 мм, расположенной в виде хорды. Нижние концы переточных трубок опущены в приемный карман нижележащей тарелки, из этого кармана жидкость растекается по плоскости тарелки, направляясь к переточным трубкам, расположенным в 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), через которые пропускается вода.

Суммарная поверхность охлаждения в колонне равна 500 м². Она распределяется следующим образом:

№ тарелок (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

Для ремонта деталей, расположенных внутри колонны, в стенке ее на каждой тарелке, снабженной охлаждающими змеевиками, предусмотрены лазы диаметром 620 мм. По высоте колонны размещены штуцеры для ввода кислоты, образующейся в системе и подаваемой в колонну на соответствующую тарелку для укрепления, а также штуцеры для взятия проб кислоты.

Через нижний штуцер диаметром 620 мм в колонну вводятся нитрозные газы, штуцер диаметром 529 мм, расположенный на верхней крышке, предназначен для отвода выхлопных газов, штуцер диаметром 57 мм — для подачи на верхнюю тарелку водяного конденсата.

Внутренний объем колонны равен 316 м³, что соответствует удельному объему 2,34 м³/т HNO₃, вырабатываемой агрегатом в сутки при давлении 3—3,5 ата. Удельная поверхность охлаждения соответственно равна 3,72 м²/т HNO₃ в сутки. Вес колонны составляет 58 т, из них 55 т нержавеющей стали.

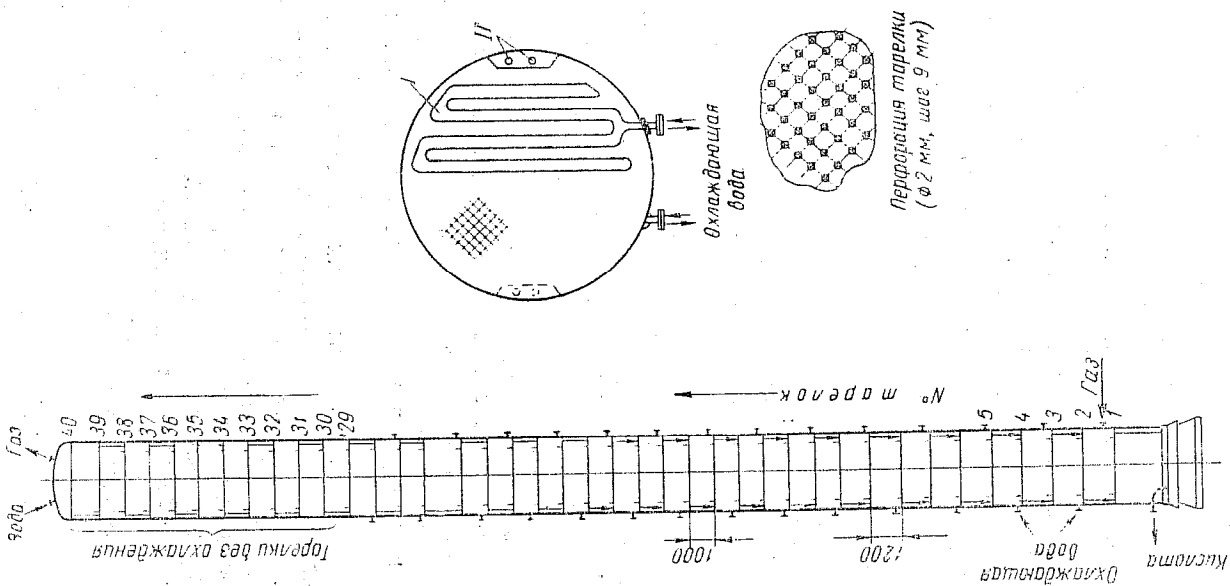


Рис. 84. Схема ситчатой абсорбционной колонны для получения разбавленной азотной кислоты под давлением 3—3,5 ата.

I — охлаждающие змеевики; II — переточные трубки.

Расходные коэффициенты для комбинированной системы, вырабатывающей 47—50%-ную азотную кислоту:

	На 1 т HNO ₃	На 1 т азота
Аммиак, т	0,287	1,3
Электроэнергия, кал-ч	230	1050
Вода охлаждающая, м ³	180	820
Пар (отход, давление 40 ата, 450°), т	0,67	3,04
Платина, г	0,049	0,222

Примерные показатели работы турбокомпрессоров, применяемых для сжатия нитрозных газов, приведены в табл. 53.

Таблица 53
Характеристика турбокомпрессоров для сжатия нитрозных газов

Показатели	Турбокомпрессоры		
	Невского завода им. Дегдина	фирмы «Браун-Борвер»	фирмы «Эшер-Вис»
Число оборотов вала турбокомпрессора, об/мин.	8100	8250	5900
Охлаждение	—	Внутреннее	Внешнее
Условия всасывания			
температура, °С	+50	+50	+50
давление, ата	0,925	0,97	0,97
Объем газа в условиях всасывания, м ³ /час	30600	18900	18900
Конечное давление, ата	3,5	7,4	7,0
Количество газа, проходящего через рекуперационную турбину, м ³ /час	16200	10000	10000
Число оборотов турбины, об/мин.	8100	8250	5900
Давление газа на входе в турбину, ата	2,9	5	5
противодавление за турбиной, ата	1,03	1,1	1,1
Температура газов на входе в турбину, °С	170	100	До 450
Отдача мощности турбиной, квт	560	300	845
Степень рекуперации электроэнергии, %	До 40	15	48,5
Расход мощности на валу турбокомпрессора, квт	1420	1830	1655
Коэффициент полезного действия турбокомпрессора (включая редуктор), %	—	59,3	67
Расход охлаждающей воды (t=30°), м ³ /час	280	—	—
Расход электроэнергии, квт:			
на клеммах двигателя	—	1980	1740
на 1 т HNO ₃ (с учетом рекуперации энергии)	190	442	295

Новейшие исследования процесса абсорбции окислов азота показали, что окис азота окисляется не только в газовой, но и в жидкой фазе.

Французская фирма «Этаблисман Кюльман» разработала и построила в 1957 г. комбинированную систему получения азотной кислоты при давлении абсорбции 4 ата с использованием абсорбционных тарелок, работающих в равномерном режиме (фр. пат. 1090510 от 20 сентября 1954 г.). Окисленные окис азота на тарелках протекает в жидкой фазе параллельно с поглощением двуокиси азота водными растворами азотной кислоты. Благодаря такой конструкции тарелок удалось получить азотную кислоту, имеющую концентрацию HNO₃ до 70% (при выходе по абсорбции 0,99—0,995).

В Советском Союзе разработан способ получения 65—70%-ной азотной кислоты с применением «зонального» абсорбера (авт. свид. СССР 131344 от 11 июля 1960 г.).

По французскому патенту № 1141022 от 26 августа 1957 г. процесс окисления аммиака предложено проводить под давлением 3—3,5 ата и абсорбцию при давлении 5—10 ата. По мнению авторов предложения, при этом создаются оптимальные условия производства азотной кислоты в отношении ее выхода и капитальных затрат на сооружение установки.

8. Получение окиси азота из воздуха с последующей переработкой в азотную кислоту

В последние годы в Висконсинском университете (США) был разработан способ получения окиси азота из воздуха при высокой температуре, достигаемой в процессе сжигания природного газа (рис. 85).

По этому способу в печи 3 сжигается газообразное топливо, смешанное с подогретым воздухом, при этом развивается температура примерно 2200° и образуется около 2% NO. Газы быстро охлаждаются в одном из рекуператоров 2, которые работают попеременно: в одном происходит охлаждение продуктов сжигания газа, нагревающих насадку рекуператора, в другом аккумулярованное тепло нагревает воздух, поступающий в печь. Футеровка печи и насадка рекуператоров выполняются из окиси магния. Рекуператоры поочередно переключаются.

В подогревателе 4 газы нагреваются до 300—320° и поступают в нижнюю часть колонны 8, где нагреваются силикагель, из которого при этом десорбируются поглощенные им окислы азота.

Далее газы направляются в нижнюю часть колонны 5 и подогреваются там силикагель для удаления поглощенной им воды. Затем в холодильнике 6 газы охлаждаются последова-

тельно водой и рассолом до 7° . При этом выделяется часть содержащейся в газах воды, которая в присутствии окислов азота образует слабую азотную кислоту (кислый конденсат). Оставшаяся в газах влага поглощается силикагелем в верхней части колонны 5. Осушенные таким образом нитрозные газы окисляются в аппарате 7 при охлаждении до -50° в присутствии силикагеля (катализатора). Окисленные на 85—90% газы проходят верхнюю часть колонны 8, в которой подвижной слой силикагеля адсорбирует двуокись азота при температуре -10° в начале и $+50^{\circ}$ в конце процесса. Степень улавливания NO_2 составляет примерно 95—98%. Выхлупные газы отводятся в атмосферу.

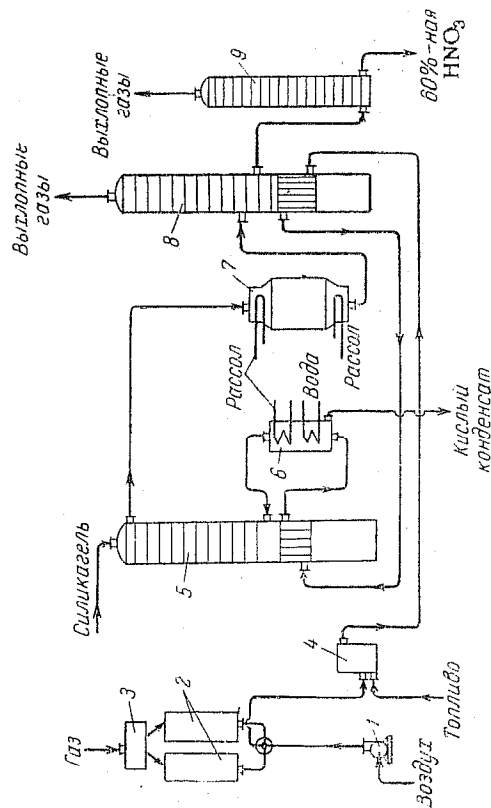


Рис. 85. Схема процесса получения окислов азота из воздуха с переработкой окислов в разбавленную азотную кислоту (висконсинский способ):

1—воздушный вентилятор; 2—рекуператор; 3—печь; 4—подогреватель; 5—колонна для осушки газов и регенерации силикагеля; 6—холодильник газов; 7—окислительный аппарат; 8—колонна для адсорбции и десорбции NO_2 из силикагеля; 9—абсорбционная колонна.

В нижней части колонны 8 окислы азота выделяются из силикагеля при нагревании реакционными газами и продувке небольшим количеством воздуха, в результате получают нитрозные газы, содержащие $\sim 50\%$ NO_2 , которые перерабатываются в колонне 9 в азотную кислоту (концентрация HNO_3 60%). Силикагель возвращается на поглощение окислов в верхнюю часть колонны 8.

Силикагель, служащий в колонне 5 осушителем газов, после обезвоживания в нижней части этой колонны также 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, <i>квт-ч</i> . . .	1100	5000
Топливо, <i>мегакал</i> . . .	4,5	20,4
Охлаждающая вода, <i>м³</i> . . .	12	55
Силикагель, <i>кг</i> . . .	2,7	12,3
Галька (97% MgO), <i>кг</i> . . .	18,1	82,0

В Канадском университете (Монреаль) разработан способ получения под давлением 3,5—5 *атм* газов, содержащих до 3,7% NO . Газы получают при сжигании пропана с воздухом, подогретым до 700° , при температуре примерно 2700° . Создание такой высокой температуры стало возможным благодаря применению вместо окиси магния окиси циркония, которая выдерживает значительно более высокие температуры, чем MgO . Продолжительность реакции в этом процессе не более 0,1 сек., охлаждение газов до 1000° производится водой, далее газы подогривают воздух до 700° . Повышение давления не ухудшает выход окиси азота, при этом уменьшается и степень разложения CO_2 и H_2O , образующихся при сжигании. При давлении 8 *ат* содержание NO повышается до 4%.

Е. А. Казакова, В. Е. Горфункель, Ф. П. Ивановский и др. предложили следующую схему получения окислов азота (авт. свид. СССР № 128452 от 5 февраля 1958 г.), выгодно отличающуюся от висконсинского способа. Для получения газов применяется обогащенный кислородом (до 60% O_2) и тщательно осушенный воздух.

Схема процесса показана на рис. 86. Воздуходувка 1 нагревает воздух в систему. Вначале воздух подогривается до $150—180^{\circ}$ отходящими газами в теплообменнике 5 и через переключающее устройство 2 поступает на раскаленную насадку одного из рекуператоров 3, где нагревается до $1900—2000^{\circ}$. В электрической печи 4 обогащенный воздух нагревается в пламени вольтовой дуги до температуры $2300—2450^{\circ}$, при которой образуется 2,5—2,6% NO . Образовавшиеся нитрозные газы охлаждаются до $250—300^{\circ}$ во втором рекуператоре 3, разогретая его насадку. Рекуператоры переключаются попеременно на нагревание и охлаждение.

Дальнейшее охлаждение нитрозных газов производится в теплообменнике 5 свежим газом и в водяном холодильнике 6, затем газы отфильтровываются от пыли, уносимой из рекуператоров.

Газодувкой 8 через водяной холодильник 9 газы подаются последовательно в два окислителя 10, в которых в качестве ка-

тализатора применяется силикагель. Применение силикагеля становится возможным благодаря отсутствию влаги в нитрозных газах. Тепло реакции окисления отводится в реакторах 10 охлаждающей водой и рассолом. Отсюда газы, имеющие температуру -10° , поступают в колонну 12, где двуокись азота адсорбируется кильцим слоем силикагеля. В процессе проточной адсорбции газы разогреваются до 60° , содержание NO_2 в газе снижается с 2,5 до 0,05—0,03%.

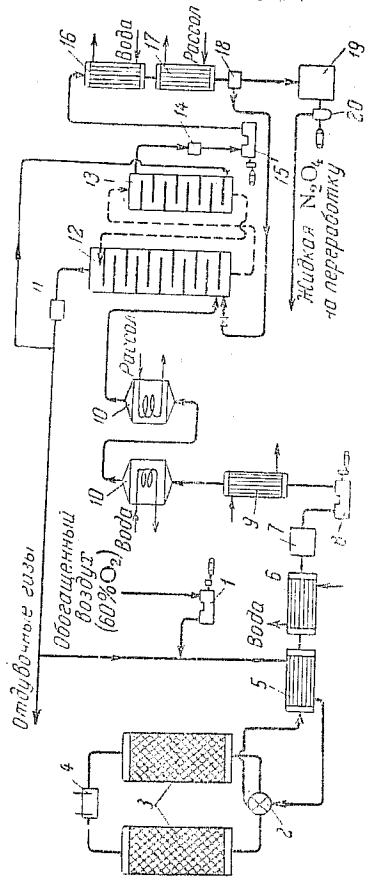


Рис. 86. Схема получения окислов азота из воздуха с последующим выделением жидкой N_2O_4 .

1—воздухоуловка; 2—переключатель; 3—рекуператор; 4—электрическая печь; 5—газовый теплообменник; 6, 9—водяные холодильники; 7, 11, 14—фильтры; 8—газодувка; 10—аппарат для каталитического окисления; 12—адсорбционная колонна; 13—десорбер; 15—компрессор; 16, 17—холодильники-конденсаторы; 18—сепаратор; 19—сорбент; 2—центриробный насос.

Силикагель, насыщенный двуокисью азота, поступает из колонны 12 при температуре -5° в колонну 13, обогреваемую глхим паром с одновременной продукцией обедненных газам. Здесь происходит десорбция окислов из силикагеля, который снова возвращается в адсорбционную колонну 12. Нитрозные газы, выходящие из десорбера 15, содержат до 50% NO_2 и после сжатия в компрессоре 16 легко могут быть сжижены, последовательно проходя водяной холодильник 17 и рассольный газ в сепараторе 18 жидкие окислы можно любым способом переработать в кислоту или другие продукты. Отделившиеся газы возвращаются в адсорбер 12.

Как видно из схемы, на установке, работающей по описанному методу, не получается выхлопных газов. Из системы выводится лишь небольшая часть газа для удаления накопившегося аргона. Отсутствие водяных паров в газах позволяет применять силикагель как в качестве катализатора процес-

са окисления окиси азота в двуокись без предварительного удаления воды, так и в качестве адсорбента двуокиси азота.

9. Сравнительная характеристика различных систем

Для сравнительной оценки различных систем производства разбавленной азотной кислоты следует учитывать ряд факторов, которые определяют выбор той или иной системы: расходные коэффициенты, капитальные затраты, возможность изготовления оборудования, простоту его эксплуатации, назначение продукции и другие специфические требования. Для сравнения систем можно принять средние расходные коэффициенты на 1 т HNO_3 , приведенные в табл. 54.

Таблица 54
Расходные коэффициенты в различных системах производства разбавленной азотной кислоты

Характеристика систем	Расходные коэффициенты на 1 т HNO_3					Содержание HNO_3 в продукционной кислоте %
	аммиак т	платина г	электроэнергия квт-ч	пар т	охлаждающая вода м ³	
Системы, работающие при атмосферном давлении, с водяным охлаждением	0,295	0,05	85	0,1	125	48—50
Системы, работающие под давлением до 8 атм	0,295	0,25	351	0,53	183	58—60
Комбинированные системы	0,295	0,05	353	0,1	183	60—62

Следует также отметить, что система, работающая без давления, и комбинированная система выдают 0,89 т отходящего пара на 1 т HNO_3 , а система, работающая под давлением 8 атм, — 0,67 т пара.

Из сопоставления расходных коэффициентов можно сделать заключение, что система, работающая при атмосферном давлении, наиболее экономична по эксплуатационным расходам. Однако концентрация кислоты, полученной на такой установке, не превышает 50% HNO_3 , комбинированная система выдает кислоту, содержащую 60—62% HNO_3 , новые системы — до 68% HNO_3 . В зависимости от назначения вырабатываемой кислоты преимущества могут оказаться на стороне комбинированной системы или даже системы, работающей под повышенным давлением.

Если учесть все эксплуатационные затраты на выработку разбавленной азотной кислоты и на переработку ее в конечный,

одинаковый во всех случаях продукт, получится следующее соотношение затрат:

Системы		Затраты
Под атмосферным давлением	1
Под давлением до 9 атм	1,26
Комбинированная	1,02

Таким образом, стоимость переработки аммиака в конечный продукт по комбинированному методу почти не отличается от стоимости переработки его при атмосферном давлении. В кон-крежных промышленных условиях иногда выгоднее получить разбавленную азотную кислоту под повышенным давлением, если она перерабатывается в концентрированную азотную кислоту с применением серной кислоты.

Требуемый объем одновременных капитальных затрат на сооружение различных систем, включая все вспомогательные сооружения, можно выразить следующим соотношением:

Системы		Затраты
Под атмосферным давлением	1
Под давлением до 9 атм	0,89
Комбинированная	1,11

Для строительства комбинированной системы требуется больше капиталовложений, хотя контактное отделение в этой системе такое же, как в системе, работающей при атмосферном давлении, но добавочные затраты на сооружение теплоэлектро-централи возрастают.

По энергозатратам системы характеризуются следующими показателями:

Системы		Затраты
Под атмосферным давлением	1
Под давлением до 9 атм	7,2
Комбинированная	5,3

Комбинированная система потребляет меньше энергии, чем система, работающая под повышенным давлением.

Потребность в металле при сооружении различных систем может быть выражена следующими относительными цифрами:

Системы		Затраты
Под атмосферным давлением	1
Под давлением 9 атм	0,54
Комбинированная	0,75

По этому показателю комбинированная система занимает промежуточное положение вследствие того, что давление при-меняется только во второй части производственного цикла,

а потребность в металле для контактного отделения такая же, как в системе, работающей под атмосферным давлением.

В отношении простоты оборудования и удобства его эксплуатации система под атмосферным давлением должна быть поставлена на первое место.

На установках, работающих под давлением, и комбинированных системах имеется сложное и дорогостоящее оборудование — турбокомпрессоры, абсорбционные колонны специальной конструкции, которые требуют весьма квалифицированного обслуживания. Для установок, работающих под повышенным давлением, необходимо большее количество контрольно-измерительных приборов, чем для установок, работающих при атмосферном давлении. Вследствие высокой напряженности платинового катализатора при повышенной плотности газов и в условиях температуры контактирования процесс окисления аммиака требует более тщательного наблюдения и управления и без автоматических приборов практически не проводится. Малейшее отклонения режима контактного аппарата могут привести к сплавлению катализаторных сеток, что приводит к дополнительному увеличению себестоимости продукции.

Кроме рассмотренных выше технико-экономических показателей трех различных методов получения разбавленной азотной кислоты, при выборе системы имеют значение и другие специфические условия, с которыми следует считаться. Сюда относятся: реальная возможность изготовления требуемого оборудования, профиль химического комбината и назначение продукции азотнокислотной установки, наличие отбросного кислорода, сейсмичность района строительства, цены на материалы, сырье и т. д.

Обычно капиталовложения в сооружение азотнокислотных установок составляют от 10 до 15% общего объема капиталовложений, требуемого для строительства азотнокислотных комбинатов. Если принять за 100% капиталовложения на 1 т азотной кислоты в год, требуемые для азотнокислотного цеха, работающего при атмосферном давлении, то применение для производства разбавленной азотной кислоты новой комбинированной системы, абсорбционная часть которой работает под давлением 3,5 атм, позволяет снизить капитальные затраты на 1 т кислоты в год примерно на 35%. Расход нержавеющей стали для такой системы составляет 1,1 т на 1 т кислоты, вырабатываемой в сутки. Абсорбционный объем комбинированной системы на 1 т кислоты в сутки равен 2,7 м³, тогда как в системах, работающих под атмосферным давлением, он достигает 38 м³ (с учетом объема щелочного поглощения окислов азота).

Расход материалов при строительстве азотнокислотной установки, работающей при атмосферном давлении, составляет на 1 т HNO_3 в сутки (в т):

Нержавеющая сталь	21
Керамические кольца Рашпа	20
Кислотоупорный кирпич	6

10. Автоматизация производства разбавленной азотной кислоты

Разработанная для отечественных азотнокислотных заводов система автоматического регулирования технологического процесса производства азотной кислоты предусматривает прежде всего регулирование нагрузки агрегата, соотношения расхода аммиака и воздуха, давления, уровня воды в паровом котле и кислоты в башнях и регулирования концентрации производимой кислоты. Схема опытной системы автоматизации контактного агрегата приведена на рис. 87 (по данным Л. В. Рашкована, Г. Э. Фаина, А. А. Райсфельда, М. В. Шелястина и Г. К. Рубцовой).

Нагрузка агрегата регулируется изменением подачи воздуха в смеситель I. Расход воздуха измеряется диафрагмой 2 и дифференциальным манометром 4 с пневматическим датчиком, выходной импульс которого подается на вторичный прибор 23. Одновременно этот импульс поступает в блоки соотношения 6 и регулирующий блок 8. К блоку 8 подводится также импульсы от блока дистанционного задатчика 22. Регулирующий блок управляет через реле переключения 9 регулирующей заслонкой I.

Соотношение аммиака и воздуха регулируется также по количеству воздуха, поступающего в смеситель I. Количество аммиака измеряется второй диафрагмой 2 и дифманометром 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 импульсы от блоков соотношения 6, один из которых является рабочим, а второй используется в схеме частично автоматизированного пуска системы. К схеме пуска относятся также электромагнитный клапан 12 и кнопочный пост 24. Регулирующий импульс от блока 10 подается регулирующей заслонке 3 через реле переключения 11, управляемое блоком дистанционного задатчика 26.

Давление в контактном агрегате регулируется по показаниям дифманометра 13, измеряющего давление в поролитовом

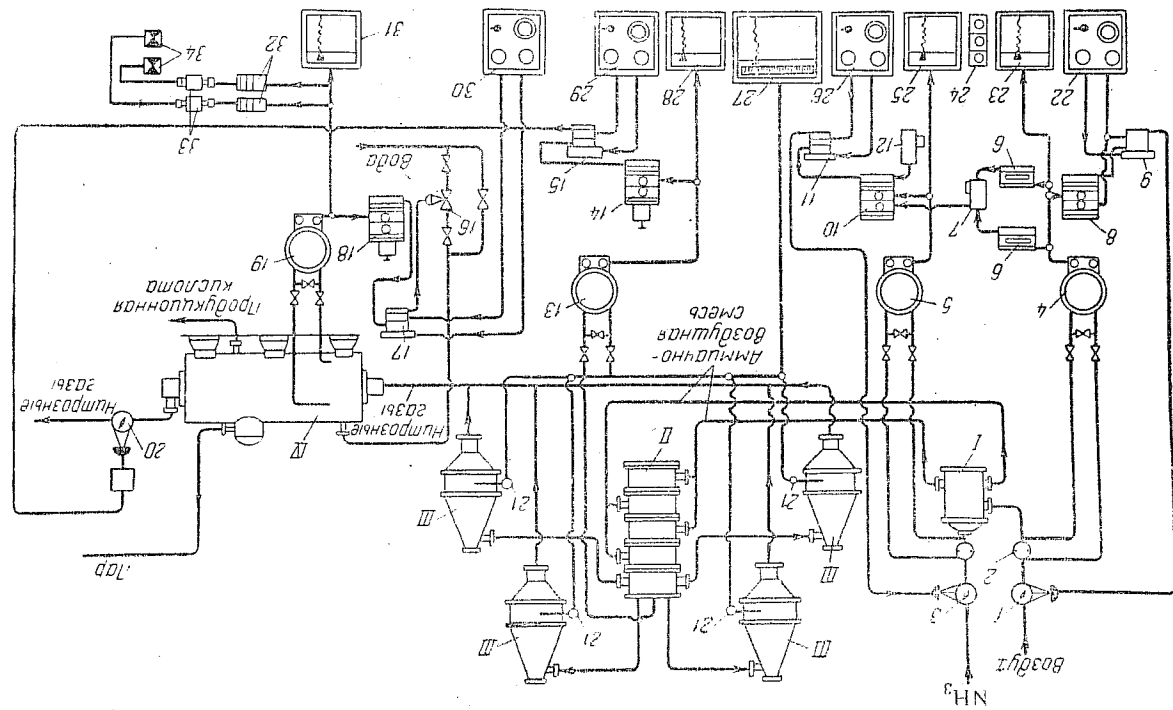


Рис. 87. Схема опытной системы автоматизации контактного агрегата.

1—смеситель; 11—поролитовый фильтр; 111—контактные аппараты; IV—котел-утилизатор; 1, 3, 20—регулирующие заслонки; 2—диафрагма; 4, 5, 13, 19—пневматические дифманометры с пневматическими задатчиками; 7, 12—электромагнитные клапаны; 8, 10—регулирующие блоки с дистанционными задатчиками; 9, 11, 15, 17—реле переключения; 14, 18—регулирующие блоки с релейными задатчиками; 16—регулирующий клапан; 21—термометр; 22, 26, 29, 30—блоки дистанционного задатчика; 23, 24, 25, 28, 31—вторичные приборы; 24—кнопочный пост управления пневмоэлектрическими преобразователями; 34—сигнальные лампы; 35—пневмоэлектрические преобразователи; 36—сигнальные лампы; 37—потенциометр; 38—блоки сигнализации; 39—

фильтре II. Пневматический импульс от этого дифманометра поступает на вторичный прибор 28 и на регулирующий блок 14, от которого регулирующий импульс передается через реле переключения 15 регулирующей заслонке 20 с позиционером (установлена 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 задатчика 29.

На рис. 88 показана схема автоматического регулирования процесса абсорбции окислов азота в логотительных башнях. В отделе нитрозной абсорбции окислов азота регулирование процесса предусматривает поддержание заданной концентрации продукционной кислоты при минимальных потерях окислов азота с выхлопными газами.

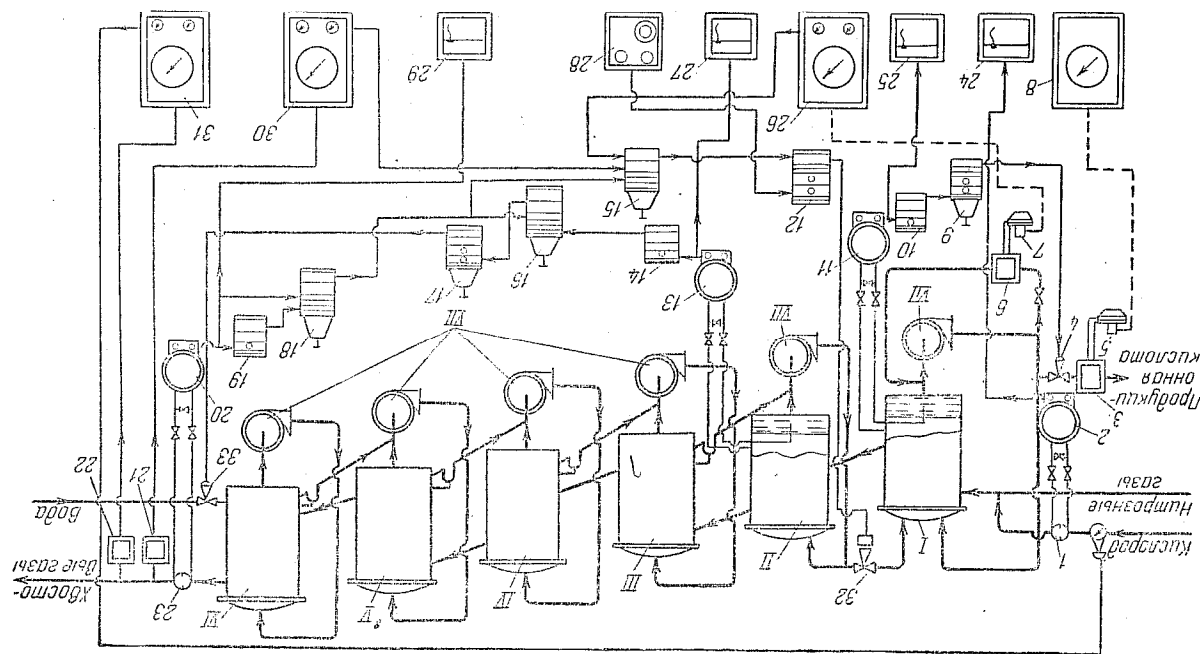
На линии продукционной кислоты устанавливается пьезометрический концентратор в комплексе с измерителем давления, состоящим из дифманометра 7 с индукционным датчиком и вторичного электронного прибора 26. Этот прибор регистрирует концентрацию продукционной кислоты и одновременно является пневматическим датчиком для приборов пневматической системы. Импульс пневматического датчика подается в блок сравнения 15, которому подается также импульс с второго прибора 30, воспринимающего в свою очередь импульс от датчика 21 газоанализатора окислов азота в выхлопных газах. Кроме того, в блок сравнения 15 подается импульс от блока сравнения 18 о скорости изменения газовой нагрузки абсорбционных башен. Суммирующий импульс от блока сравнения 15 подается регулируемому блоку 12. Требуемая концентрация кислоты устанавливается блоком дистанционного задатчика 29 со щита.

Импульс от блока 12 воздействует на регулирующий клапан 32, установленный на линии перетока кислоты из башни II в башню I.

Автоматически регулируются также уровни кислоты в башнях абсорбционной системы и количество протекающей через них кислоты. На соответствующих коммуникациях устанавливаются регуляторы подачи вторичного воздуха (в зависимости от содержания кислорода в выхлопных газах), приборы, автоматически регулирующие подачу охлаждающей воды (в зависимости от температуры циркулирующей кислоты).

При ручном управлении колебания концентрации продукционной кислоты практически составляли 1—1,2%, при автоматическом управлении концентрация продукционной кислоты поддерживалась с точностью $\pm 0,25\%$.

Рис. 88. Схема автоматического регулирования процесса абсорбции окислов азота в башенном отделе нитро-
 I—VI—абсорбционные башни; VII—циркуляционная насосы; 1, 23—диафрагмы; 2, 11, 12, 20—пневматические дифманометры с пневматическими; 3, 6—датчики температуры циркулирующей воды (в зависимости от температуры подаваемой охлаждающей воды); 4, 22, 23—регулирующие клапаны; 5, 7—мерные дифманометры с индукционными датчиками; 8, 6—датчики концентрации кислорода в выхлопных газах; 9, 17—регулирующие блоки с релейными задатчиками; 10, 14, 19—блоки переключения; 12—регулирующий блок с дистанционным задатчиком; 13, 16, 18—элементы сравнения; 21—датчик газонализа-
 тора на окислы азота; 22—датчик газонализа-
 тора на кислород; 24, 25, 27, 29—вторичные приборы; 26—вторичный электронный прибор с пневматическим; 28—блок дистанционного задатчика; 30, 31—вторичные приборы газонализаторов с пневматическими.



Подсчеты показали, что при автоматизации азотнокислотного завода численность обслуживающего персонала уменьшается на 20%, а капитальные затраты на автоматизацию окупаются в течение 2,5—3 лет эксплуатации автоматизированной системы.

ЛИТЕРАТУРА

- Г. К. Рубцова, Автоматизация производства слабой азотной кислоты. Сб. «Автоматизация химических и коксохимического производств», Металлургияздат, 1958.
 М. А. Минювич, Работы ГИАП в области переработки аммиака, Работы института азотной промышленности, изд. ГИАП, 1958.
 Л. В. Рашкован, Г. З. Фанн, А. А. Райсфельд, М. В. Шелястины, Опытная автоматизация производства слабой азотной кислоты, Хим. пром., № 1, 73 (1959).

ГЛАВА VI

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

1. Условия предварительного концентрирования разбавленной азотной кислоты

Получить концентрированную азотную кислоту непосредственной перегонкой разбавленного водного раствора кислоты невозможно. Это видно из составов паровой и жидкой фаз, приведенных в табл. 55 и на рис. 89 и 90.

Температура кипения водных растворов HNO_3 и состав паровой и жидкой фаз (при атмосферном давлении, по данным S. Ellis)

Таблица 55

Температура кипения °С	Содержание HNO_3 % вес.		Температура кипения °С	Содержание HNO_3 % вес.	
	в жидкости	в парах		в жидкости	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	100

Из данных табл. 55 и диаграмм рис. 89 и 90 следует, что при кипячении раствора, в котором содержание HNO_3 ниже 68,4%, в парах будет больше воды и меньше азотной кислоты. Если же содержание HNO_3 в растворе выше 68,4%, то при кипячении в паре будет больше азотной кислоты и меньше воды. Таким образом, при перегонке разбавленной азотной кислоты путем непосредственного кипячения можно упарить ее до содержания HNO_3 68,4% (азеотропная смесь), после чего смесь будет перегоняться без изменения состава. Кислота такой концентрации имеет максимальную температуру кипения, равную 120,05°. Изменение давления при перегонке водного раствора азотной кислоты почти не влияет на соотношение состава паровой и жид-

кой фаз. Так, повышение давления с 110 до 760 мм рт. ст. вызывает изменение состава азеотропной смеси с 66,8 до 68,4% HNO_3 .

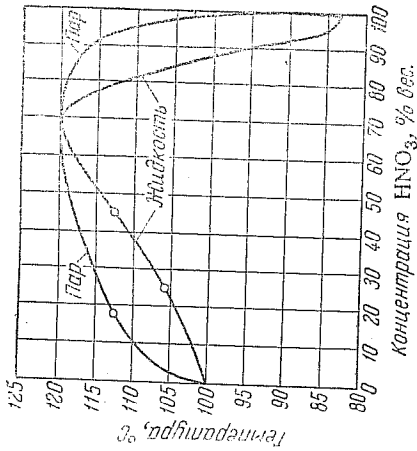


Рис. 89. Диаграмма кипения системы $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$.

вой фазе b %, а нерегнаный остаток огоняемой азотной кислоты через x , обозначив количество отгоняемой азотной кислоты через b , а нерегнаный остаток огоняемой азотной кислоты через x , можно написать уравнение материального баланса, принимая за 100 начальное количество разбавленной азотной кислоты:

$$xb + (100 - x)c = 100a$$

$$x = \frac{100(c - a)}{c - b}$$

Так, при нагревании 25%-ной кислоты до 112,5° в соответствии с диаграммой кипения будем иметь:

$$a = 25\%; \quad b = 18\%;$$

$$c = 45\%$$

Тогда

$$x = \frac{100(45 - 25)}{45 - 18} = 74\%$$

Следовательно, из 100 кг исходной разбавленной кислоты испаряется 74 кг и остается в виде 45%-ной азотной кислоты 26 кг.

Исследованиями А. В. Сапожникова и П. Паскаля установлено, что при перегонке разбавленных водных растворов азотной кислоты в присутствии водоотнимающих веществ (концентрированная серная кислота) давление паров воды над смесью

2. Концентрирование азотной кислоты при помощи водоотнимающих веществ

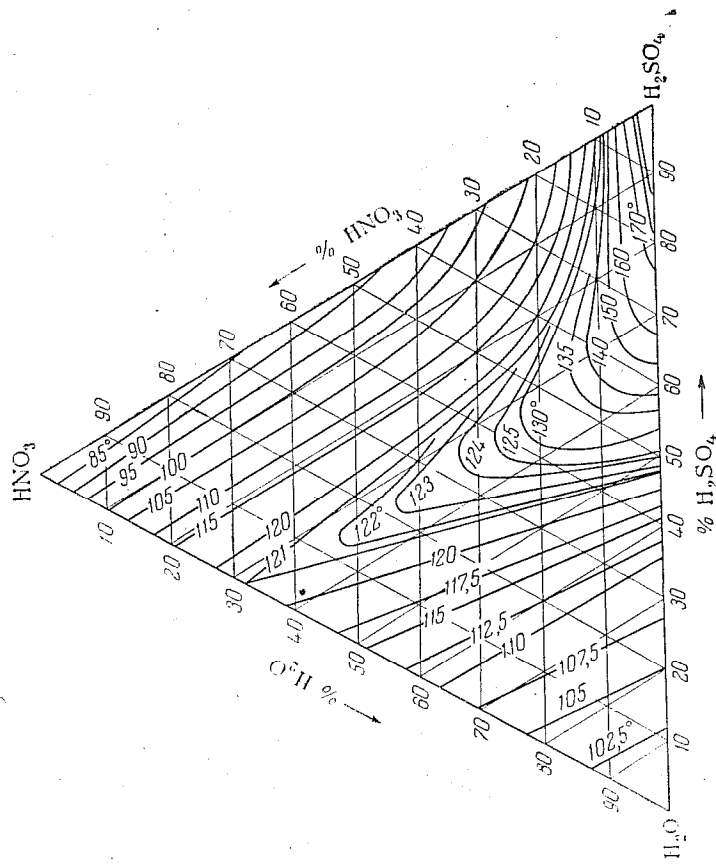


Рис. 91. Температуры кипения тройной смеси $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$.

сильно снижается. Результаты исследования свойств смеси азотной кислоты, серной кислоты и воды приведены на рис. 91 и 92.

На рис. 91 представлена зависимость температуры кипения от состава тройной смеси, на рис. 92 — зависимость состава паров, выделяющихся при кипении тройной смеси под атмосферным давлением, от состава жидкой смеси. Построение таких диаграмм в виде треугольников основано на том, что сумма

перпендикуляров, опущенных из любой точки внутри равностороннего треугольника на его стороны, равна высоте треугольника. Пользуясь этими диаграммами, можно определить состав паровой фазы, состоящей из азотной кислоты и воды, 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. 92), то в парах будут находиться азотная кислота и вода, которые при

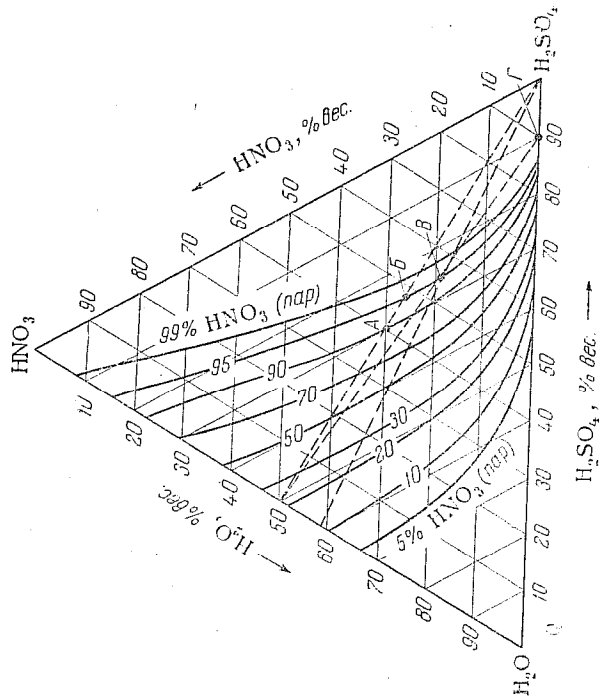


Рис. 92. Равновесные концентрации азотной кислоты в парах над тройными смесями $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O—H}_2\text{SO}_4$.

конденсации образуют раствор, содержащий 90% HNO_3 . По рис. 91 определяем, что данная смесь кипит при температуре около 124° (под атмосферным давлением). Если задаться определенной конечной концентрацией азотной кислоты, то для каждой исходной концентрации разбавленной азотной кислоты, подвигаемой концентрированию, должен быть минимум расхода серной кислоты. Очевидно, требуемое количество серной кислоты будет минимальным в том случае, когда для смешения берут не разбавленную серную кислоту, а безводную (вершина

Определим состав тройной смеси, состоящей из 50%-ной азотной кислоты и 100%-ной серной кислоты, при условии получения отгоняемой 95%-ной азотной кислоты. Соединяем прямой линией вершину H_2SO_4 на рис. 92 с точкой на противоположной стороне, соответствующей содержанию 50% HNO_3 в разбавленной азотной кислоте. Прямая пересекает кривую содержания 95% HNO_3 в парах в точке В, которой соответствует содержание 48% H_2SO_4 в исходной смеси. Следовательно, на долю смеси азотной кислоты и воды приходится 52%, тогда начальная тройная смесь должна содержать 48% H_2SO_4 , 26% HNO_3 и 26% H_2O .

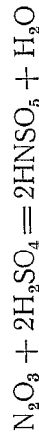
Этим соотношением и определяется минимальный расход серной кислоты при данных условиях.

Если для смешения употребляют разбавленную серную кислоту, минимум ее расхода смещается. Определим, например, состав тройной смеси из серной кислоты, содержащей 90% H_2SO_4 , и разбавленной азотной кислоты, содержащей 50% HNO_3 . Серной кислоте указанного состава соответствует точка Г (рис. 92), лежащая на стороне треугольника $\text{H}_2\text{O—H}_2\text{SO}_4$. Эту точку соединяем с точкой на стороне $\text{H}_2\text{O—HNO}_3$, соответствующей 50%-ной азотной кислоте. Прямая, соединяющая обе точки, пересекает кривую содержания 95% HNO_3 в парах в точке В, которой соответствует следующий состав тройной смеси: 55% серной кислоты, 19% азотной кислоты, 26% воды. Тройная смесь такого же состава может быть получена прибавлением безводной серной кислоты к раствору, содержащему $\sim 40\%$ HNO_3 и $\sim 60\%$ H_2O .

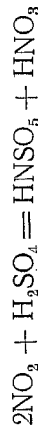
При отгонке концентрированной азотной кислоты определенное количество расхода безводной серной кислоты зависит от содержания HNO_3 в разбавленной азотной кислоте, причем расход будет тем больше, чем более разбавлена азотная кислота. Для одной и той же исходной разбавленной азотной кислоты расход серной кислоты зависит от концентрации купоросного масла, причем чем меньше концентрация серной кислоты, тем больше ее расход.

При переменных концентрациях разбавленной азотной кислоты и купоросного масла можно подобрать смесь, при перегонке которой образуются пары нужного состава. Через точку В можно провести больше число прямых, которые зафиксировать соответствующие точки на сторонах треугольника $\text{H}_2\text{O—H}_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_2\text{O—HNO}_3$. Кроме того, при перемещении точки В по кривой, соответствующей постоянной концентрации паров, состав исходной смеси пройдет через большее число различных значений, что позволяет при перегонке получить азотную кислоту одной и той же концентрации.

Расход серной кислоты сильно убывает с уменьшением содержания воды в исходной разбавленной азотной кислоте, поэтому вполне целесообразно проводить концентрирование разбавленных растворов азотной кислоты в две стадии: сначала посредством отгонки воды простым нагреванием до содержания HNO_3 60—65%, затем — перегонкой в присутствии серной кислоты. В процессе перегонки разбавленных водных растворов азотной кислоты 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, отвечающих формуле N_2O_5 , с серной кислотой, содержащей не менее 75% H_2SO_4 , процесс протекает с образованием нитрозилсерной кислоты:



При взаимодействии двуокиси или четырехокиси азота с концентрированной серной кислотой происходит образование нитрозилсерной и азотной кислот:



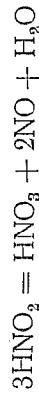
Нитрозилсерная кислота, содержащаяся в отработанной серной кислоте, оказывает сильное коррозионное действие на аппаратуру. На практике стремятся к возможно более полной денитрации отработанной серной кислоты непосредственно в перегонной колонне путем нагревания острым паром. При разбавлении серной кислоты водой происходит гидролиз нитрозилсерной кислоты, и в растворах, концентрация которых ниже 57,5% H_2SO_4 , нитрозилсерная кислота совершенно отсутствует:

Концентрация серной кислоты, % вес.	98,0	95,6	92,0	87,0	80,0	70,0	57,5
Содержание нитрозилсерной кислоты в серной кислоте, % мол., . . .	98,0	96,6	92,7	80,6	72,3	50,2	0,0

При гидролизе нитрозилсерной кислоты протекает следующая реакция:



Азотистая кислота неустойчива в серной кислоте концентрации ниже 75% и распадается:



С увеличением температуры степень гидролиза нитрозилсерной кислоты возрастает. Образующаяся при разложении азоти-

стой кислоты окись азота растворяется, хотя и незначительно, в разбавленной серной кислоте:

Содержание H_2SO_4 , %	100	68,5	45	38	24	0
Содержание NO в растворе, %	0,00255	0,001425	0,00203	0,00278	0,00519	0,00965

Таким образом, окись азота наименее растворима в серной кислоте, содержащей 68,5% H_2SO_4 и 31,5% H_2O .

Для денитрации отработанной серной кислоты ее следует нагревать паром (лучше всего острым) с таким расчетом, чтобы вводимого с ним тепла было достаточно для нагревания до 150—160° и чтобы разбавление кислоты конденсатом соответствовало ее конечной концентрации 68—70%.

Если в колонну подавать пар, перегретый до 250°, и поддерживать концентрацию отработанной серной кислоты около 68% H_2SO_4 , то содержание нитрозилсерной кислоты будет колебаться в пределах 0,05—0,1%. Если же нагревать отработанную серную кислоту глухим паром, то содержание нитрозилсерной кислоты составит около 1—2%. В этом случае расход пара на денитрацию будет больше, а расход купоросного масла на концентрирование разбавленной азотной кислоты меньше, чем при обогреве острым паром.

По данным А. Я. Крайней, скорость денитрации нитрозы может быть выражена следующим уравнением:

$$G = kFC_{\text{N}_2\text{O}_5}^n C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^m \tau$$

где G — количество выделившихся окислов азота, кг;

k — константа скорости денитрации;

F — поверхность денитрации, м^2 ;

$C_{\text{N}_2\text{O}_5}$ и $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ — средние концентрации окислов азота и серной кислоты в нитрозе, мол. доли;

τ — время, часы.

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 нитрозы в колонне барботажного типа и разбавлении ее до концентрации 68—70% H_2SO_4 продолжительность денитрации можно определить по уравнению:

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

где τ — время денитрации, мин.;

α — степень денитрации;

k — константа скорости денитрации, мин^{-1} .

Зависимость константы скорости денитрации k от температуры (T , °К) выражается уравнением:

$$\lg k = 9,049 - \frac{3700}{T}$$

3. Промышленные схемы концентрирования азотной кислоты

В промышленности достаточно широко распространены методы концентрирования азотной кислоты посредством простой отгонки воды (предварительное концентрирование) и путем перегонки в присутствии серной кислоты.

На рис. 93 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 кипяильником 1, обогреваемым паром (температура 110°). Кислота кипит внизу колонны при разрежении 660—700 мм рт. ст. (температура кипения около 70°), выделяя пары с большим содержанием воды, которые обмениваются на насадке теплом со стекающей навстречу кислотой и обогащаются водяными парами. Пары, поднимаясь 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, образуя 2—5%-ную азотную кислоту.

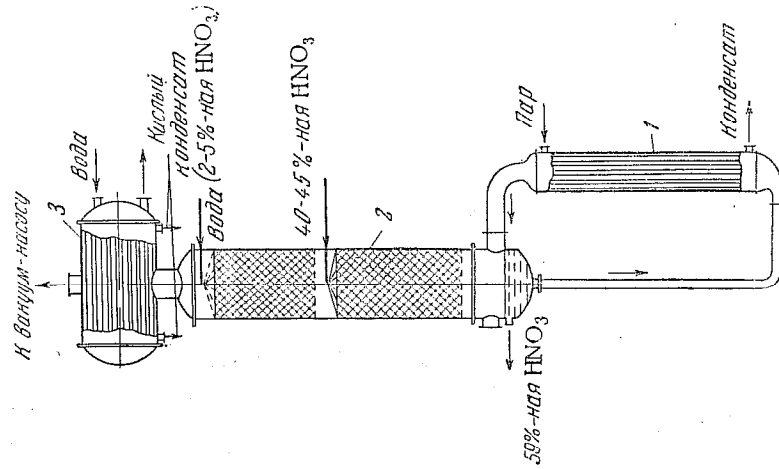


Рис. 93. Схема установки для предварительного концентрирования разбавленной азотной кислоты: 1—кипяильник; 2—перегонная колонна; 3—трубчатый конденсатор.

На две колонны собирается кислота, содержащая 59% HNO_3 , которая непрерывно отводится из аппарата.

Расходные коэффициенты на 1 т HNO_3 в виде 59%-ной азотной кислоты:

Пар, т	1,3
Вода на промывку паров, л	168—170
Вода на конденсацию, м ³	25
Электроэнергия, квт-ч	5—6

Аппаратура выполняется из хромоникелевой или хромистой стали. Размеры аппаратов (в мм):

	Диаметр	Высота
Перегонная колонна	1050	9770
Кипяильник	500	4000
Конденсатор	1000	1800
		(длина)

Можно включить последовательно две колонны предварительного концентрирования, т. е. полученную в первой колонне 59%-ную азотную кислоту направить во вторую колонну, работающую по той же схеме, что и первая колонна, но с промывкой паров горячей 59%-ной кислотой. Во второй колонне можно построить режим таким образом, чтобы пары, выходящие из нее, содержали 45—48% HNO_3 (тогда они могут быть поданы в среднюю часть первой колонны), а из куба второй колонны отводить кислоту, содержащую 60—63% HNO_3 . Вторую колонну следует изготавлять из ферросилида, так как при температуре 120—125° и концентрации кислоты 59—63% HNO_3 нержавеющая сталь будет подвергаться сильной коррозии.

Для повышения содержания HNO_3 в разбавленной азотной кислоте с 40 до 59% путем одноступенчатой перегонки требуется на 1 т HNO_3 : объем колонны 0,25 м³, поверхность теплообмена в кипяильнике 1 м², поверхность теплообмена в конденсаторе 1,5 м².

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 содержания 92—95% H_2SO_4 и снова используется для концентрирования разбавленной азотной кислоты. Таким образом, серная кислота цирку-

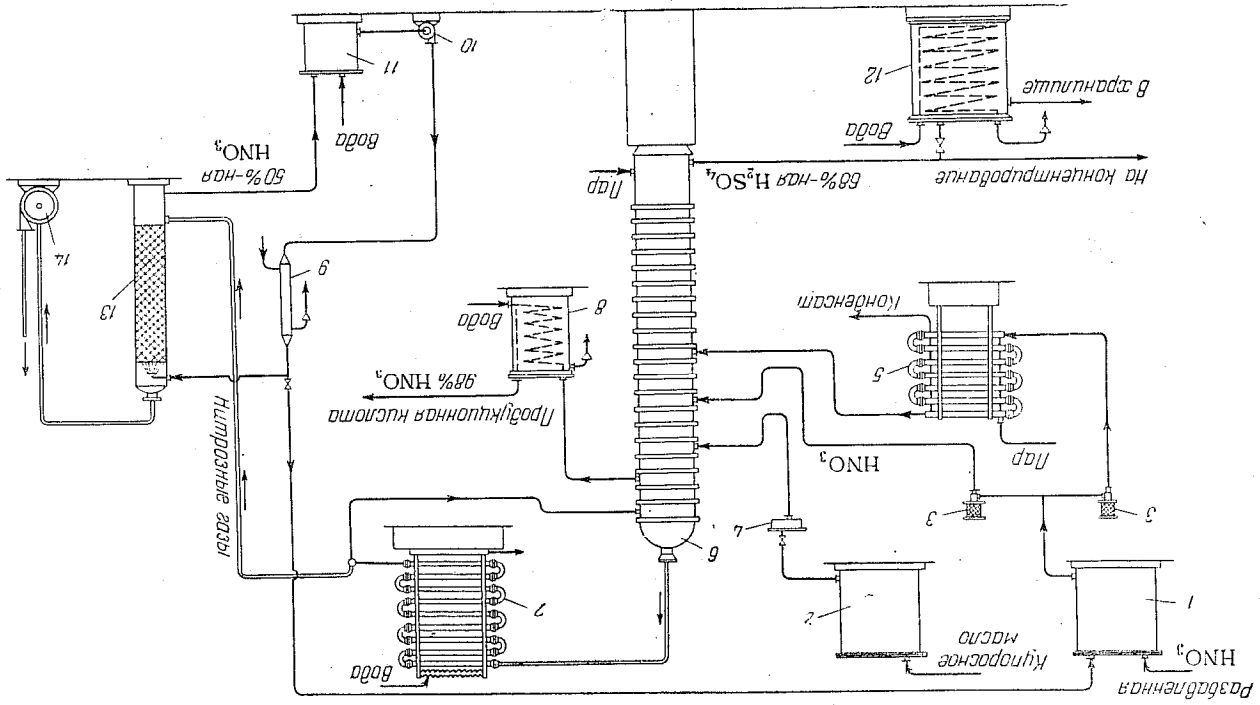


Рис. 94. Схема концентрирования разбавленной азотной кислоты в присутствии серной кислоты: 1—напорные баки для азотной и серной кислот; 2—контрольные фонари; 3—коробка для регулирования подачи концентрированной азотной кислоты; 4—холодильник; 5—концентрационная колонна; 6—холодильник; 7—холодильник; 8—холодильник; 9—холодильник; 10—насос; 11—сорбник; 12—холодильник; 13—холодильник; 14—вентилятор.

лирует в замкнутом цикле, и расход ее обуславливается только производственными потерями.

Из известных систем концентрирования разбавленной азотной кислоты широкое распространение получила система, представленная на рис. 94.

Разбавленная азотная кислота из напорного бака 1 входит в колонну 6 через два фонаря-расходомера 3, включенных параллельно; часть кислоты проходит через испаритель 5 и подается в виде смеси жидкости и пара на десятую тарелку колонны выше паро-жидкостной смеси. Кулоросное масло из напорного бака 2 через регулировочную коробку 4 подается 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 двадцатой тарелки) и конденсируются в холодильнике 7. Кислотный конденсат содержит большое количество растворенных окислов азота и потому возвращается на верхнюю тарелку колонны 6, где продвигается парами азотной кислоты, идущими из колонны в конденсатор. Пройдя две отбелочные тарелки, концентрированная кислота, свободная от окислов азота, выводится из колонны и после охлаждения в холодильнике 8 поступает на склад готовой продукции.

Часть паров азотной кислоты, не сконцентрировавшаяся в холодильнике 7, в смеси с окислами азота и воздухом, проникает в систему через неплотности в аппаратуре, поглощается водой в башне 13 с образованием 50%-ной азотной кислоты. Башня работает с циркуляцией раствора, осуществляемой при помощи центробежного насоса 10 через водяной холодильник 9, а в некоторых случаях, минуя его. Разбавленная азотная кислота, образуемая в башне 13, поступает в цикл на концентрирование, инертные газы выводятся 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.

Температура паров азотной кислоты на выходе из колонны 6 составляет 70—85°, после конденсатора 7 — около 30°. В верхней части колонны поддерживают вакуум в пределах 20—50 мм рт. ст. Отработанная 65—70%-ная серная кислота, содержащая до 0,03% окислов азота и азотной кислоты, выходит из колонны при температуре 150—170°. Давление перегретого пара на входе в колонну не превышает 0,5 ата, температура его около 250°. Давление насыщенного пара, поступающего в испаритель 5, равно 4—6 ата.

Расходные коэффициенты в процессе концентрирования азотной кислоты:

	На 1 т HNO ₃	На 1 т азота
Разбавленная азотная кислота (в пересчете на HNO ₃), т	1,01—1,015	4,55—4,57
Купоросное масло (91—92% H ₂ SO ₄), т	4,0—4,5	18—20,2
при начальной концентрации HNO ₃ 48—50%	3,0—3,3	13,5—14,9
при начальной концентрации HNO ₃ 58—60%	20—50	225—90
Охлаждающая вода, м ³	0,4—0,5	2,25—1,8
Пар перегретый, т	0,3	1,35
Пар насыщенный, т	8—10	36—45
Электроэнергия, квт-ч		

Удельная поверхность нагрева и охлаждения в аппаратах установок с тарельчатой колонной диаметром 850 мм (в м² на 1 т HNO₃):

Испаритель разбавленной азотной кислоты	0,16—0,2
Конденсатор азотной кислоты	0,5—0,55
Холодильник концентрированной азотной кислоты	0,1—0,12
Холодильник отработавшей серной кислоты	0,5—0,55

Режим работы колонны для концентрирования азотной кислоты представлен в виде диаграммы на рис. 99 (стр. 284).

4. Аппаратура для концентрирования азотной кислоты

Испаритель. Испаритель разбавленной азотной кислоты, показанный на рис. 95, служит для подогрева и частичного испарения азотной кислоты, поступающей в перегонную колонну. Он представляет собой набор плоских змеевиков из ферросилидовых труб диаметром 80 мм и длиной 2000 мм. Паровые рубашки из углеродистой стали (диаметр 165 мм) соединены между собой переходными штуцерами для пара. Каждый змеевик состоит из 8 труб; 4 секции соединены между собой входным и выходным коллекторами. Холодная азотная кислота подается в нижние трубы, паро-жидкостная смесь выходит через верхний коллектор при температуре 120°. Во избежание потерь тепла подогревателя изолируют советитом.

Конденсатор. На рис. 96 изображен конденсатор оросительного типа, предназначенный для конденсации паров азотной кислоты. Аппарат выполнен из ферросилидовых труб диаметром 100 мм и длиной 2000 мм; трубы расположены в 6 секциях по 9 шт. в каждой. Вода, орошающая трубы, подается сверху через распределительные лотки.

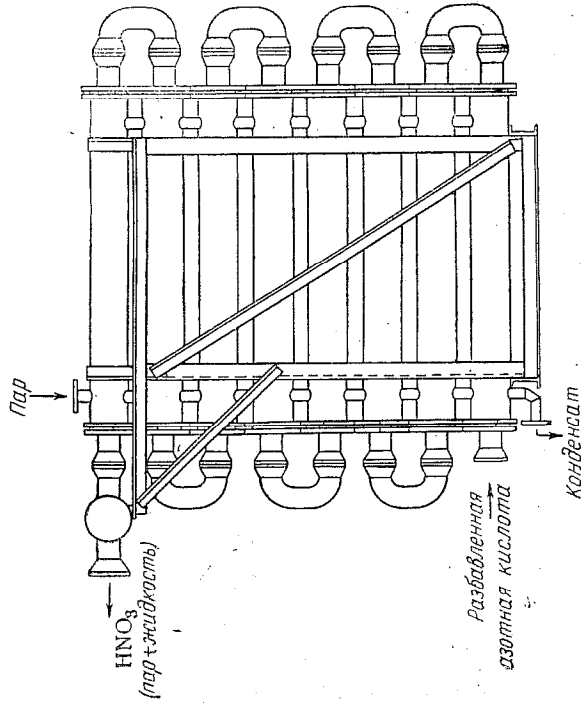


Рис. 95. Испаритель разбавленной азотной кислоты.

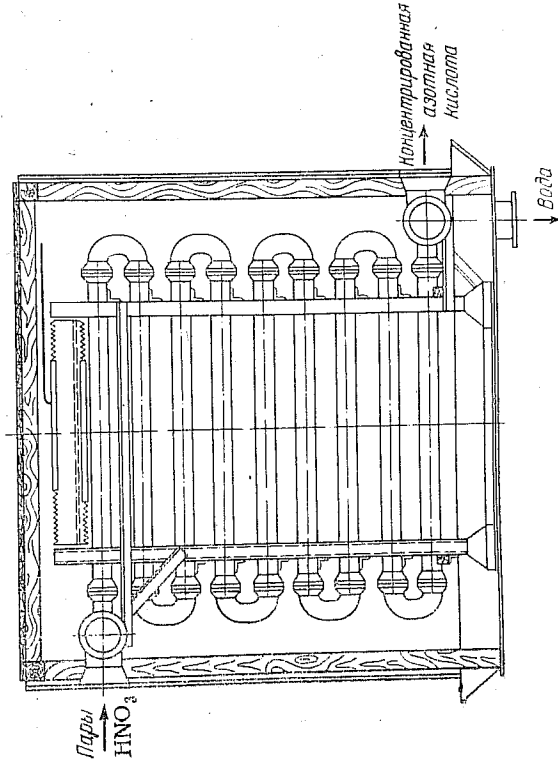


Рис. 96. Конденсатор оросительного типа.

В аппарате конденсируется 99% поступающих в него паров кислоты. Пары азотной кислоты при температуре 80—85° подаются обычно в верхний коллектор, концентрированная кислота с растворенными в ней окислами азота выходит при 30—35° через нижний коллектор. На некоторых установках конденсаторы работают по принципу противотока. При использовании принципа параллельного тока сопротивление уменьшается, благодаря чему возможно увеличение производительности аппарата.

Контрольный фонарь. Представленный на рис. 97 контрольный фонарь служит для наблюдения за равномерной подачей азотной кислоты в концентрационную колонну.

Азотная кислота подается в центральную трубу диаметром 57 мм, открытую сверху. В верхней части трубы имеется продольная щель шириной 6 мм и глубиной 150 мм. Кислота из центральной трубы через щель переливается 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.

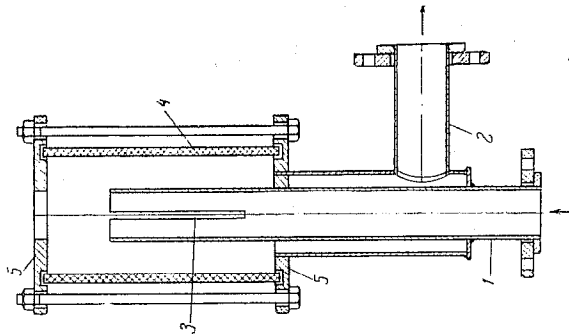


Рис. 97. Контрольный фонарь:
1—подающая труба; 2—отводящая труба; 3—щель для кислоты; 4—стекло; 5—фланцы.

Концентрационная колонна. Представленная на рис. 98 концентрационная колонна барботажного типа состоит из отдельных царг, изготовленных из ферросилида. Каждая царга отличается вместе с дном, переходящим в центре в горловину. Горловина тарелки закрывается круглым зубчатым колпаком, обеспечивающим барботирование паров через слой жидкости на тарелке. На горловине сделаны приливы, в барботажных колпаках соответственно им — пазы, которые при повороте в горизонтальной плоскости зацепляются и фиксируют таким образом положение колпака на тарелке, не давая ему возможности смещаться при движении паров. Перегородки жидкости с тарелки на тарелку происходит через переточные трубки, расположенные поочередно с противоположных сторон от центра тарелки.

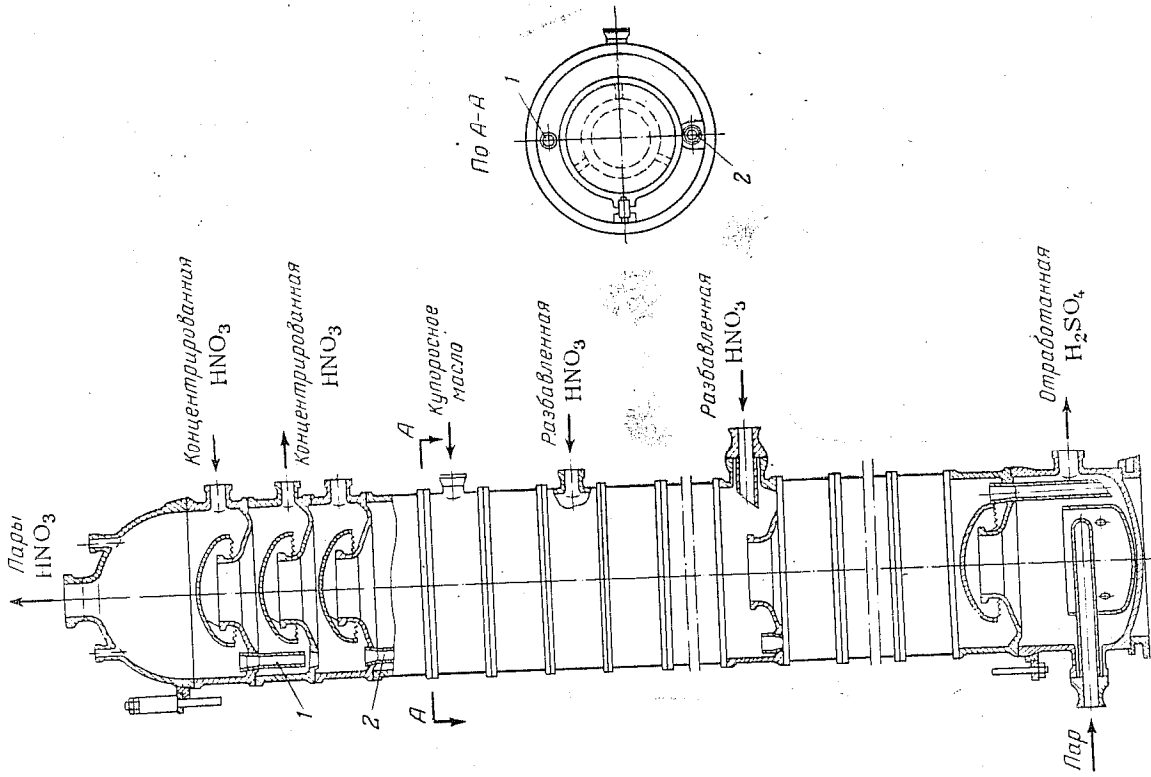


Рис. 98. Колонна барботажного типа для концентрирования азотной кислоты:

(материал—ферросилид):
1, 2—переточные трубки.

Ряд царг отливаются со штуцерами, служащими для ввода в колонну азотной кислоты и купоросного масла. Нижняя царга с днищем является одновременно промежуточным сборником отработанной кислоты. В эту же царгу подается острый пар для деитрации разбавленной серной кислоты. Все царги соединены между собой на фланцах при помощи длинных болтов. Прокладки между царгами асбестовые или клингеритовые, пропитанные каменноугольным кузбасс-лаком (ГОСТ 1709—42).

Для колонн из ферросилида можно применять беспрокладочную сборку царг посредством взаимной притирки плоскостей соприкосновения царг (на специальных станках).

Колонна обычно состоит из 20 царг. Габаритная высота ее 8770 мм при диаметре 1000 мм. Высота царги 360 мм, кроме нижней и верхней царг, имеющих высоту 760 мм, толщина стенок царги 25 мм. Диаметр горловины царги равен 350 мм, диаметр коллака 660 мм.

Концентрационные колонны изготавливаются самых разнообразных типов и размеров. Иногда вместо одного барботажного коллака, как описано выше, ставят 7 коллаков или один коллак звездообразной формы, увеличивая таким образом поверхность барботажа и уменьшая сопротивление аппарата. Колонны барботажного типа снаружи покрывают теплоизоляцией.

При пуске установки после проверки аппаратуры на герметичность включают выхлопной вентилятор, заливают колонну купоросным маслом (до появления его в холодильнике отработанной кислоты) и подают воду на охлаждение. После этого колонну разогревают, и подают в нее купоросное масло, разбавленное водой. Разбавление происходит в коробке-фонаре, через который из напорного бака подают купоросное масло, через вие выделения теплоты разбавления купоросного масла колонна постепенно разогревается так, чтобы температура 80° до-стиглась не ранее чем через 1 час. Затем создают в системе вакуум, подают пар в нижнюю часть колонны и доводят температуру в верхней части колонны до 50°. После этого дают небольшую нагрузку по азотной кислоте, включают испаритель кислоты и доводят температуру в верхней части колонны до 70—75°.

Затем постепенно повышают нагрузку на агрегат до нормальной.

Полный период пуска агрегата до установления нормальной нагрузки продолжается 4,5—6 час. для колонны небольшого размера (одноколпачковой) и до 10 час. для колонны большего размера (многоколпачковой). Такой длительный пусковой период обусловлен хрупкостью ферросилида, из

которого изготавливается вся основная аппаратура агрегата, и большой чувствительностью этого материала к изменениям температуры.

На некоторых заводах разогрев концентрационной колонны производится при помощи паро-воздушной смеси. Для этого в колонне создается вакуум порядка 15—20 мм рт. ст., через нижний штуцер подается пар низкого давления и подсабывается атмосферный воздух. Начальная температура такой паро-воздушной смеси не должна превышать 50°. Дальнейшее повышение температуры смеси производится равномерно, без скачков, со скоростью 10° за 15 мин. Колонна постепенно разогревается, и через 2—3 часа в верхней царге достигается температура 80—90°, при этом температура паро-воздушной смеси составляет около 150°. Далее температуру смеси повышают путем уменьшения подсоса воздуха. Затем в колонну подают купоросное масло и промывают им паровой конденсат. Тепла, выделяющегося при разбавлении купоросного масла конденсатом, и физического тепла пара достаточно для поддержания в верхней части колонны температуры не ниже 80°. В разогретую таким образом колонну постепенно подают разбавленную азотную кислоту, повышая нагрузку агрегата до нормальной.

При остановке агрегата сначала прекращают подачу азотной кислоты и уменьшают подачу серной кислоты. Через полчаса прекращают ввод пара в испаритель и колонну. За это время вся кислота из колонны и испарителя будет удалена; только после этого можно прекратить подачу купоросного масла.

Согласно исследованиям В. Н. Крайнова и М. И. Рябого, результаты которых представлены на рис. 99, температура на тарелках колонны для дистилляции разбавленной азотной кислоты в смеси с купоросным маслом находится ниже температуры кипения жидкой тройной смеси $H_2O-HNO_3-H_2SO_4$, находящейся на данной тарелке. Наибольшая концентрация H_2SO_4 в жидкой фазе наблюдается в точке ввода купоросного масла. Выше и ниже ввода купоросного масла содержание H_2SO_4 в жидкой фазе уменьшается, но минимальная концентрация серной кислоты соответствует не нижней, а примерно 13—11-й тарелке.

В нижней части колонны происходит укрепление серной кислоты вследствие испарения азотной кислоты.

Острый пар, подаваемый в нижнюю часть колонны, до 13—11-й тарелки отдаст теплоту перегрева, а на вышележащих тарелках начинает отдавать теплоту конденсации.

Температура по высоте концентрационной колонны плавно снижается, начиная от нижней тарелки до места ввода холодной кислоты.

Все показатели режима в диапазоне 6—10 тарелок, т. е. в зоне ввода купоросного масла, 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 купоросного масла при смешении его с разбавленной азотной кислотой. Такой характер протекания процесса сказывается и на давлении, которое в этой зоне резко отклоняется в сторону больших величин. Для создания спокойного, устойчивого режима процесса в средней части колонны, по-видимому, следует вводить купоросное масло и азотную кислоту на несколько тарелок параллельно.

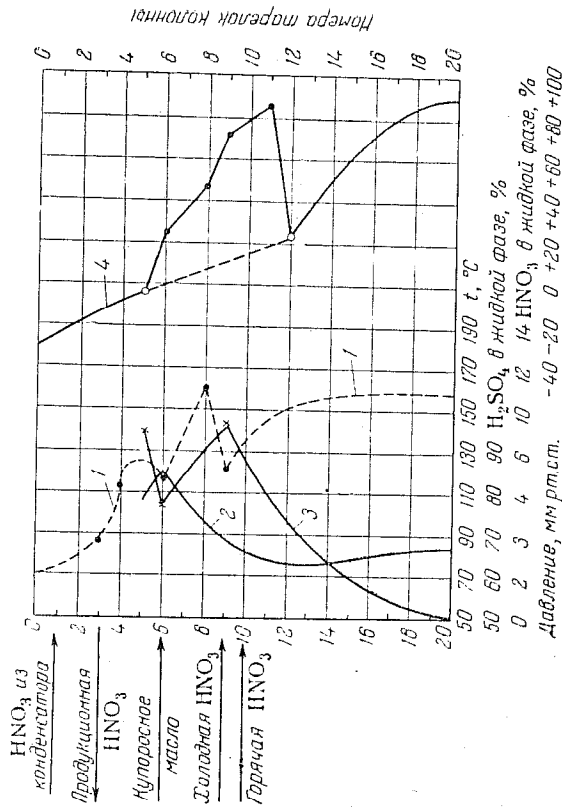


Рис. 99. Изменение температуры, давления и концентрации азотной и серной кислот на тарелках концентрационной колонны (по данным В. Н. Крайнова и М. И. Рябыго): 1—температура; 2—концентрация H_2SO_4 в жидкой фазе; 3—концентрация HNO_3 в жидкой фазе; 4—давление.

Полученные В. Н. Крайновым и М. И. Рябым данные о характере изменения режима в колонне характеризуют дистилляцию азотной кислоты в смеси с серной кислотой как процесс с резко выраженным тепловым характером, определяющим общий ход реакции. В соответствии с этой особенностью процесса следует решать вопросы, связанные с гидравликой системы и конструкцией аппаратов.

5. Факторы, влияющие на работу концентрационной колонны

Увеличение подачи острого пара (выше нормы) вызывает уменьшение концентрации продукционной азотной кислоты и отработанной серной кислоты, причем концентрация азотной кислоты снижается значительно сильнее, чем концентрация серной кислоты. Содержание азотной кислоты в отработанной серной кислоте заметно уменьшается. Температура в нижней части колонны почти не изменяется в связи с тем, что избыточный острый пар на нижних тарелках колонны отдает только тепло перегрева, а так как количество этого тепла невелико, то температура в нижней части колонны заметно не изменяется.

В зоне ввода купоросного масла избыток острого пара поглощается серной кислотой, при этом выделяется тепло разбавления кислоты и тепла конденсации пара, вследствие чего температура в этой зоне заметно повышается. Избыток конденсата острого пара вызывает разбавление стекающей вниз отработанной серной кислоты и главным образом увеличение содержания водяных паров в поднимающихся вверх парах азотной кислоты, т. е. приводит к заметному снижению концентрации продукционной азотной кислоты и сравнительно небольшому разбавлению отработанной серной кислоты. Вследствие уменьшения концентрации кислот уменьшается содержание окислов азота в азотной кислоте и азотной кислоты в серной кислоте, так как с уменьшением концентрации кислот уменьшается растворимость в них окислов азота.

Увеличение подачи купоросного масла приводит к образованию (в месте ввода его в колонну) тройной смеси с большей поглощательной способностью по отношению к воде.

Стекая вниз, эта кислая смесь поглощает увеличенное количество воды, что вызывает повышение температуры на тарелках, находящихся ниже ввода купоросного масла. Это в свою очередь увеличивает испарение азотной кислоты на этих тарелках.

Количество водяных паров в месте ввода купоросного масла уменьшается, вследствие чего температура на этой тарелке снижается.

Одновременно концентрация серной кислоты в месте ввода купоросного масла увеличивается, что приводит к повышению содержания азотной кислоты в парах, т. е. к увеличению концентрации продукционной кислоты и к повышению содержания в ней окислов азота.

Концентрация отработанной серной кислоты на выходе ее из колонны увеличивается с увеличением подачи купоросного масла.

Таким образом, одновременно с увеличением в нижней части колонны содержания серной кислоты возрастает ее температура вследствие перемещения вниз процесса дегидратации азотной кислоты.

Влияние температуры сказывается сильнее, чем повышение концентрации отработанной кислоты, в результате понижается ее нитрозность.

Увеличение подачи пара в испаритель азотной кислоты вызывает увеличение температуры во всей колонне, причем в большей степени на тарелках, расположенных выше ввода подогретой азотной кислоты и в меньшей степени внизу, в зоне денитрации.

Вследствие повышения температуры в зоне осушки паров азотной кислоты (зона контакта азотной кислоты с купоросным маслом) возрастает упругость водяных паров, при этом происходит их «проскок», и концентрация продукционной азотной кислоты снижается.

Одновременно уменьшается содержание в кислоте окислов азота.

С увеличением доли испарившейся азотной кислоты облегчаются условия работы нижней (денитрационной) части колонны (в смысле уменьшения нагрузки по нитрозе) и уменьшается содержание нитрозы в отработанной кислоте. Этому способствует также некоторое повышение температуры в нижней части колонны.

Концентрация отработанной кислоты в этом случае 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.

В этом случае решающее значение также имеет температура: повышение температуры в зоне осушки газов приводит к увеличению упругости водяного пара, что вызывает разбавление азотной кислоты и уменьшение содержания в ней окислов азота.

Концентрация отработанной серной кислоты увеличивается вследствие того, что часть воды «проскакивает» в азотную кислоту, а нитрозность в связи с повышением температуры уменьшается.

Увеличение концентрации разбавленной азотной кислоты вызывает уменьшение температуры по всей колонне с одновременным возрастанием концентрации отработанной серной кислоты и концентрации азотной кислоты. При этом увеличивается содержание окислов азота в азотной кислоте и нитрозы в отработанной серной кислоте. Температура в колонне понижается вследствие уменьшения прихода тепла, выделяющегося при разбавлении серной кислоты водой, содержащейся в разбавленной азотной кислоте, и вследствие увеличения расхода тепла на испарение возросшего количества молекул азотной кислоты.

Уменьшение подачи охлаждающей воды в конденсатор паров азотной кислоты приводит к возрастанию температуры в верхней части колонны (в зоне продувки кислоты), что объясняется поступлением из конденсатора более горячей кислоты. Вследствие уменьшения степени конденсации паров азотной кислоты возрастает сопротивление конденсатора, это вызывает уменьшение нагрузки на колонну и непропорциональное возрастание температуры в зоне подачи купоросного масла.

Повышение температуры процесса в зоне отдувки азотной кислоты способствует уменьшению содержания N_2O_4 в продукционной кислоте.

Повышение температуры в конденсаторе ухудшает условия конденсации паров HNO_3 , вследствие чего нагрузка абсорбционной системы возрастает, а концентрация продукционной кислоты снижается.

Более интенсивное охлаждение конденсатора вызывает обратные явления.

Из приведенных выше замечаний о режиме работы дистилляционной колонны следует, что температура имеет решающее значение для процесса концентрирования кислоты. Повышение температуры в верхней части колонны всегда вызывает уменьшение концентрации продукционной азотной кислоты, понижение температуры — увеличение ее концентрации. При понижении температуры в нижней денитрационной части колонны уменьшается концентрация отработанной серной кислоты, и только в случае подачи в колонну более концентрированной азотной кислоты концентрация отработанной кислоты при снижении температуры возрастает.

В. Н. Крайнов и М. И. Рябой, наблюдая также скорость изменения температуры по тарелкам колонны, нашли, что она неодинакова в нижней и верхней частях (считая от ввода купоросного масла).

Это объясняется следующим: температура в верхней части колонны определяется температурой паровой фазы, а скорость движения паров больше 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

В соответствии с изложенными выше закономерностями разработана схема автоматического управления процессом концентрирования разбавленной азотной кислоты методом ее перегонки в присутствии серной кислоты.

Схема автоматизации агрегата основана на следующих принципах.

В качестве постоянных параметров принимаются: концентрация продуccionной азотной кислоты и концентрация отработанной серной кислоты.

В качестве параметров, изменение которых вызывает необходимость регулирования других факторов, выбраны: температура верхней части колонны (на 7-й тарелке) и температура нижней части колонны (на 17-й тарелке).

Температуры на этих тарелках выбраны в качестве симметрических параметров регулирования процесса потому, что все возмущения в системе агрегата более резко и быстрее всего (по времени) сказываются на изменении температуры на этих тарелках.

В качестве объектов регулирования выбраны: количество перегретого пара, поступающего в нижнюю часть колонны, в зависимости от изменения температуры на 7-й тарелке; количество купоросного масла, поступающего в колонну, в зависимости от изменения температуры на 17-й тарелке; количество охлаждающей воды, поступающей в конденсатор паров азотной кислоты, в зависимости от температуры выхлопных газов или (что то же) от температуры кислоты, вытекающей из конденсатора.

Количество острого пара, купоросного масла и охлаждающей воды регулируются автоматически, при помощи регулятора типа ЭМД-237.

Остальные параметры регулируются вручную, дистанционно с пульта управления. К этим параметрам относятся: количество воды, подаваемой в холодильник отработанной серной кислоты, и количество пара, вводимого в испаритель разбавленной азотной кислоты.

Эти величины могут регулироваться также автоматически, в зависимости от температуры отработанной серной кислоты и температуры 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 купоросного масла, острого пара, пара, подаваемого в подогреватель, количество воды на охлаждение конденсатора, отработанной серной кислоты и продуccionной азотной кислоты) регулируются автоматически, что обеспечивает нормальный технологический режим. Для поддержания устойчивой работы описанного автоматизированного агрегата необходимо стабилизировать входные параметры системы, т. е. исключить колебания температуры и давления острого и насыщенного пара, температуры купоросного масла и разбавленной азотной кислоты. Изменение концентрации азотной кислоты, поступающей на концентрирование, в пределах 0,5—1% не имеет при этом существенного значения, тем более, что такие колебания происходят не часто, а имеют суточный или даже сезонный характер.

Если концентрация азотной кислоты, поступающей в колонну, несколько увеличится, это вызовет понижение температуры в верхней и нижней частях колонны, что повлечет за собой автоматическое увеличение подачи острого пара в нижнюю часть колонны и купоросного масла на 6-ю тарелку. При значительном изменении концентрации разбавленной азотной кислоты и необходимости уменьшить нагрузку на агрегат возрастает температура как в верхней, так и в нижней частях колонны, в результате чего автоматически уменьшается подача острого пара и купоросного масла.

В обоих случаях режим работы концентриционной 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 изодормные пневматические регуляторы типа ЭМД-237. Коли-

чество пара и воды регулируется при помощи исполнительных механизмов мембранного типа (МИМ). Измерение количества купоросного масла и разбавленной азотной кислоты производится расходомерами типа 04-ДП-410 с диафрагмой, имеющей острые края.

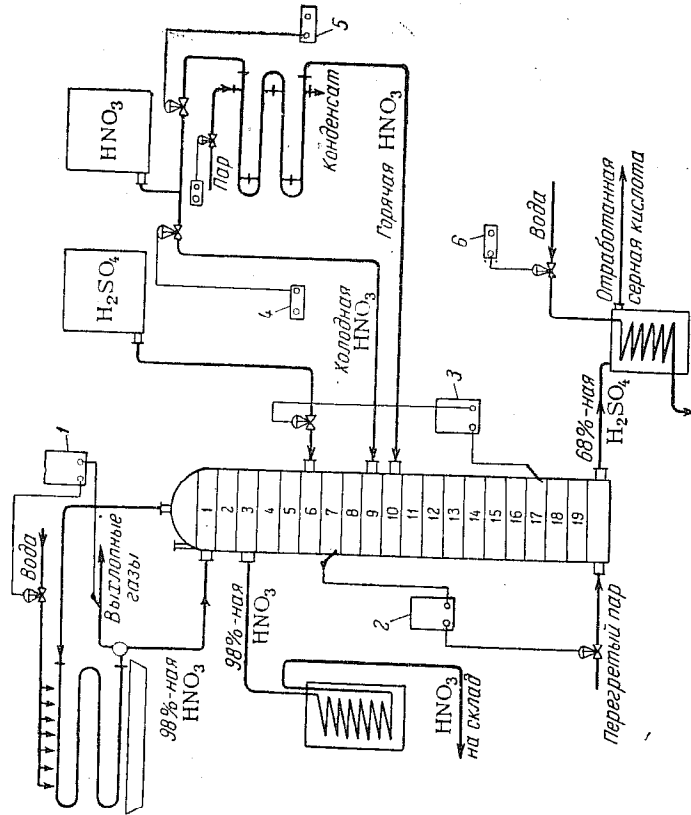


Рис. 100. Схема автоматического управления агрегатом концентрирования разбавленной азотной кислоты:

1—регулятор подачи охлаждающей воды в конденсатор; 2—регулятор подачи острого пара; 3—регулятор подачи купоросного масла; 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 концентраторной колонны.)

Для регулирования количества воды, которая поступает в холодильники отработанной серной кислоты, и пара, подаваемого в подогреватель разбавленной азотной кислоты, применяются мембранные исполнительные механизмы типа МИМ с дистанционным управлением (с рабочего места).

Питание регуляторов осуществляется воздухом, сжатым до 7 ат, очищенным и осушенным на силикагеле, или азотом из баллонов.

На рис. 100 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 7-й тарелке колонны; подачи купоросного масла, в зависимости от температуры на 17-й тарелке колонны. Регулирование подачи холодной азотной кислоты, азотной кислоты в испаритель, воды на охлаждение отработанной серной кислоты осуществляется путем дистанционного ручного управления.

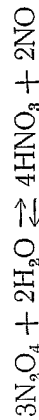
7. Новые методы концентрирования азотной кислоты

Представляет интерес метод получения 80%-ной азотной кислоты, описанный в патенте США № 2761761 от 4 сентября 1956 г. Сущность этого метода заключается в обработке разбавленной азотной кислоты в смеси с избытком N_2O_4 кислородом, или воздухом, обогащенным кислородом, или атмосферным воздухом. Процесс ведут при $60-70^\circ$ под давлением до 6,5 ат. Схема процесса показана на рис. 101.

Разбавленная 55%-ная азотная кислота насосом 1 подается на верхнюю тарелку абсорбционной колонны 5, нижняя часть которой соединена с кипятильником-испарителем 4. В испаритель одновременно поступают: свежая жидкая четырехокись азота, подаваемая насосом 2, и четырехокись азота из конденсатора 6, а также вытекающая из абсорбционной колонны 5 80%-ная азотная кислота, содержащая N_2O_4 , и кислота из промывателя 7.

Эта смесь подогревается паром в трубчатом испарителе 4 до $100-140^\circ$ с одновременной продувкой ее воздухом. При этом 80%-ная азотная кислота освобождается от окислов азота и после охлаждения в водяном холодильнике 3 собирается в промежуточном сборнике 10, откуда выводится в качестве продукционной кислоты. Газообразные окислы азота в смеси с кислородом и азотом воздуха поступают из испарителя на нижнюю тарелку абсорбционной колонны 5, орошаемой 55%-ной азотной кислотой.

Для образования азотной кислоты повышенной концентрации по реакции



требуется очень большое отношение парциальных давлений четырехокси азота и окиси азота $\frac{p_{N_2O_4}}{p_{NO}}$. Поэтому процесс проводят при большом избытке N_2O_4 (не менее 2,5—3-кратного по

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 Рашига и орошаемый 80%-ной азотной кислотой, которая предварительно охлаждена до -5° в рассольном холодильнике 8. При промывке газов такая кислота растворяет газообразную двуокись азота. Не поглощенные азот и кислород, содержащие следы окислов азота и паров HNO_3 , выводятся в атмосферу. Раствор окислов азота в 80%-ной азотной кислоте из промывателя 7 возвращается в испаритель 4.

Интересно также использование в качестве водоотнимающего средства азотнокислого магния вместо серной кислоты. Этот способ находит применение в Англии и других странах. Согласно английскому патенту, установка для концентрирования азотной кислоты при помощи нитрата магния состоит из отпарной колонны, дистилляционной колонны, конденсатора концентрированной азотной кислоты и концентратора раствора нитрата магния (рис. 102).

Разбавленная азотная кислота поступает в отпарную колонну 1 тарельчатого типа. Сюда же на 1—2 тарелки выше места ввода азотной кислоты поступает подогретый до 100° раствор нитрата магния (72%-ный). В нижней части отпарной колонны поддерживается при помощи кипятильника 2 температура раствора порядка $160\text{--}180^\circ$. Выходящие из колонны пары, содержащие около 87% HNO_3 и 13% H_2O , направляются в дистилляционную колонну 3, раствор нитрата магния, содержащий около 55% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, по-

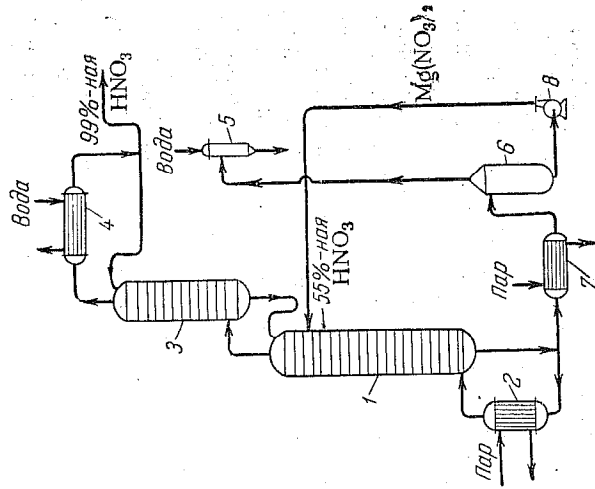


Рис. 102. Принципиальная схема получения концентрированной кислоты при помощи нитрата магния:

- 1—отпарная колонна; 2—кипятильник; 3—дистилляционная колонна; 4—конденсатор кислоты; 5—вакуум-испаритель; 6—вакуум-испаритель; 7—кипятильник раствора нитрата магния; 8—насос.

кислота поступает в отпарную колонну 1 тарельчатого типа. Сюда же на 1—2 тарелки выше места ввода азотной кислоты поступает подогретый до 100° раствор нитрата магния (72%-ный). В нижней части отпарной колонны поддерживается при помощи кипятильника 2 температура раствора порядка $160\text{--}180^\circ$.

Выходящие из колонны пары, содержащие около 87% HNO_3 и 13% H_2O , направляются в дистилляционную колонну 3, раствор нитрата магния, содержащий около 55% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, по-

сравнению с теоретическим количеством) и при повышенных давлении и температуре.

Значительная часть азота, выделяющейся в процессе образования азотной кислоты, окисляется до двуокиси азота в

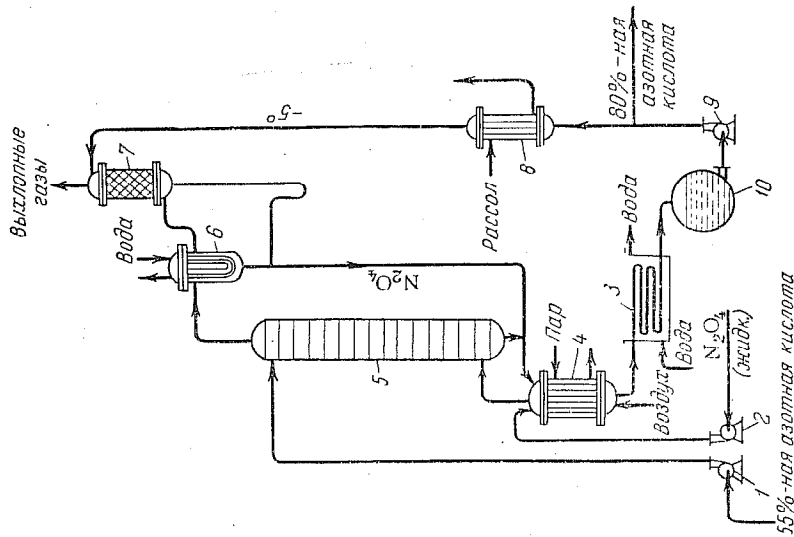


Рис. 101. Схема получения 80%-ной азотной кислоты из 55%-ной азотной кислоты:

- 1—насос для 55%-ной азотной кислоты; 2—насос для жидкой N_2O_4 ; 3—водяной холодильник; 4—испаритель; 5—абсорбционная колонна; 6—конденсатор окислов азота; 7—промыватель газом; 8—рассольный холодильник; 9—насос; 10—промежуточный сборник 80%-ной азотной кислоты.

колонне 5, оставшаяся 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 , окислы азота при температуре 33° конденсируются и затем возвращаются в испаритель 4.

стует на концентрирование до содержания 72% $Mg(NO_3)_2$. Концентрирование раствора $Mg(NO_3)_2$ производится в кипятыльнике 7 и вакуум-испарителе 6.

В дистилляционной колонне 87%-ная азотная кислота укрепляется до 99%-ной концентрации HNO_3 . Пары концентрированной кислоты поступают при температуре 86° в конденсатор 4. После конденсации часть кислоты в качестве флегмы возвращается в колонну 3, остальное ее количество направляется на склад.

Образующаяся в нижней части дистилляционной колонны 75%-ная азотная кислота стекает в отпарную колонну 1.

Отношение количества концентрированного раствора $Mg(NO_3)_2$ к количеству поступающей в колонну азотной кислоты должно быть не менее 2,5:1, чтобы концентрация отработанного раствора нитрата магния была не ниже 55%. Конденсат водяных паров, выходящих из вакуум-испарителя, необходимо подвергать нейтрализации.

Преимущество этого способа концентрирования разбавленной азотной кислоты заключается главным образом в возможности получения концентрированного продукта, не содержащего серной кислоты. Кроме того, предотвращается загрязнение атмосферы сернокислотным туманом, образующимся обычно при концентрировании отработанной серной кислоты.

Однако описанный процесс концентрирования азотной кислоты связан с большим расходом пара, вследствие чего применение этого способа целесообразно только на предприятиях, имеющих значительное количество избыточного технологического пара.

8. Концентрирование отработанной серной кислоты

В процессе перегонки разбавленной азотной кислоты серная кислота разбавляется до содержания H_2SO_4 65—70%, поэтому для повторного употребления серной кислоты ее упаривают до содержания 92—95% H_2SO_4 .

На рис. 103 приведена диаграмма кипения смеси серной кислоты с водой. 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 содержание серной кислоты в парах всегда меньше, чем в жидкости.

Давление водяных паров над смесями во много раз больше давления паров серной кислоты.

Только 98%-ная серная кислота при температуре кипения, равной 338°, дает одинаковый состав паровой и жидкой фаз и при кипячении 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 восприимчивости тепла вторым серной кислоты.

Существуют установки различных типов 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, к второй группе — установки, в которых нагревание кислоты производится через стенку аппарата.

В промышленности широко распространены системы с непосредственным соприкосновением горячих газов и серной кислоты, как наиболее простые и производительные. Схема такой установки для концентрирования серной кислоты приведена на рис. 104.

Мазут из сборника 1 подают насосом под давлением до 12 ат в топку 6 через форсунку. Для равномерности подачи и во избежание засорения форсунки мазут подогревают паром в аппарате 3 до 70° и пропускают через фильтр 4. Воздух, необходимый для сжигания мазута, подается в топку вентилятором 5. Температуру горячих газов регулируют количеством воздуха, подаваемого в камеру смешения, которая расположена на входе топки. Топочные газы по газопроводу поступают во вторую по ходу кислоты камеру концентратора 7, барботируют через кислоту, нагревая ее, и одновременно насыщаются парами воды.

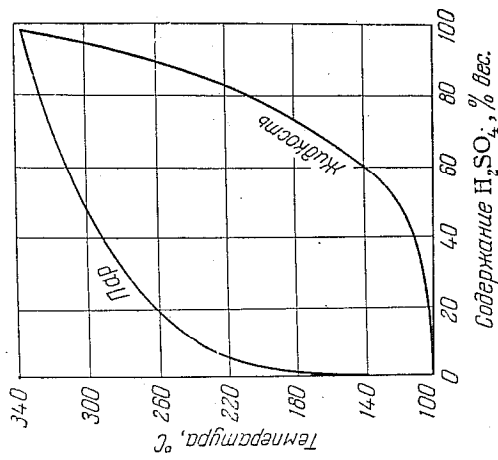


Рис. 103. Зависимость температуры кипения и содержания серной кислоты в парах от концентрации серной кислоты в жидкой фазе.

Затем газы переходят в первую по ходу кислоты камеру, в которой также барботируют через кислоту, охлаждаясь и дополнительно насыщаясь парами воды. Охлажденные до 150—170° газы по трубопроводу поступают в электрофильтр 9.

Некоторые установки оборудованы трехкамерными концентраторами, либо дополнительным скруббером (полочным или с насадкой из колец Рашига), который устанавливается на участке между концентратором и электрофильтром. Через скруббер проходит свежая кислота, нагревающаяся при этом до 100—120°, благодаря чему она укрепляется на 5—6%.

В электрофильтре улавливается туман серной кислоты, который превращается в 70—75%-ную кислоту, собирающуюся на дне фильтра. Кислотный конденсат возвращается в первую камеру концентратора. Сюда же из напорного бака 8 поступает отработанная серная кислота, подлежащая упариванию. По пути кислота проходит через регуляторную коробку 14. После предварительного упаривания в первой камере серная кислота через внутренний или внешний переток поступает во вторую камеру, где укрепляется до 91—95% H₂SO₄ и далее самотекот поступает в холодильник 11, а затем направляется на склад или непосредственно потребителю.

В электрофильтре 9 газы полностью освобождаются от тумана серной кислоты, поэтому в некоторых случаях устанавливается второй так называемый санитарный электрофильтр 10, в котором газ промывается водой. Однако санитарные электрофильтры не дают большого эффекта и представляют собой довольно дорогие сооружения, нуждающиеся в усовершенствовании. Отработанные газы вентилятором 13 выводятся в атмосферу. Температурный режим установки:

	°C
В топке	1000—1050
На входе в первую камеру	700—900
На входе во вторую камеру	230
На выходе	150—170

Температура купоросного масла на выходе из аппарата 220°, на выходе из холодильника 45—55°. Напор воздуха перед топками составляет 1000—1500 мм вод. ст., на входе в электрофильтр — 45 мм вод. ст. Содержание туманообразной кислоты на выходе газов из первого электрофильтра достигает 0,3 г/м³ газа.

Повышение температуры топочных газов на 100° позволяет увеличить производительность установки на 13—14%, а повышение температуры отработанной кислоты на 50° увеличивает производительность на 9—10%. Повышение концентрации от-

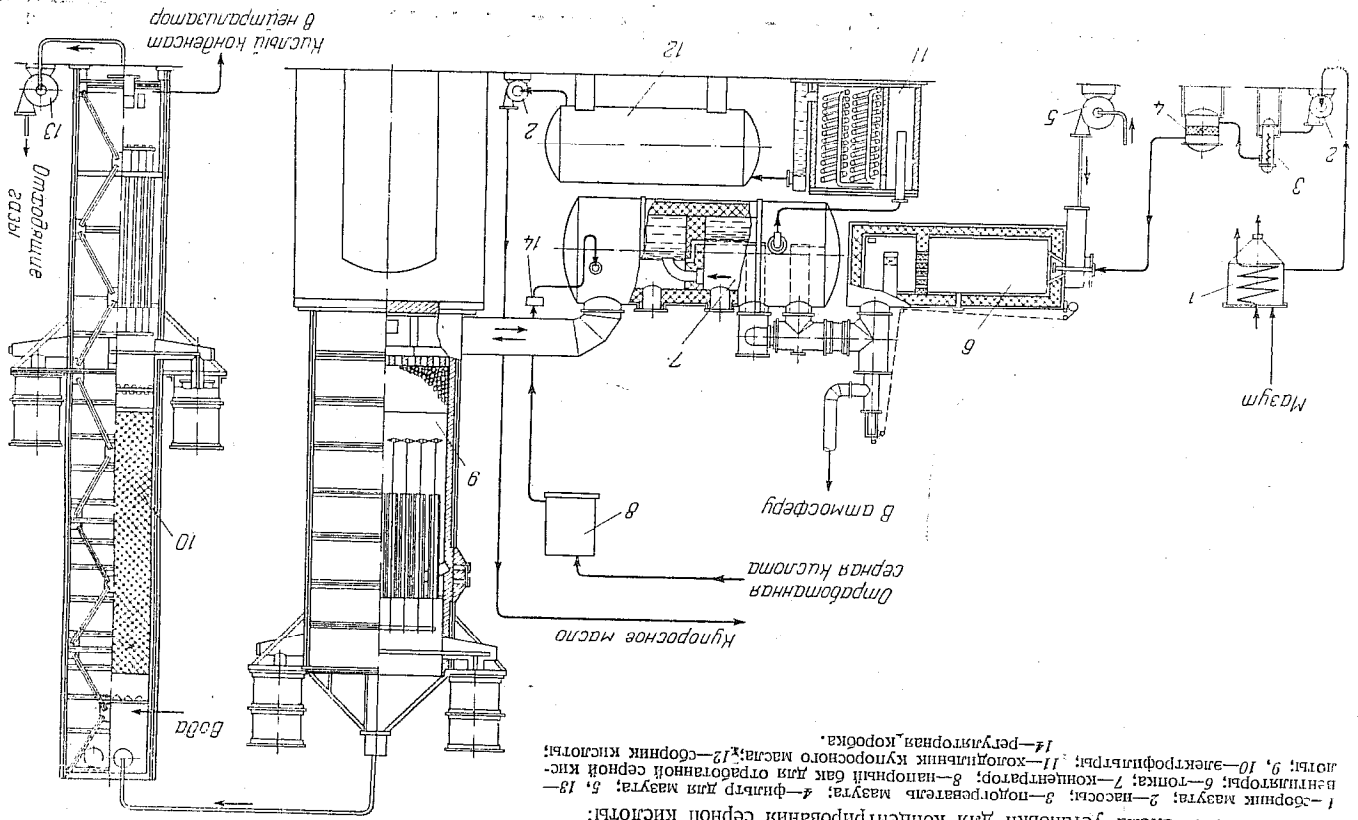


Рис. 104. Схема установки для концентрирования серной кислоты.

работанной кислоты на 1% увеличивает производительность установки на 4—5%, а снижение на 1% концентрации выпускаемого купоросного масла увеличивает производительность на 3%.

Расходные коэффициенты на 1 т безводной серной кислоты для описанной установки составляют:

Мазут, кг	50
Электроэнергия, кет-ч	20—25
Воздух, м³	1400—1500
Охлаждающая вода, м³	8
Пар, кг	25

Потери серной кислоты составляют 2%.

Перед пуском агрегата концентратор заполняют серной кислотой и разогревают до 70°. После этого зажигают форсунку, а топочные газы удаляют в атмосферу. Когда достигается полное сгорание мазута, топочные газы направляют в концентратор. После этого подают воду в холодильник купоросного масла и постепенно повышают нагрузку на агрегат, устанавливая нормальный технологический режим. Напряжение подают на электрофильтр после розжига топки. Пуск агрегата занимает около 4 час.

9. Аппаратура для концентрирования серной кислоты

Топка концентратора (рис. 105) представляет собой цилиндр из листовой стали, диаметр аппарата 2820 мм, длина 6000 мм.

Стальной кожух футеруется 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, закрывающееся металлической коробкой, в которую подается вентилятором воздух. В центре этой коробки вмонтирована форсунка для подачи мазута или горелка для газа. Здесь же находится смотровое окно (с водяным охлаждением) для наблюдения за горением топлива. В топке имеется перегородка из шамотного кирпича, в которой сделаны каналы для прохода газов и паров.

В камеру смешения по каналам, проложенным вдоль топки внутри кирпичной кладки, подается добавочный воздух, необходимый для создания нужной температуры газовой смеси. Рабочий объем камеры горения равен 9,5 м³, допускаемое тепловое напряжение до 350 000 кал/м³ · час.

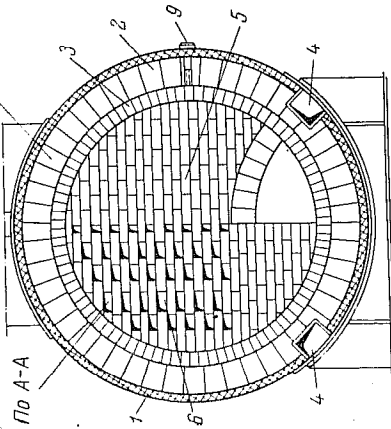
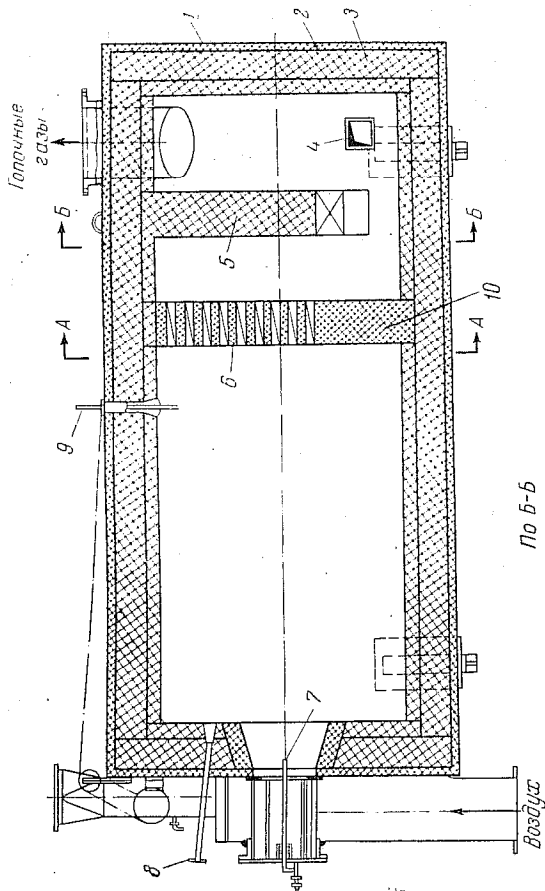


Рис. 105. Топка концентратора:
1—металлический корпус; 2—динасовый кирпич; 3—шамотный кирпич; 4—канал для ввода добавочного воздуха; 5—верхний порог; 6—перегородка с отверстиями; 7—форсунка для распыливания мазута; 8—смотровое окно; 9—карман для термопары; 10—нижний порог.

Концентратор (рис. 106) представляет собой горизонтальный сварной цилиндр диаметром 2820 мм и длиной 7230 мм, футерованный внутри слоем асбестового картона на жидком стекле, листовым свинцом (или без свинца), снова асбестовым картоном и затем андезитом. Барабан разделен поперек перегородкой из андезитового камня, в которой имеются два отверстия (диаметром 400 мм) для газовых барботажных колен, выполненных из чугуна, и одно отверстие для перегона кислоты из одного отделения в другое. Первая по ходу газа камера носит название сатуратора, вторая — рекуператора.

В своде каждой камеры концентратора имеются два штуцера для входа и выхода газов и люк для чистки аппарата (диаметр 520 мм). Концентратор работает под давлением, поэтому, во избежание выхода газов наружу, подача и отвод кислоты производятся через гидравлические затворы.

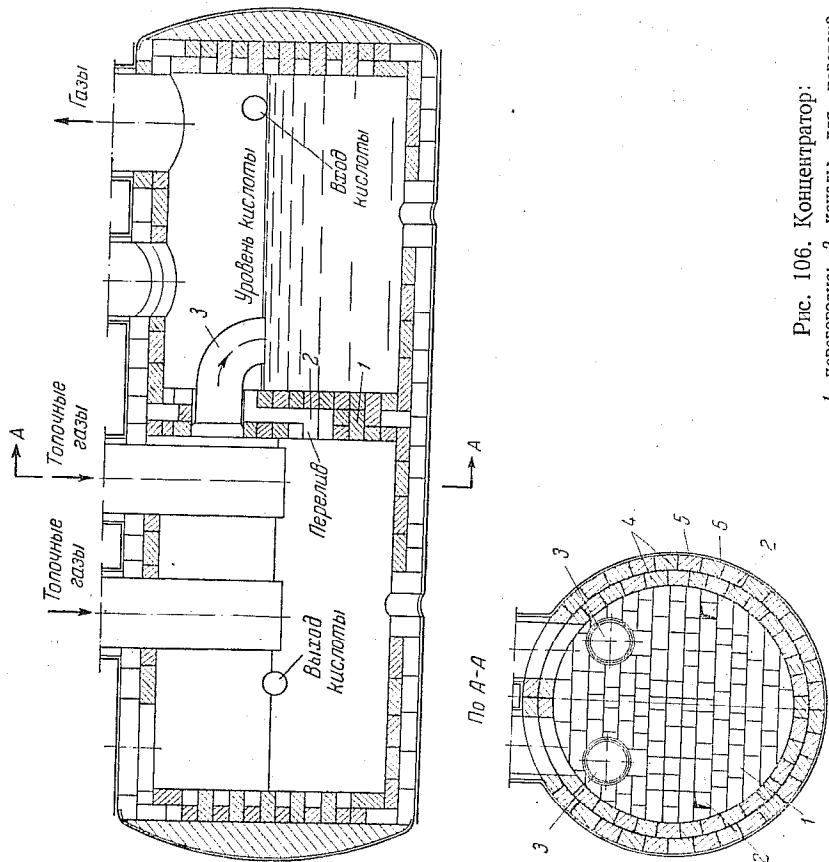


Рис. 106. Концентратор:

1—перелив; 2—каналы для перетока кислоты; 3—газоходы; 4—асбестовая кладка; 5—стальной корпус; 6—асбест. п.

В последние годы для укрепления серной кислоты стали применять трехкамерные концентраторы. Трехкамерный концентратор объемом 15 м³ имеет производительность 225 т 100%-ной серной кислоты в сутки. Преимущество трехкамерного концентратора заключается в том, что содержание туманообразной серной кислоты в отходящем из аппарата газе в 2—3 раза ниже, чем в случае применения двухкамерного кон-

центратора. Как показывают наблюдения, большая доля тепла топочных газов используется в первой камере, при этом одновременно с испарением воды частично испаряется серная кислота. Пары кислоты вместе с газом переходят во вторую камеру, где температура ниже, чем в первой камере, но достаточна для того, чтобы продолжалось испарение воды. Во второй камере испарения серной кислоты не происходит, при прохождении пузырьков газа через слой кислоты даже идет частичная конденсация газов в объеме с образованием тумана.

В случае применения двухкамерного концентратора газы, содержащие сернокислотный туман, сразу поступают в электрофильтр, а в трехкамерном концентраторе газы проходят еще одну стадию соприкосновения с разбавленной серной кислотой, на этой стадии туман частично поглощается.

И. Г. Лаврентьев, Л. А. Агас и др., изучившие процесс в трехкамерном концентраторе, характеризуют режим его работы следующими показателями:

	Камеры		
	I	II	III
Температура газа, °С			
на входе	820	255	185
на выходе	255	185	153
Концентрация H ₂ SO ₄ , %			
на входе	80	76	68,5
на выходе	94	80	76
Температура кислоты в камерах, °С	250	163	140
Упругость паров H ₂ SO ₄ на входе, мм рт. ст.	11,5	0,2	0,018

Общее содержание H₂SO₄ (в виде тумана и паров) в газах, выходящих из трехкамерного концентратора, составляет примерно 12 г/м³, на выходе из двухкамерного концентратора оно достигает 35 г/м³.

Наиболее выгодное распределение глубины барботеров по камерам следующее (в мм):

I камера	60
II камера	100
III камера	60

Аппараты для улавливания сернокислотного тумана. Электрофильтр (рис. 107) представляет собой башню квадратного сечения, выполненную из андезитовых камней. Размеры башни 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. Осадительными электродами служат трубы из графита или ферросилида, собранные в пучок, расположенный строго вертикально, и закрепленные верхними концами в опорной раме. В качестве коронирующего электрода обычно применяют провод из ферросилида, проходящий внутри каждой осадительной трубы. На нижних концах коронирующих электродов подвешивают грузы, расстояния между концами электродов строго фиксируют сцеплением грузов между собой. Газы проходят внутри труб — осадительных электродов, на стенках которых оседают капельки серной кислоты. Электрофильтр имеет 64 и более осадительных электродов.

Высальные газы

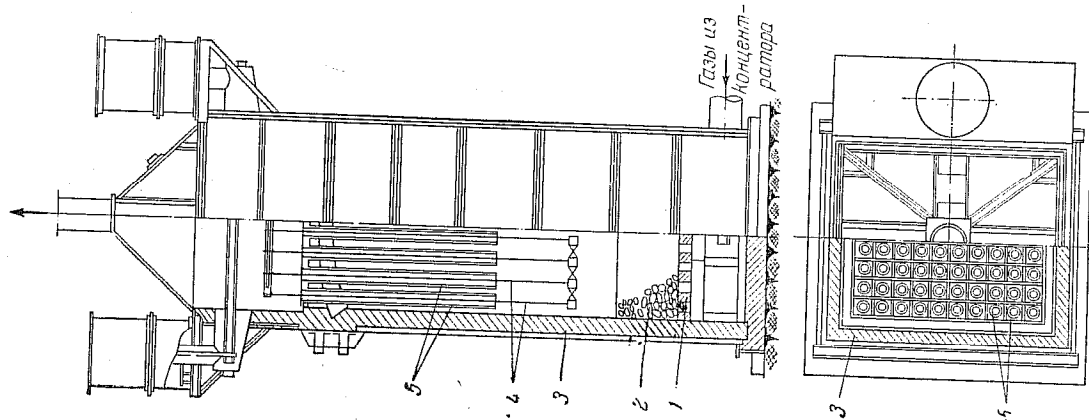


Рис. 107. Электрофильтр: 1—коллекторная решетка; 2—кварц; 3—осадительная клетка; 4—коронирующие электроды; 5—осадительные электроды.

И. П. Мухленов, К. К. Кильштедт и др. изучали процесс улавливания тумана серной кислоты путем пропускания газов после концентратора через тарелку со вспененной жидкостью. В качестве жидкости применялась серная кислота, начальная концентрация которой составляла 70% H_2SO_4 . Скорость газа в аппарате поддерживалась около 3,5 м/сек, в прорезях тарелки — до 15 м/сек.

Во избежание конденсации паров воды из газов при сокращении с 70%-ной серной кислотой ее подогрели до 100—130°. В этих условиях степень улавливания тумана достигала 85% (рис. 108).

Интересные результаты получили Н. С. Торочешников и др., изучавшие процесс улавливания твердых мидсорбентных газов туманообразной серной кислоты и окислов азота из выхлопных газов башенной сернокислотной системы.

В качестве насадок в поглонительных колоннах применялись кусковой известняк, битый кварц, шлак из вагранок и медная окисленная руда.

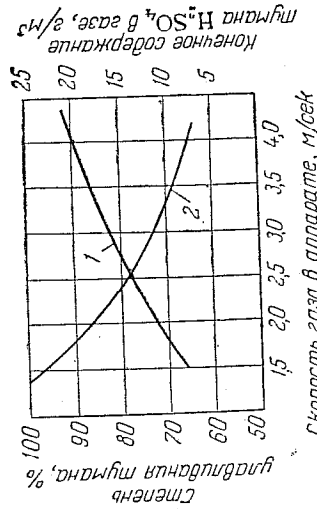


Рис. 108. Эффективность улавливания туманообразной H_2SO_4 в аппаратах пенного типа при 100—130°:

1—степень улавливания тумана; 2—коэффициент содержания тумана в газе.

Лучшие результаты были получены при использовании шлама.

Степень улавливания кислоты при этом колебалась от 77,5 до 96,7% в зависимости от высоты слоя насадки и размера кусков шлама:

Высота слоя, см	14	14	14	28	56
Размер кусков насадки, мм	~3,0	~5	~7	~5	~7
Степень улавливания, %	77,5	49	31	92,5	96,7

При использовании этого метода очистки для промышленных установок рекомендуется линейная скорость газов около 0,2 м/сек в пересчете на свободное пространство насадки.

Холодильник купоросного масла представляет собой четырехугольный стальной ящик (размеры ящика 1800×2900×2550 мм), футерованный кислотостойким кирпичом. В холодильниках расположены свинцовые змеевики, по которым протекает охлаждающая вода.

Поверхность теплообмена в таком холодильнике равна 50 м² при диаметре труб 60 мм.

Трубы Вентури. М. Я. Поляков, М. М. Ляглев и др. предложили способ укрепления отработанной серной кислоты в трубах Вентури (рис. 109). Отработанная серная кислота, имеющая температуру 150°, через напорный бачок 9 и дозатор 8 поступает в туманоуловитель 6, имеющий форму трубы Вентури. Здесь кислота встречается с газами, идущими из основного концентратора 4, температура газов в зоне соприкосновения их с кислотой около 180—190°. Частицы тумана серной кислоты, содержащиеся в газах, в момент смешения с каплеобразной

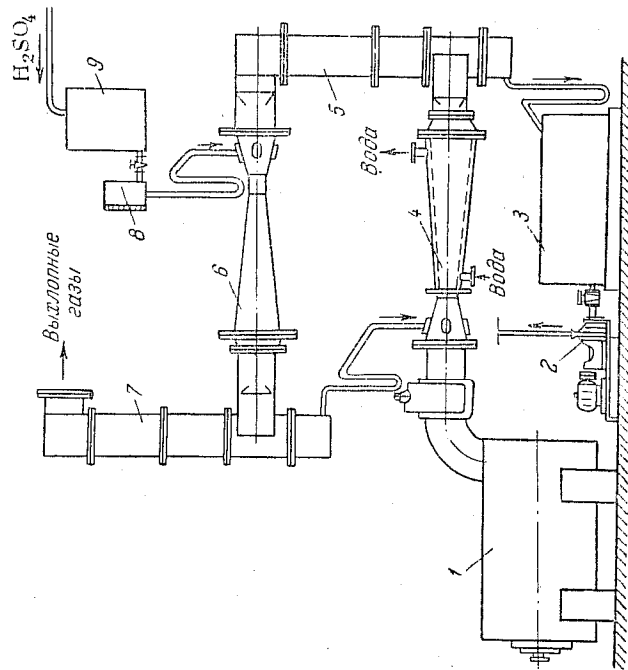


Рис. 109. Схема процесса капельного концентрирования серной кислоты в трубах Вентури:

1—топка; 2—насос; 3—циклон-сепаратор; 4—труба Вентури (концентратор); 5, 7—трубы Вентури (концентратор); 6—труба Вентури (туманоуловитель); 8—дозатор; 9—напорный бачок.

кислотой, имеющей более низкую температуру, коагулируют и в циклоне-сепараторе 7 отделяются от газов. Газы, еще содержащие некоторое количество тумана, поступают в электрофильтр (на схеме не показан) и далее удаляются в атмосферу, отделившаяся серная кислота самотеком направляется во вторую трубу Вентури 4, являющуюся собственно концентратором.

Топочные газы из топки 1 (температура газов 650—800°) входят в концентратор 4 с большим скоростным напором и расплывают серную кислоту, образующую при этом капли размером 75—700 м, которые за время прохождения через диффузор трубы успевают нагреться до 200—210° и испарить влагу, благодаря чему концентрация серной кислоты повышается до 91—95%. Газовая смесь и каплеобразная серная кислота при 200—210° поступают в циклон-сепаратор 5, где жидкая фаза отделяется от газов. Жидкость (91—95%-ная серная кислота) направляется на охлаждение в водяной холодильный склад. Газы, двигаясь до 100—110°, поступают в промежуточный склад. Газы и пары, имеющие температуру 180—190°, проходят вторую трубу Вентури 6, выполняющую роль туманоуловителя, и идут далее, как описано выше.

Труба Вентури 4 имеет водяную рубашку для охлаждения стенок, труба 6, работающая при более низкой температуре, охлаждения не имеет.

Установка такого типа может иметь значительную производительность при малых габаритах, чем выгодно отличается от схемы Хеминко. Главное достоинство этого метода по сравнению с методом концентрирования в аппаратах барабанного типа заключается в гораздо меньшем (в 3—4 раза) содержании туманообразной серной кислоты на входе в электрофильтр (~6 г/м³ вместо 20—35 г/м³ в барабанных концентраторах).

Суммарную реакцию можно изобразить уравнением



Технологический режим процесса получения концентрированной азотной кислоты должен быть построен так, чтобы достигались высокая степень превращения компонентов реакции и большая скорость реакции. Присутствие небольшого количества окиси азота, образующейся при частичном разложения азотистой кислоты, сильно тормозит скорость образования азотной кислоты. Поэтому прежде всего надо максимально ускорить процесс окисления NO. Это вызывает необходимость создания высокого парциального давления кислорода и проведения процесса под давлением до 50 атм. 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 четырехоксида азота в NO₂ и возрастает скорость гидролиза двуокиси азота водой. Кроме того, для смещения равновесия и повышения скорости реакции необходим значительный избыток четырехоксида азота по сравнению с теоретическим количеством. В этих условиях возможно образование 98—99%-ной азотной кислоты с относительно большой скоростью.

Для получения жидкой четырехоксида азота и взаимодействии ее с водой (свободной или содержащейся в разбавленной азотной кислоте) требуется осуществление новых операций, значительно изменяющих общую схему производства азотной кислоты. Эта схема изменяется также в зависимости от того, какие нитрозные газы применяются для получения жидкой четырехоксида азота: газы, полученные окислением аммиака воздухом (или кислородом) или же газы, образовавшиеся при инверсии азотистокислых солей.

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 двуокиси.
3. Поглощение двуокиси азота концентрированной азотной кислотой.
4. Разложение полученного раствора и выделение из него чистой двуокиси азота; на этой же стадии производится отбелка полученной концентрированной азотной кислоты от окислов азота.
5. Конденсация четырехоксида азота.

21*

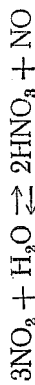
ГЛАВА VII

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% HNO₃, из нитрозных газов обычной малой концентрации очень затруднительно.

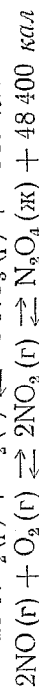
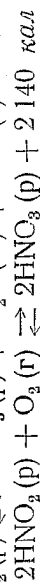
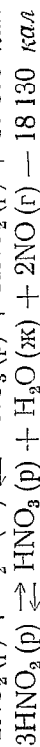
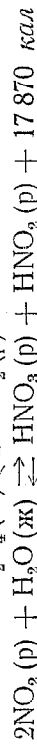
Достаточно незначительного количества окиси азота в нитрозных газах, чтобы в соответствии с уравнением равновесия реакции



практически прекратилось поглощение двуокиси азота и, следовательно, образование азотной кислоты. Однако окись азота всегда содержится как в газовой, так и в жидкой фазе (в смеси N₂O₄, H₂O, HNO₃) вследствие разложения азотистой кислоты, образующейся при поглощении окислов азота. Главным препятствием для получения концентрированной азотной кислоты (выше 65% HNO₃) 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 четырехоксида 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 реакций:



где (г) — газ, (ж) — жидкость, (р) — раствор.

6. Переработка смеси четырехоксида азота и разбавленной азотной кислоты под давлением в присутствии кислорода.

Первая стадия — охлаждение нитрозных газов — проводится обычно в два приема: 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.

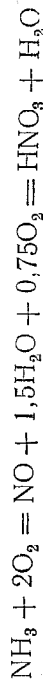
В случае применения концентрированных окислов азота применяется последовательность проведения операций процесса получения концентрированной азотной кислоты. При этом процесс производства концентрированной азотной кислоты будет состоять из следующих стадий:

1. Охлаждение нитрозных газов и отделение избытка воды.
2. Окисление окиси азота, полимеризация двуокиси азота и конденсация четырехоксида азота.
3. Поглощение остатков окислов азота концентрированной азотной кислотой.
4. Переработка под давлением смеси жидкой четырехоксида 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 отделять избыток воды. Это легко выполнимо, если окисление аммиака проводится при атмосферном давлении. В этом случае конденсат может содержать 2—3% кислоты. При давлении 7 атм 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, приносимых в систему воздухом, устанавливаются скоростные холодильники, рассчитанные на интенсивное охлаждение до температуры, соответствующей упругости паров $\frac{1}{3}$ воды, оставшейся в газах. В этом случае образование NO_2 и HNO_3 будет происходить в значительно меньшем количестве, 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° и нагревании охлаждающей воды от 23 до 27° в холодильнике с трубками диаметром 13/17 мм зависимость между концентрацией кислоты, образующейся при охлаждении газа, который содержит 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 данным В. И. Атрошенко и А. Р. Ястребенецкого, тепловая нагрузка в этих условиях составляет 5700 $\text{kcal/m}^2 \cdot \text{час}$. За 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.

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 NO₂ и H₂O и десорбцией двуокиси азота при понижении концентрации азотной кислоты и повышении температуры.

По данным В. И. Атрощенко и Е. Г. Седашевой, стадией, контролирующей процесс гетерогенного окисления окиси азота, является взаимодействие NO с HNO₃. Скорость реакции определяется уравнением

$$-\frac{d\rho_{\text{NO}}}{dt} = k\rho_{\text{NO}}$$

Время, необходимое для доокисления NO концентрированной азотной кислотой, можно определить по уравнению

$$\tau = \frac{\rho}{k} \ln \frac{\rho^0}{\rho}$$

где ρ — гидравлический радиус насадки, равный отношению свободного объема реактора к ее поверхности, см;
 ρ^0 и ρ — парциальное давление NO в исходном и конечном газе, атм;

τ — время окисления, сек.;

k — константа скорости реакции, см/сек.

Значение константы скорости K в зависимости от концентрации азотной кислоты и температуры приведены на рис. 110. В пределах изменения концентрации HNO₃ от 98 до 70% при линейной скорости газа в свободном сечении 0,2 м/сек значения k можно определить по уравнениям:

$$k_{15^\circ} = 1,43 - 0,033(100 - z)$$

$$k_{25^\circ} = 1,76 - 0,0407(100 - z)$$

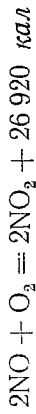
$$k_{35^\circ} = 2,03 - 0,0467(100 - z)$$

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 азотной 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.

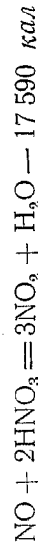
3. Окисление окиси азота азотной кислотой

Особенностью реакции гомогенного окисления окиси азота кислородом



является уменьшение скорости окисления при повышении температуры и снижении концентрации окиси азота. Время, необходимое для окисления на 50, 90, 95 и 98% окиси азота, содержащейся в обычных 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 поглощения значительной части 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 NO₂ действием концентрированной азотной кислоты по реакции



При этом азотная кислота разбавляется, а нитрозные газы обогащаются двуокисью азота. Из приведенных на стр. 149 данных о состоянии равновесия этой реакции следует, что она протекает в сторону образования NO₂ вплоть до снижения концентрации азотной кислоты до 68% HNO₃, а при повышенных температурах — до еще более низкой концентрации. Это вытекает из уравнения равновесия

$$K = \frac{p_{\text{NO}}}{p_{\text{NO}_2}^3}$$

в котором частные константы имеют постоянное значение в области концентрации азотной кислоты от 68 до 100%. Равновесная концентрация окиси азота над кислотой, содержащей от 68 до 100% HNO₃, очень мала, для двуокиси азота она очень велика. При этом вместо одного объема NO выделяется три объема двуокиси азота. При использовании концентрированной

Скорость реакции гомогенного окисления NO парами азотной кислоты выражается уравнением

$$\frac{dC_{\text{NO}_2}}{dt} = KC_{\text{NO}} C_{\text{HNO}_3} C_{\text{NO}_2}$$

Если рассчитать значение константы скорости реакции по уравнению первого порядка, то при 25° 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 константы скорости окисления NO парами азотной кислоты, можно прийти к следующему выводу. Скорость гетерогенного окисления окиси азота концентрированной азотной кислотой больше скорости гомогенного окисления ее парам в 100—1000 раз, в зависимости от концентрации окиси азота и кислоты.

В табл. 56 представлен равновесный состав газа над кислотой, содержащей от 68 до 98% HNO₃, при 25° и различных давлениях, подсчитанный по уравнению (III, 5), приведенному на стр. 151.

Указанная в таблице степень окисления газа на 99,1% при атмосферном давлении относится к нитрозоному газу, поступающему на окисление с содержанием

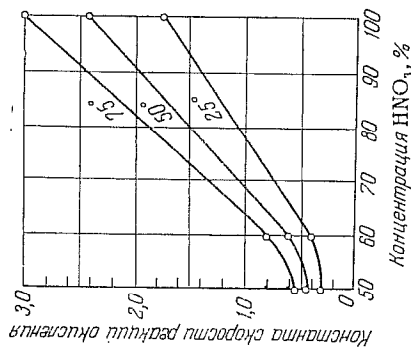


Рис. 110. Зависимость константы скорости реакции окисления NO азотной кислотой от концентрации кислоты и температуры (концентрация NO 10%).

Таблица 56
Равновесный состав газа над 68—98%-ной HNO₃ при 25°

Давление атмос.	Состав газа % объема.			Давление атмос.	Степень окисления NO %	Степень окисления NO %		
	NO ₂	N ₂ O ₄	NO				NO ₂	N ₂ O ₄
1	3,58	0,908	0,046	5	2,03	1,46	0,209	96,1
2	2,90	1,195	0,097	6	1,88	1,50	0,237	95,5
3	2,49	1,31	0,14	7	1,75	1,52	0,263	94,8
4	2,22	1,40	0,176	8	1,64	1,54	0,284	94,3

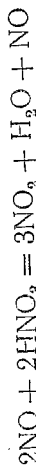
окислов азота 5,44%. При давлении 7 ата окислить окись азота более чем на 94,8% невозможно даже при действии концентрированной азотной кислоты.

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 содержания HNO₃ 70—75%.

По данным Л. И. Кузнецова-Фелисова, можно применять и более разбавленную азотную кислоту. Так, на одной из установок окисление NO производилось 53%-ной азотной кислотой при 100°, 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 кислотородом 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 понижением температуры, целесообразно вести процесс именно при пониженной температуре газа, так как при этом уменьшается количество водяных паров, несимых нитрозоными газами.

Вследствие этого снижается удельный расход азотной кислоты на проведение процесса (с 490 кг при 45° до 310 кг при 25° на 1 т продукции).

Оптимальное соотношение доли NO, окисленной кислотородом, и доли NO, окисленной азотной кислотой, зависит от концентрации окислов азота, температуры и давления. При атмосферном давлении в обычных условиях степень окисления NO кислотородом достигает 92—94%, при давлении 4 ата она возрастает до 94—96%.

Остальное количество окисел азота окисляют азотной кислотой.

4. Условия получения жидких окислов азота

Конденсация окислов азота является обычным процессом сжижения, основанным на изменении давления насыщенного пара в зависимости от температуры.

(Сведения об условиях конденсации окислов азота были приведены на стр. 128.)

Определим по данным П. И. Пронина степень конденсации окислов азота, исходя из 100 молей газовой смеси. Допустим, что содержание двуокиси азота в исходном газе составляет 10 молей, содержание остальных (инертных) газов — 90 молей. В состоянии равновесия при температуре конденсации газ будет содержать a молей NO_2 и b молей N_2O_4 .

Если четырехокись азота пересчитать в двуокись азота, общее содержание окислов азота в газе составит $a+2b$ молей NO_2 . Вместе с инертными газами общее количество газов составит $(a+2b+90)$ молей. 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_{NO_2} и четырехокиси азота через $p_{\text{N}_2\text{O}_4}$, 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

$$a = 90 \frac{p_{\text{NO}_2}}{P - (p_{\text{NO}_2} + p_{\text{N}_2\text{O}_4})} \quad b = 90 \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P - (p_{\text{NO}_2} + p_{\text{N}_2\text{O}_4})}$$

Приведем пример расчета для следующих условий:

Содержание двуокиси азота в газе, %	10
Общее давление газовой смеси, <i>атм</i>	10
Температура конденсации, °С	-10

Степень диссоциации четырехокиси азота α при -10° (стр. 125) равна 0,09. Давление паров над жидкой четырехокисью азота составляет 152 мм рт. ст. (рис. 28, стр. 128).

Парциальные давления окислов азота в насыщенном паре определяются по уравнениям:

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{2x}{1+x} P = \frac{2 \cdot 0,09}{1+0,09} \cdot 152 = 25,1 \text{ мм рт. ст.}$$

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1-x}{1+x} P = \frac{1-0,09}{1+0,09} \cdot 152 = 126,9 \text{ мм рт. ст.}$$

Отсюда давление инертного газа будет равно:

$$P_{\text{ин.}} = P - (p_{\text{NO}_2} + p_{\text{N}_2\text{O}_4}) = 760 \cdot 10 - (25,1 + 126,9) = 7448 \text{ мм}$$

Количество окислов азота, уходящих с инертными газами, составит:

$$90 \cdot \frac{25,2}{7448} = 0,30 \text{ моля } \text{NO}_2$$

$$90 \cdot \frac{126,9}{7448} = 1,53 \text{ моля } \text{N}_2\text{O}_4$$

или всего в пересчете на двуокись азота:

$$a + 2b = 0,30 + 2 \cdot 1,53 = 3,36 \text{ моля}$$

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 четырехокись и трехокись азота, при различных температурах, приведены на рис. 111 и в табл. 57* (по данным Г. Боле и М. Роберта).

Как и при определении степени конденсации четырехокиси азота, в этом случае следует учитывать степень полимеризации двуокиси азота.

Кроме того, необходимо проверить соответствие состава жидкой и газообразной фаз и давление паров окислов азота в отходящих газах.

Парциальное давление паров над раствором $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{N}_2\text{O}_3$ больше, чем над жидкой четырехокисью азота.

* На рис. 111 состав жидкой фазы приведен в пересчете на смесь $\text{NO} + \text{N}_2\text{O}_4$.

Ph. Слуге и G. Drougnie приводят более низкие величины парциального давления паров над жидкой трехокисью азота:

Температура, °С	3,5	0	-10	-20	-40	-60	-70
Давление, мм рт. ст.	760	455	310	264	200	176	171

Понижение температуры кристаллизации смеси $N_2O_4 + N_2O_3$ характеризуется следующими данными:

Содержание N_2O_3 в смеси с N_2O_4 %	0	3,8	5,7	9,1	12,8
Температура замерзания, °С	-10,5	-13,7	-17	-19	-23,2

Формула для определения количества неконденсировавшихся окислов азота содержит в качестве множителя объем инертных газов:

$$V_{N_2O_2+N_2O_4} = V_{ин. P} \frac{P_{N_2O_2} + P_{N_2O_4}}{(P_{N_2O_2} + P_{N_2O_4})}$$

где $V_{N_2O_2+N_2O_4}$ — объем двуокиси и четырехокиси азота, уходящий из конденсатора с инертными газами;

$V_{ин.}$ — объем инертных газов;

$P_{N_2O_2}$ и $P_{N_2O_4}$ — 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 газом, прямо пропорционально количеству инертных газов.

Двуокись азота (100%-ную) можно полностью превратить в жидкость при атмосферном давлении, охладив NO_2 до $+21,5^\circ$. 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 конденсаторе, охлаждаемом раствором при температуре около -15° , доводя температуру конденсации до -10° . Охлаждать нитрозные газы ниже -10° не рекомендуется, так как четырехокись азота при этом выпадает в твердом виде и закупоривает трубки аппаратов.

Нитрозные газы, полученные окислением 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° равно 152 мм рт. ст. Следовательно, без применения повышенного давления получить жидкую четырехокись азота из этих газов нельзя.

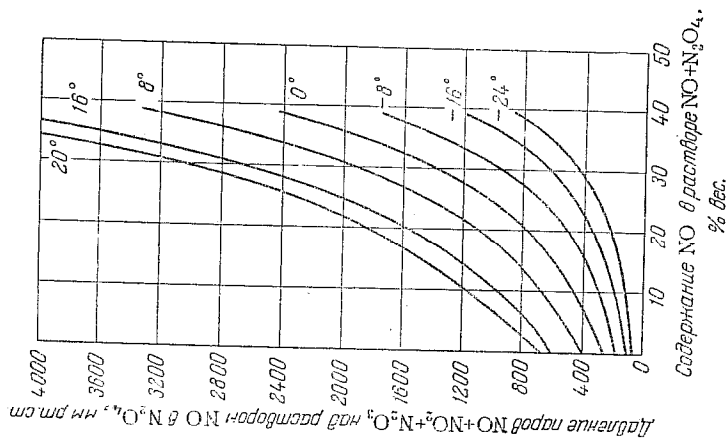


Рис. 111. Парциальное давление паров окислов азота над жидкой смесью четырехокиси азота и трехокиси азота.

Таблица 57
Давление паров над жидкой смесью N_2O_4 и N_2O_3

Температура °С	Давление паров, мм рт. ст.					
	0% N_2O_3	20% ввс. N_2O_3	40% ввс. N_2O_3	60% ввс. N_2O_3	80% ввс. N_2O_3	100% N_2O_3
-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

Принимаем степень диссоциации N_2O_4 при -10° равной 9%, определим давление окислов азота при концентрации их 11% в пересчете на NO_2 :

$$p_{NO_2} + p_{N_2O_4} = 760 \cdot \left[0,11 \cdot 0,09 + \frac{0,11 \cdot 0,91}{2} \right] = 45,6 \text{ мм рт. ст.}$$

Для повышения парциального давления окислов азота до давления упругости насыщенного пара (152 мм рт. ст.) общее давление газа нужно увеличить до

$$\frac{152}{45,6} = 3,33 \text{ ат}$$

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. 58.

Таблица 58
Степень конденсации NO_2 (в %) при концентрации 10%

Давление газа атм	Температура, °С			
	+5	-3	-10	-15,5
10	33,12	56,10	72,90	78,85
8	16,61	44,74	66,18	73,40
5	—	9,75	45,10	56,96
				84,49
				80,54
				68,59

Присутствие в нитрозных газах небольшого количества паров воды улучшает условия конденсации окислов азота, способствуя понижению температуры замерзания жидкости. Температура замерзания смеси четырехоксида азота и воды при личном содержании в ней воды:

Содержание воды в смеси, % вес.	2	3	5,5	10	15	19,6
Температура замерзания, °С	-13,4	-14,2	-16,0	-19,0	-22,2	-25,4

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 40—55%.

Примерный состав газов при окислении аммиака парокислородной смесью приведен в табл. 59.

Таблица 59

Состав газа (в %) при парокислородном 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	22,5
NO	—	13,4	38,5	10,8	10,8
NO_2	—	—	—	48,0	48,0
N_2	3,0	3,0	8,9	16,7	16,7
H_2O	54,4	73,2	22,4	2,0	2,0

5. Выделение четырехоксида азота из нитрозных газов путем растворения ее в концентрированной азотной кислоте

Второй метод получения четырехоксида азота в чистом виде основан на хорошей растворимости двуокиси азота в концентрированной азотной кислоте при пониженной температуре. При этом концентрированной азотной кислотой можно поглотить двуокись азота из разбавленных газов, а при последующем разложении полученного раствора возможно получение почти 100%-ной двуокиси азота. Растворимость NO_2 в безводной азотной кислоте при повышенных температурах:

Температура, °С	78,5	70	60	50	40	33
Растворимость, %	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° составляет:

Содержание NO_2 в газе, % объемн.	10	15	20	25	30
Содержание NO_2 в растворе $HNO_3 + NO_2$, % вес.	29,4	34,0	37,2	41,0	45,0

Давление паров над раствором $HNO_3 + N_2O_4$ (по данным А. Потье) приведено в табл. 60 и на рис. 112, общее давление паров над растворами $HNO_3 + NO_2 + H_2O$ (по данным Р. Бумпа и др.) представлено на рис. 113. Как видно из диаграмм, растворимость NO_2 в безводной азотной кислоте может достигать 54% вес. При более высоком содержании NO_2 в растворе происходит его расщепление, вплоть до увеличения содержания N_2O_4 в смеси с HNO_3 до 97% вес.

Таблица 60

Парциальное давление p над растворами окислов азота в азотной кислоте (по данным А. Потье)

Парциальное давление паров, мм рт. ст.

Содержание N_2O_4 в смеси $HNO_3 + N_2O_4$	% мол.	% вес.	При температуре 10°						При температуре 0°					
			$p_{N_2O_4}$	p_{NO_2}	p_{HNO_3}	$p_{N_2O_4}$	p_{NO_2}	p_{HNO_3}	$p_{N_2O_4}$	p_{NO_2}	p_{HNO_3}	$p_{N_2O_4}$	p_{NO_2}	p_{HNO_3}
100,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
98,5	0	5	3,48	6,96	2,050	1,180	5,27	1,31	4,170	12,92	13,74	14,15	0	0
97	0	10	3,48	6,96	2,050	1,180	5,27	1,31	4,170	12,92	13,74	14,15	0	0
54	0	15	3,48	6,96	2,820	3,128	5,80	3,54	6,855	11,74	12,92	14,15	0	0
52	0	20	3,48	6,96	4,390	4,860	5,15	7,94	10,270	10,39	11,74	14,15	0	0
50	0	25	3,48	6,96	8,580	6,800	4,62	16,20	14,680	9,12	7,99	14,15	0	0
45	0	30	3,48	6,96	15,200	9,060	4,00	26,80	18,870	7,99	7,00	14,15	0	0
40	0	35	3,48	6,96	23,220	11,200	3,40	42,66	23,530	5,72	4,68	14,15	0	0
38	0	40	3,48	6,96	37,450	14,280	2,77	67,52	29,960	4,68	2,65	14,15	0	0
36	0	45	3,48	6,96	58,400	12,800	2,10	101,60	36,720	2,65	1,65	14,15	0	0
35	0	50	3,48	6,96	89,000	21,900	1,40	149,70	44,650	1,65	0,65	14,15	0	0
32	0	52	3,48	6,96	105,200	105,200	—	172,64	46,90	—	—	14,15	0	0
25	0	54	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	(2,50)	(1,90)	14,15	0	0
20	0	55	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
15	0	56	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
10	0	57	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
5	0	58	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	59	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	60	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	61	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	62	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	63	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	64	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	65	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	66	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	67	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	68	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	69	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	70	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	71	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	72	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	73	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	74	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	75	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	76	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	77	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	78	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	79	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	80	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	81	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	82	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	83	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	84	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	85	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	86	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	87	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	88	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	89	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	90	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	91	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	92	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	93	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	94	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	95	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	96	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	97	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	98	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	99	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0
0	0	100	3,48	6,96	122,300	122,300	—	199,40	49,50	—	—	14,15	0	0

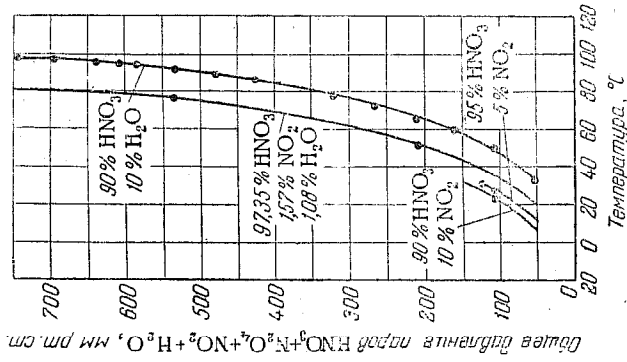
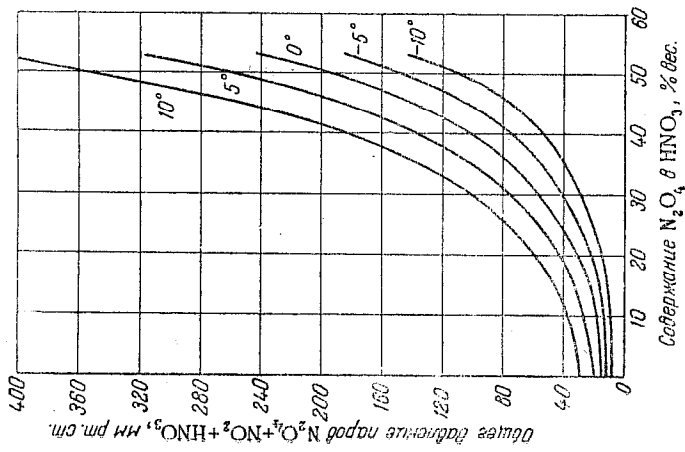


Рис. 112. Общее давление паров $N_2O_4 + NO_2 + HNO_3$ над раствором N_2O_4 в 100%-ной HNO_3 .

Рис. 113. Общее давление паров над некоторыми растворами $HNO_3 + NO_2 + H_2O$.

Состав жидких слоев в системе $HNO_3-N_2O_4$ см. в табл. 61.

Таблица 61

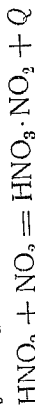
Состав жидких слоев в системе $HNO_3-N_2O_4$

Температура $^\circ C$	Содержание N_2O_4 , %		Температура $^\circ C$	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	60	77,8	77,8

Плотность растворов окислов азота в азотной кислоте при 15° приведена ниже:

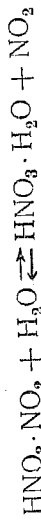
Содержание N ₂ O ₄ в растворе N ₂ O ₄ +HNO ₃ , %	Плотность г/см ³	Содержание N ₂ O ₄ в растворе N ₂ O ₄ +HNO ₃ , %	Плотность г/см ³
0	1,524	50	1,6442
5	1,5442	54	1,6376
10	1,5642	95	1,4633
20	1,6049	97	1,4614
30	1,6338	98,5	1,4593
40	1,6467	100	1,4575
45	1,6476		

Максимальная плотность раствора соответствует содержанию в нем примерно 42% окислов в виде NO₂ или N₂O₄. Это позволяет утверждать, что при поглощении двуокиси азота азотной кислотой происходит не просто растворение, а образуется соединение HNO₃·NO₂:



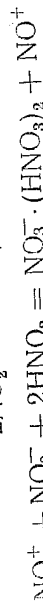
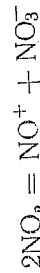
В этом соединении содержание NO₂ составляет 42%, при таком содержании NO₂ в растворе плотность достигает максимума.

Если разбавлять водой раствор NO₂ в HNO₃, то вследствие большой растворимости воды в азотной кислоте происходит вытеснение молекулы NO₂ молекулой H₂O, в результате устанавливается равновесие согласно реакции



По этой причине двуокись азота малорастворима в разбавленной азотной кислоте.

М. Мезон, А. Петкер и С. Венго объясняют возрастание плотности и вязкости раствора HNO₃+NO₂ с увеличением содержания в нем NO₂ от 0 до 45% ионизацией двуокиси азота и ассоциацией ионов с молекулой HNO₃:



При помощи спектров комбинационного рассеяния в растворах NO₂+HNO₃ были идентифицированы ионы нитрозония NO⁺ и нитрат-ионы NO₃⁻. Весовое содержание NO₂ в ассоциированном соединении NO⁺+NO₃⁻·(HNO₃)₂ соответствует 42%-ной концентрации двуокиси азота в растворе.

Скорость поглощения NO₂ растворами азотной кислоты изучали В. И. Атрошенко и В. М. Каут, исследования проводились

в орошаемой трубке. Константы скорости поглощения (в см/сек) определялись из уравнения:

$$K = \frac{\rho}{\tau} \ln \frac{\rho_g^0 - \rho_i^0}{\rho_g^* - \rho_i^*}$$

где ρ — средний радиус насадки, равный отношению свободного объема насадки к ее поверхности;

τ — время поглощения, сек.;

ρ_g^0 и ρ_i^0 — парциальное давление окислов азота в газе на входе и на выходе из трубки, мм рт. ст.;

ρ_g^* и ρ_i^* — парциальное давление окислов азота над кислотой на входе и на выходе из трубки, мм рт. ст.

Зависимость константы скорости поглощения NO₂ чистой азотной кислотой от основных условий процесса определяется уравнением

$$\lg K = 1,655 + 0,3 \lg \omega - 1,37 \lg T + 0,0149z$$

где ω — 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 NO₂ в растворе азотной кислоты скорость поглощения уменьшается.

Константы скорости K для 98%-ной азотной кислоты при линейной скорости газа $\omega = 0,4$ м/сек можно определить из уравнений:

$$\lg (0,812 - K) = 0,0139x - 0,44 \quad (\text{при } 0^\circ)$$

$$\lg (0,564 - K) = 0,0251x - 1,018 \quad (\text{при } -10^\circ)$$

где x — содержание NO₂ в кислоте, % вес.

Значения константы скорости поглощения NO₂ растворами азотной кислоты приведены на рис. 114 и в табл. 62.

При поглощении 98%-ной азотной кислотой двуокиси азота из обычных нитрозных газов, полученных окислением аммиака воздухом, при атмосферном давлении и -10° удается практически довести содержание NO₂ в растворе до 30—32%, а при 0° до 26—28%.

Под давлением 6 атм содержание NO₂ в растворе при 0° можно довести до 32—36%.

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 III).

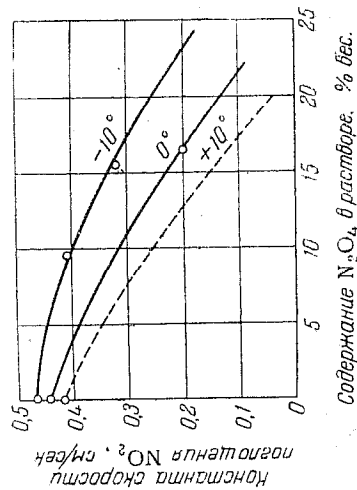


Рис. 114. Зависимость константы скорости поглощения NO₂ 98%-ным раствором HNO₃ от содержания N₂O₄ в растворе при концентрации NO₂ в газе 10% и линейной скорости газа 0,4 м/сек.

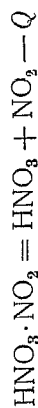
Таблица 62

Температура °С	Значения K при φ = 0,4 м/сек при содержании NO ₂ в 98%-ной азотной кислоте			
	0,3%	5%	10%	20%
10	0,430	0,335	0,240	0,130
0	0,455	0,385	0,310	0,230
-10	0,480	0,435	0,390	0,240

Во избежание потерь паров азотной кислоты с выхлопными газами последние промывают в поглотительной башне водой или разбавленной азотной кислотой, полученной в начале системы.

6. Скорость выделения окислов азота из раствора в азотной кислоте

Для выделения окислов азота из их раствора в азотной кислоте раствор разлагают путем нагревания. Протекающая при этом реакция



связана с поглощением тепла и смещается вправо с повышением температуры. В результате получаются свободная от

окислов азота концентрированная азотная кислота и газообразные окислы азота, которые при охлаждении конденсируются.

Л. И. Кузнецовым-Фетисовым исследованы парциальные давления компонентов паровой фазы (состоящей из двуокиси и четырехокиси азота и азотной кислоты) над растворами окислов азота в азотной кислоте и определены температуры кипения растворов. Опыты проводились при трех значащих давлениях: 760, 600 и 350 мм рт. ст. Результаты исследований приведены в табл. 63 и 64.

Таблица 63

Парциальные давления паров P (в мм рт. ст.) над растворами окислов азота в HNO₃ при различном давлении

Содержание NO ₂ в растворе, % мол.	Общее давление паров, мм рт. ст.											
	760			600			350					
	P _{HNO₃}	P _{NO₂}	P _{N₂O₄}	P _{HNO₃}	P _{NO₂}	P _{N₂O₄}	P _{HNO₃}	P _{NO₂}	P _{N₂O₄}	P _{HNO₃}	P _{NO₂}	P _{N₂O₄}
2	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			

Из данных табл. 63 видно, что по мере увеличения содержания окислов азота в растворе давление паров азотной кислоты снижается, а давление паров окислов азота возрастает. При содержании NO₂ в растворе больше 10% мол. парциальное давление паров азотной кислоты с уменьшением давления от 760 до 350 мм рт. ст. изменяется незначительно, тогда как общее давление паров окислов азота довольно сильно уменьшается. 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.

Таблица 64
Температуры кипения растворов окислов азота в HNO₃ и содержание окислов в парах при различном давлении

Содержание NO ₂ в растворе % вес.	Общее давление, мм рт. ст.					
	760		600		350	
	температура кипения °С	содержание NO ₂ + N ₂ O ₄ в парах % вес.	температура кипения °С	содержание NO ₂ + N ₂ O ₄ в парах % вес.	температура кипения °С	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	86
20	51	93	44	93	35	90
24	46	95	39	96	26	95
28	42	96	35	94	22	96
32	37	97	31	96	19	97
36	33	98	27	97	18	98
40	29	98	23	98	14	99
44	25	99	20	99	14	99
49	24,5	99	20	99	14	98

На рис. 115 показаны кривые парциального давления паров над растворами двуокиси азота в азотной кислоте при температуре кипения и общем давлении 760 мм рт. ст.

На рис. 116 представлена диаграмма кипения системы HNO₃—NO₂ при давлении 760, 600 и 350 мм рт. ст. Нижние кривые характеризуют изменение температур кипения жидкости в зависимости от ее состава, верхние кривые — содержание окислов азота в парах. Точки соприкосновения кривых с левой осью ординат соответствуют температурам кипения чистой азотной кислоты, с правой — чистой четырехокиси азота.

Если нагревать азотную кислоту, содержащую 30% NO₂, она закипит под давлением 760 мм рт. ст. при температуре около 40° и в парах будет содержаться 96,5% окислов азота и 3,5% азотной кислоты. При концентрации NO₂ выше 45% температура кипения раствора остается неизменной для каждого давления. При концентрации NO₂ выше 95% температура кипения понижается до точки кипения четырехокиси азота. Жидкость при этих концентрациях состоит из двух слоев: слоя азотной кислоты, насыщенного окислами азота, и слоя четырехокиси 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 под давлением 760 мм рт. ст., то в парах будет находиться 85% окислов азота и 15% азотной кислоты. При кипячении этого же раствора под давлением 600 мм рт. ст. пары будут содержать 78% окислов азота и 22% азотной кислоты.

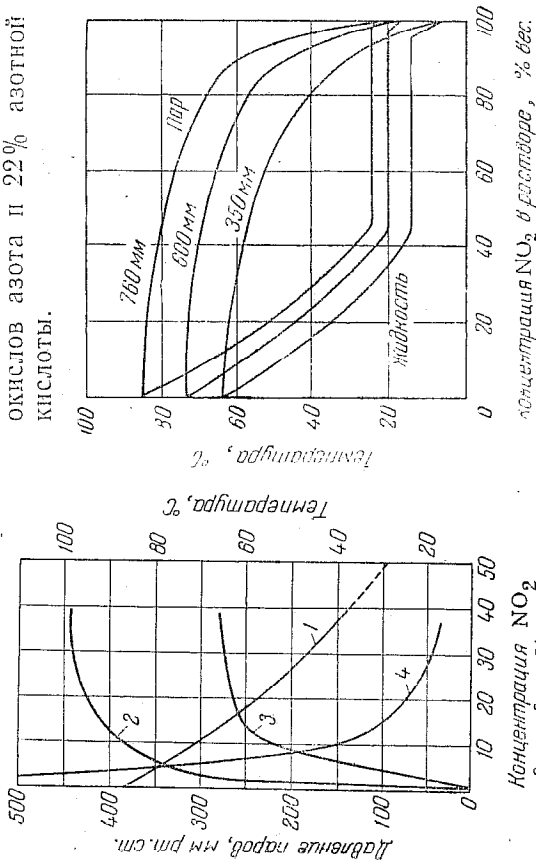


Рис. 115. Парциальные давления паров окислов азота и азотной кислоты над растворами двуокиси азота в азотной кислоте при температуре кипения

(общее давление 760 мм рт. ст.): 1—температура кипения; 2—давление паров NO₂; 3—давление паров N₂O₄; 4—давление паров HNO₃.

Рис. 116. Диаграммы кипения растворов NO₂ в азотной кислоте при различных давлениях.

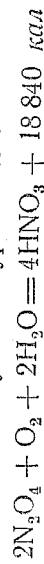
Процесс отгонки окислов азота из их раствора в азотной кислоте обычно проводят при температуре, близкой к 85°, в колоннах, выполненных из чистого алюминия, с тарелками или с насадкой из колец. Свежий, охлажденный до 0° раствор поступает в верхнюю часть колонны; стекая вниз, раствор соприкасается насадкой с поднимающимся 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° и содержат до 97—98% окислов азота и 2—3% азотной кислоты. Кислота, стекающая из колонны в холодильник, имеет температуру 85° 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 отбели) определяется в данном случае скоростью теплообмена. Отгонку окислов азота можно рассматривать как исключительную тепловую процесс, скорость которого определяется скоростью подвода тепла.

Во избежание потерь газов через неплотности в соединенных 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 находят применение 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 производстве жидких окислов азота из нитрозных газов в качестве побочного продукта получается разбавленная азотная кислота, поэтому при составлении сырой смеси в автоклаве вместо воды вводят разбавленную азотную кислоту. При этом азотная кислота, введенная в автоклав с сырой смесью, 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 четырехокиси азота (по мнению авторов, двуокиси азота) водой и образованием наряду с азотной кислотой 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, контролирующая скорость процесса, может быть различной. При небольшом давлении и высокой температуре контролирующей реакцией является окисление окиси азота или азотистой кислоты, при низкой температуре — разложение азотистой кислоты, при большом давлении кислорода и получении концентрированных растворов азотной кислоты — скорость гидро-

лиза 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. 117 приведена диаграмма, характеризующая изменение концентрации HNO_3 в зависимости от условий протекания реакций, контролирующих скорость процесса при давлении 20 атм.

Реакция взаимодействия четырехокиси 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 настоящего времени полученные концентрированной азотной кислоты в автоклавах периодического действия. Поэтому ниже приводятся данные, характеризующие этот процесс. Относительное

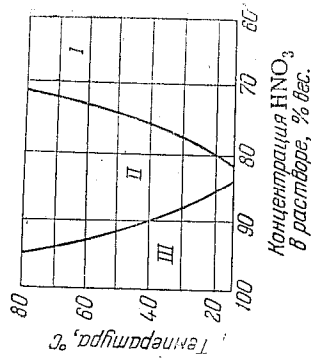


Рис. 117. Изменение концентрации азотной кислоты в смеси $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$ при протекании промежуточных реакций в процессе образования HNO_3 :

I—область преобладания реакции окисления NO кислородом в газовой фазе; II—область преобладания реакции окисления азотистой кислоты; III—область преобладания реакции гидролиза N_2O_4 (по данным авторов, гидролиза NO_2).

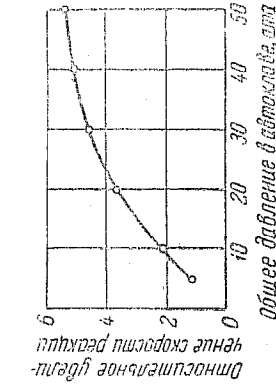


Рис. 118. Изменение скорости реакции в автоклаве в зависимости от общего давления.

увеличение скорости реакции с повышением давления, по практическим данным, можно определить, пользуясь диаграммой, представленной на рис. 118. Если принять скорость реакции под давлением 5 атм за единицу, то под давлением 10 атм скорость реакции увеличивается в два раза, под давлением 20 атм — в 3,8 раза и при 50 атм — в 5,3 раза. Увеличение давления свыше 50 атм мало эффективно и связано с большими затратами энергии. Оптимальный температурный режим процесса, проводимого при 50 атм, находится в пределах 60—80°.

Дальнейшее повышение температуры, хотя и способствует увеличению скорости образования азотной кислоты, но приводит к усилившейся коррозии алюминиевого стакана автоклава и потере значительного количества окислов азота с отдувочными газами. Теоретическое повышение температуры в ходе реакции показано на рис. 119, практически температура в автоклаве повышается в зависимости от продолжительности операции на 10—15% меньше, чем соответствует диаграмме. Поэтому желательный температурный режим может поддерживаться за счет тепла реакции, правда, с известными ограничениями.

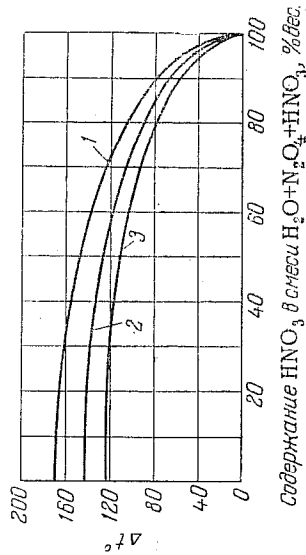
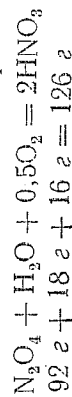


Рис. 119. Теоретическое повышение температуры в автоклаве в зависимости от начального содержания HNO_3 в смеси $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$. 1 — при эквимолярном отношении $\text{NaO}_4 : \text{H}_2\text{O}$; 2 — при избытке N_2O_4 30%; 3 — при избытке N_2O_4 50%.

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, полученных при инверсии нитридных шелоков, употребляют кислоту, полученную в цехе разбавленной азотной кислоты. Поступающая в автоклав смесь HNO_3 , N_2O_4 и H_2O имеет температуру около 0° , поэтому в случае применения четырехокиси азота по сравнению с ее количеством, необходимым для связывания воды, содержащейся в растворе, температура в автоклаве практически составляет около 80° .

Одним из наиболее важных и эффективных способов достижения высокой производительности автоклава является увеличение избытка четырехокиси азота в смеси. Соотношение компонентов смеси, подвергаемой автоклавированию:



или

$$730 \text{ кг} + 143 \text{ кг} + 127 \text{ кг} = 1000 \text{ кг}$$

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 $\text{N}_2\text{O}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1$ (или по весу 5,11) продолжительность операции под давлением 50 атм составляла 4—6 час. Введение избытка четырехокиси 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 четырехокиси азота с 55%-ной азотной кислотой в присутствии хлорода при 50 атм и 60—80°:

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 четырехокиси азота в смеси, подвергавшейся переработке в концентрированную азотную кислоту, приводит к смещению равновесия реакции вправо и увеличению скорости процесса. При большом избытке четырехокиси азота в смеси можно вести процесс в автоклавах под более низким давлением. Однако в этом случае уменьшается выработка концентрированной азотной кислоты за одну операцию и увеличиваются затраты на отгонку избыточной четырехокиси азота из продвинутой кислоты, а также возрастает расход воды и холода на конденсацию избыточной N_2O_4 . В табл. 65 приведены количества избыточной четырехокиси азота в смеси в зависимости от соотношения $\text{N}_2\text{O}_4 : \text{H}_2\text{O}$, в табл. 66—расход тепла на отбелку кислоты и холода на конденсацию четырехокиси 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 амортизации:

Таблица 65

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)

Отношение $N_2O_4 : H_2O$	Сырая смесь, кг					Раствор, кг		
	HNO_3	H_2O	O_2	N_2O_4	HNO_3	H_2O	N_2O_4	
6,2	166	136	103	842	980	20	249	
6,82	166	136	103	927	980	20	334	
7,5	166	136	103	1023	980	20	430	
8,3	166	136	103	1132	980	20	539	
9,28	166	136	103	1262	980	20	669	

Таблица 66

Расход тепла на отгонку избыточной четырехоксида азота из производственной кислоты и холода на конденсацию полученной четырехоксида азота (на 1 т 98%-ной азотной кислоты)

Отношение $N_2O_4 : H_2O$	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

ных отчислений и затрат тепла и холода получим следующее соотношение общих расходов:

Отношение $N_2O_4 : H_2O$ 6,2 6,82 7,5 8,3 9,28
 Условные затраты на 1 т продукции 0,78 0,865 0,965 1,1

Из приведенных данных следует, что оптимальное соотношение N_2O_4 к 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 производственной кислоты общая скорость реакции быстро снижается. На рис. 120 приведены данные, полученные В. И. Агрошенко и 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 диаграммы, повышение давления и температуры способствует значительному увеличению скорости реакции.

Чем выше содержание HNO_3 в производственной кислоте, тем больше время необходимо затратить на проведение операции. Если вместо 90%-ной азотной кислоты получить 95%-ную, время 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/час	4,5	15	40
Поверхность пузырьков кислорода, поступающего на 100 г смеси, см ² /час	865	2400	4650
Относительное изменение скорости реакции (k) в автоклаве при со- держании четырехоксида азота в смеси:			
16%	0,36	0,96	1,9
28%	0,12	0,52	1,24
40%	0,06	0,34	0,80

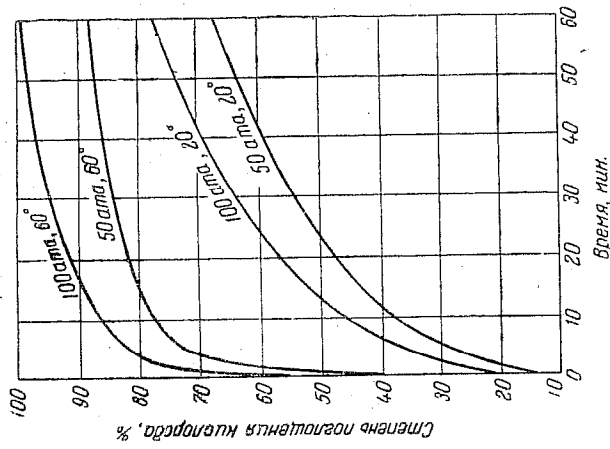


Рис. 120. Степень поглощения кислорода растворами окислов азота и азотной кислоте в зависимости от температуры и давления ($N_2O_4 : H_2O = 5,36$).

Относительная скорость реакции, выраженная отношением $\frac{\Delta N_2O_4}{\Delta t} = k$, показана на рис. 121. Как видно из приведенных выше данных и диаграммы, скорость образования кислоты в автоклаве находится в линейной зависимости от расхода кис-

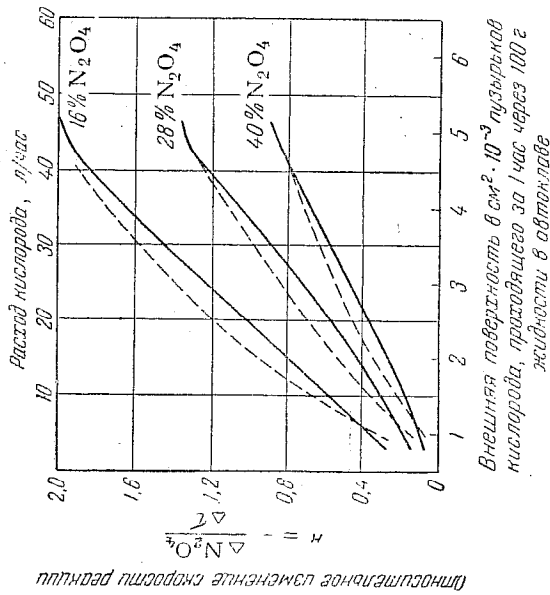


Рис. 121. Зависимость скорости образования концентрированной азотной кислоты от количества пропускаемого кислорода и содержания четырехоксида азота в смеси.

лорода (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 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:

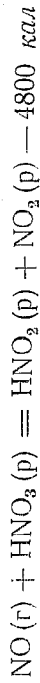
Скорость вращения мешалки, об/мин.	500	1000	1500	2000
Скорость реакции $\left(\frac{-dGO_2}{dt}\right)$	0,79	2,2	2,8	3,4

Повышение скорости реакции с увеличением поверхности пузырьков кислорода, пропускаемого через раствор $N_2O_4-H_2O$, связано с большей скоростью 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 атм такова:

Температура, °С	0	20	40	60	80
Коэффициенты растворимости NO : объем NO (приведенный к 20°), поглощенный 1 объемом кислоты	1531	1516	1507	1318	907
число молей NO , поглощенной 1 молей HNO_3	6,01	5,94	5,92	5,17	3,56

Растворение окиси азота в азотной кислоте, вероятно, сопрягается прямым восстановлением азотной кислоты до азотистой с выделением NO_2 , которая остается в растворе. Этот процесс можно описать следующей реакцией:



На рис. 122 приведены коэффициенты скорости поглощения окиси азота 74,64%-ной азотной кислотой при 20°, выраженные в $см^3$ газа, поглощенного 1 $см^3$ кислоты. Примерно такое же значение имеют коэффициенты, отнесенные к 1 $см^2$ площади соприкосновения газа и жидкости. Опыты показывают, что в результате обработки кислородом под давлением 50,69%-ной азотной кислоты, насыщенной при 20° 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 кислородом с получением концентрированной азотной кислоты.

Исходя из значений коэффициентов растворимости NO под давлением в азотной кислоте, можно сделать заключение о возможности окисления окиси азота в жидкой фазе и о большом

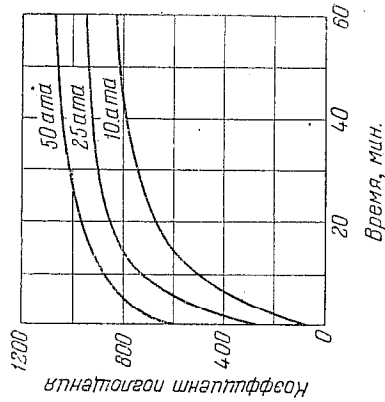
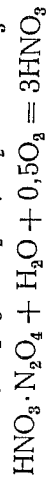
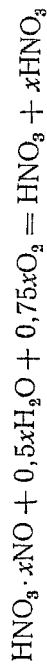


Рис. 122. Скорость растворения NO в азотной кислоте при 20° и различном давлении (начальная концентрация HNO_3 74,64%).

значении для данного процесса величины пузырьков кислорода, пропускаемого через раствор.

Авторы совместно с В. И. Конвисаром показали, что из растворов N_2O_4 , N_2O_3 , NO в азотной кислоте наибольшей скоростью образования концентрированной азотной кислоты отличается раствор окиси азота. Процесс образования HNO_3 протекает по реакциям:



Л. И. Кузнецов-Фелисов 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 герц, удельная акустическая мощность достигала 6 вт на 1 см² поверхности излучения. С повышением концентрации кислоты ускоряющее действие ультразвуковых колебаний увеличивается. Кажущаяся энергия активации, подставляемая 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 паробразных 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 м³, при окислении окиси азота 267 м³, при окислении четырехоксида азота 89 м³. 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 автоклава	30—20
Снижение давления	20—40

Таким образом, продолжительность собственно реакции составляет 1—1,5 часа при общей продолжительности всех операций около 4 час. Примерное изменение состава смеси жидкости, находящейся в автоклаве под давлением кислорода 50 атм, приведено на рис. 123. На нем отражено также изменение температуры в ходе процесса переработки смеси окислов азота с разбавленной азотной кислотой. Из приведенных данных видно, что периодический автоклавный процесс малопродуктивен и неэкономичен. Переход на непрерывную схему, даже при использовании старой несовершенной конструкции автоклава, позволит, как показали опыты, значительно интенсифицировать процесс переработки окислов азота в концентрированную азотную кислоту.

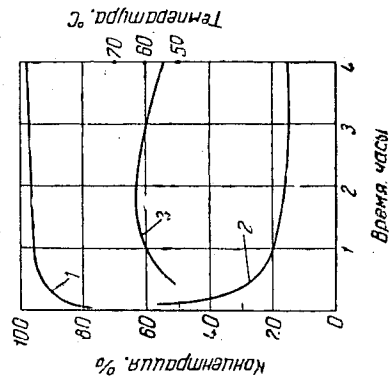
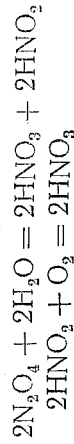


Рис. 123. Изменение состава автоклавной жидкости $N_2O_4-H_2O-HNO_3$ в ходе реакции при давлении 50 атм (начальный состав сырой смеси N_2O_4 56,9%, H_2O 10,3%, HNO_3 32,8%):

1—изменение концентрации HNO_3 ; 2—изменение концентрации N_2O_4 ; 3—изменение температуры процесса.

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:

$$-\frac{dC_{N_2O_4}}{dt} = K C_{HNO_2}^2 \frac{C_{N_2O_4}^2 C_{H_2O}^2}{C_{HNO_3}}$$

Величины $K_{\text{СННО}_2}$ имеют следующие значения:

Давление O_2 при 80° , ат	3	10	15	20	30	40
$K_{\text{С}^2\text{HNO}_2}$	0,75	2,08	2,80	4,05	6,0	7,8
Температура, $^\circ\text{C}$	30	40	50	60	70	80
$K_{\text{С}^2\text{HNO}_2}$ 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 четырехоксида азота.

Авторами совместно с В. Т. Ефимовым изучался 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, 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, большом избытке четырехоксида азота в смеси и 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:

$$-\frac{dC_{\text{NO}_2}}{dt} = KC_{\text{NO}_2}C_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)^2(b-x)$$

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 α из уравнения

$$x = \frac{b}{a} \alpha$$

где α — степень превращения H_2O в HNO_3 , доли единицы.

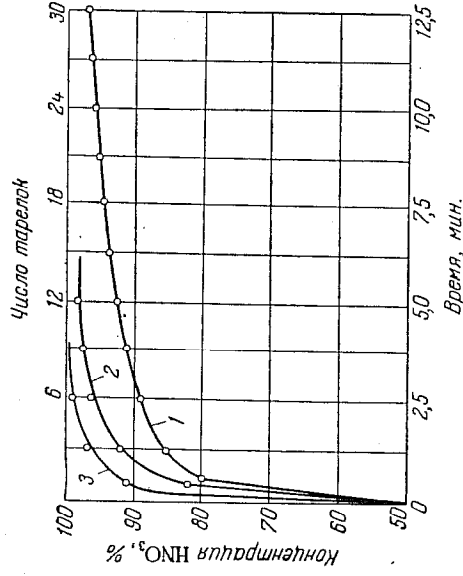


Рис. 124. Изменение концентрации азотной кислоты в автоклаве в зависимости от числа тарелок и времени при 50 ат и 70° :
 1 — при $\text{N}_2\text{O}_4 : \text{H}_2\text{O} = 5,11$; 2 — при $\text{N}_2\text{O}_4 : \text{H}_2\text{O} = 7,60$; 3 — при $\text{N}_2\text{O}_4 : \text{H}_2\text{O} = 10,20$.

Тогда интегральное уравнение скорости реакции примет следующий вид:

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

Степень превращения H_2O в HNO_3 , т. е. величина α , определялась как разность между начальным и конечным количеством воды, отнесенная к ее начальному количеству.

Изменение концентрации азотной кислоты в автоклаве жидкости во времени и в зависимости от числа тарелок иллюстрируется графиком, изображенным на рис. 124.

Значения констант скорости реакции взаимодействия жидкой четырехокси азота с водными растворами азотной кислоты и кислородом приведены на рис. 125.

Для определения константы скорости реакции можно воспользоваться эмпирическими уравнениями (в которых P — давление в автоклаве, ат; t — температура, °C):

$$K \cdot 10^3 = 0,18P - 1,2 \quad (\text{при } 50^\circ)$$

$$K \cdot 10^3 = 0,18P - 0,3 \quad (\text{при } 70^\circ)$$

$$K \cdot 10^3 = 0,18P + 6,12 \quad (\text{при } 90^\circ)$$

$$K \cdot 10^3 = 32,35 - 0,872t + 0,00736t^2 \quad (\text{при } 50 \text{ ат})$$

$$K \cdot 10^3 = 27,11 - 0,842t + 0,00734t^2 \quad (\text{при } 25 \text{ ат})$$

$$K \cdot 10^3 = 23,87 - 0,811t + 0,00703t^2 \quad (\text{при } 10 \text{ ат})$$

Приведенные данные позволяют проанализировать влияние на процесс взаимодействия жидких окислов азота, воды и кислорода таких важных факторов, как температура, давление и соотношение $N_2O_4 : H_2O$ в растворе.

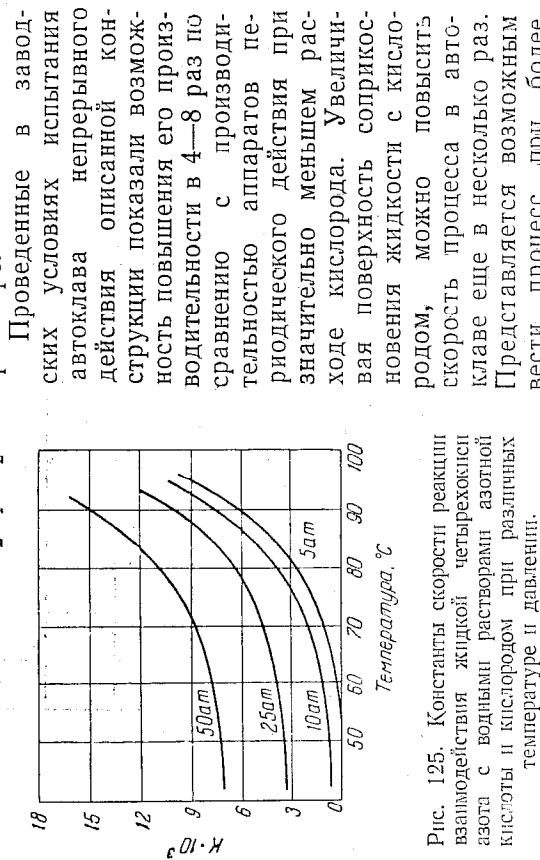


Рис. 125. Константы скорости реакции взаимодействия жидкой четырехокси азота с водными растворами азотной кислоты и кислородом при различных температуре и давлении.

Схема испытанного в промышленности автоклава непрерывного действия тарельчатого типа с барботажными колпачками показана на рис. 137 (стр. 357). Размещение распределительных ситчатых тарелок в автоклаве, полностью залитом жидкостью, оказалось менее эффективным, чем установка тарелок с окислительным объемом между ними.

В последнее время изучается возможность получения азотной кислоты путем взаимодействия окислов азота, кислорода и паров воды в газо-паровой фазе. И. П. Кириллов и М. М. Караваев предложили катализатор (окись алюминия, полученную из нитрата алюминия), на котором при 127° и объемную скорость 150 час⁻¹ образуется 2,5—3%-ая азотная кислота. В результате конденсации ее паров получается продукт, содержащий до 80% HNO_3 . Во французском патенте № 1152535 от 19 февраля 1958 г. предлагается направлять нитрозные газы после контактного окисления аммиака и частичной конденсации паров, содержащих NO , NO_2 , O_2 и H_2O , в аппарат, где создаются условия для прямого образования азотной кислоты. После отделения азотной кислоты оставшиеся газы возвращаются в цикл.

8. Производство концентрированной азотной кислоты из нитрозных газов, полученных под атмосферным давлением

В настоящее время разработан способ производства концентрированной азотной кислоты из окислов азота с использованием нитрозных газов, полученных окислением аммиака воздухом. В этой системе (рис. 126) аммиак окисляется воздухом как в обычных установках, вырабатывающих разбавленную азотную кислоту при атмосферном давлении. Концентрация аммиака поддерживается в пределах 10—11,5%.

Отличие данной системы от обычной начинается после котла-утилизатора. Для отделения избытка реакционной воды от нитрозных газов они проходят скоростной холодильник б, в котором температура снижается с 200 до 34—40°. Чтобы предотвратить окисление нитрозных газов, скоростной холодильник обычно монтируют непосредственно на паровом котле, без промежуточной соединительной коммуникации.

В скоростном холодильнике получается 2—3%-ая кислота, которая в последующих стадиях процесса не участвует. После скоростного холодильника слабоокисленные нитрозные газы, в которых соотношение количества окислов азота и воды составляет 5,1:1, поступают в газовый холодильник 8. Здесь отделяется кислота, содержащая 25—35% HNO_3 , которая поступает в смеситель сырой смеси 24, а нитрозные газы вентилятором 7 подаются в две последовательно включенные башни 9, работающие под давлением до 1400 мм вод. ст. Тепло реакции окисления окиси азота отводится циркулирующей через водные холодильники 10 кислотой, которая образуется в башне при частичной конденсации паров воды. Концентрация кислоты в первой башне достигает 50—55%, во второй 60—62% HNO_3 .

Из первой башни кислота передается во вторую, а из второй отводится в смеситель 24. Для окисления окиси азота на 93% вполне достаточно 11,5 м³ объема на 1 т HNO₃. На некоторых заводах перед окислительными башнями установлена промывная башня для улавливания из газов неокислившегося аммиака. Это предотвращает попадание нитрита и нитрата аммония в вентилятор и другие аппараты, но парциальное давление окисления азота при этом уменьшается, что замедляет процесс окисления NO и поглощения NO₂.

Дальнейшее окисление NO проводят 98%-ной азотной кислотой в доокислителе 12. Количество азотной кислоты должно быть таким, чтобы отходящая кислота содержала не более 75% HNO₃. Отходящая из доокислителя 75%-ная азотная кислота также собирается в смесителе 24. Окисленные нитрозные газы охлаждаются рассолом в трубчатом холодильнике 13 до -10° и поступают в башню 14, где окислы азота поглощаются 98%-ной азотной кислотой.

Процесс поглощения двуокиси азота проводится при температуре около -10° в три ступени. В первой ступени циркулирует кислота, содержащая до 30% двуокиси азота, во второй — до 20% NO₂, в третьей до 10% NO₂. В верхнюю часть колонны подается свежая, предварительно охлажденная до -10° азотная кислота. Тепло растворения окислов азота отводится раствором в холодильниках 16. Каждая ступень поглощения имеет два слоя насадки: верхний слой орошается перетекающим раствором, нижний — раствором, циркулирующим при помощи насосов. Насыщенный двуокисью азота раствор азотной кислоты отводится из нижней ступени в отбелочную колонну 18, отходящие газы поступают в аппарат 17, где промываются разбавленной азотной кислотой (из газового холодильника 8), предварительно отбеленной продувкой воздухом от растворенных окислов азота. Промыватель газов 17 работает без охлаждения. Вследствие поглощения паров кислоты и частично двуокиси азота кислота укрепляется до содержания HNO₃ 40% и отводится в смеситель сырой смеси. Окончательная промывка газов производится водой в этом же аппарате 17 на верхнем слое насадки. Разбавленная кислота выводится из системы и после нейтрализации сливается в канализацию или используется в другом производстве. Из раствора окислов азота в азотной кислоте в отбелочной колонне 18, снабженной паровой рубашкой, отгоняется чистая двуокись азота. Азотная кислота после охлаждения в холодильнике 19 собирается в сборник 20, откуда часть ее выводится как производственная кислота. Оставшаяся кислота возвращается в цикл на поглощение NO₂ из газов.

Рис. 126. Схема производства концентрированной азотной кислоты из нитрозных газов, полученных окислением аммиака воздухом под атмосферным давлением: 1—аммиачно-воздушный вентилятор; 2—смеситель; 3—теплообменный аппарат; 4—контактный аппарат; 5—паровой котел; 6—скоростной холодильник; 7—вентилятор; 8—холодильник-конденсатор; 9—окислительная башня; 10—кислотные холодильники; 11—насосы; 12—доокислитель; 13—расщепляющий холодильник; 14—трехступенчатая поглощающая башня; 15, 16—расщепляющие холодильники; 17—промыватель газов; 18—отбелочная колонна; 19—холодильник готовой кислоты; 20—сборник готовой кислоты; 21—газовый холодильник; 22—холодильник-конденсатор; 23—ветроохладитель азота; 24—смеситель сырой смеси; 25—автоклав; 26—промежуточный баллон; 27—бак для автоклавной кислоты; 28—испарительный компрессор.

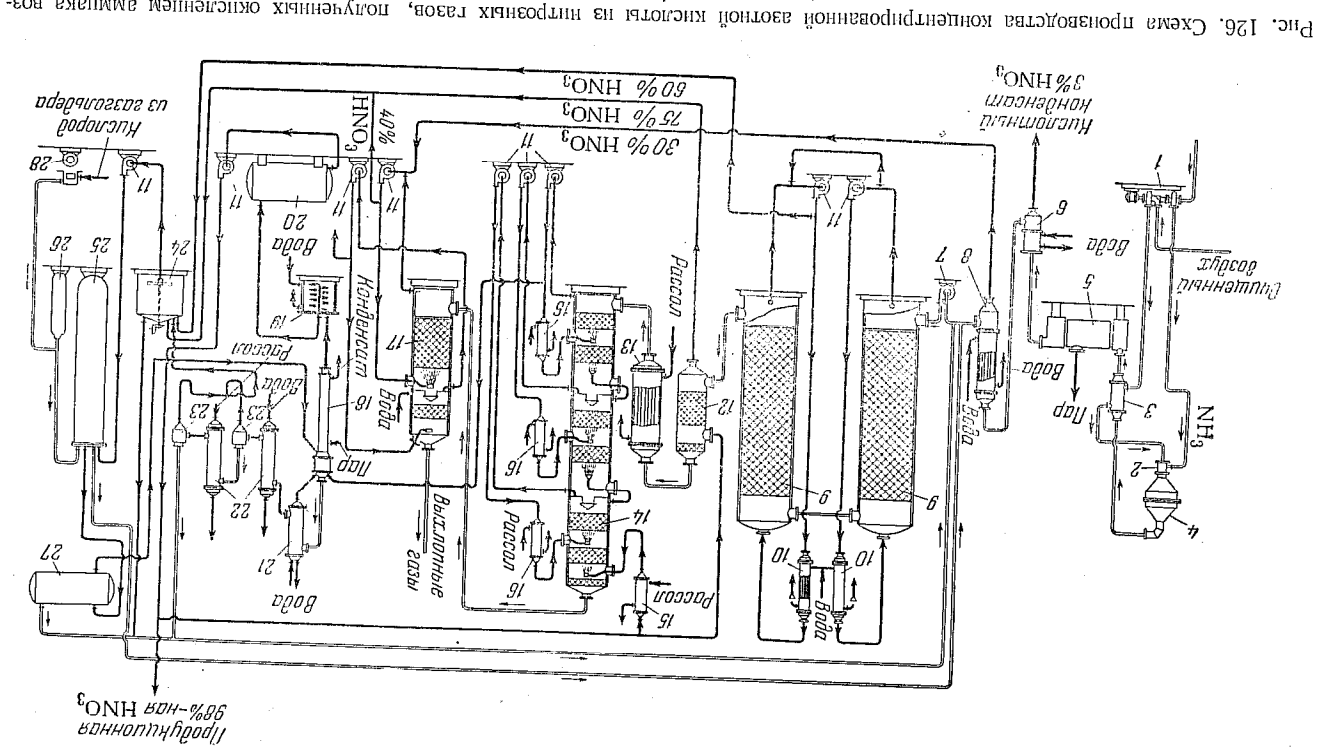


Рис. 126.

Отогнанная двуокись азота охлаждается с 50 до 40° в холодильнике 21. Образовавшийся конденсат — азотная кислота в виде флегмы поступает на орошение отбелочной колонны 18. Затем окислы азота охлаждаются до 20° зодой в первом холодильнике 22 и рассолом до —8° во втором холодильнике 22. Полученная жидкая четырехокись азота направляется в смеситель 24, где смешивается с поступающей сюда разбавленной азотной кислотой. Полученная смесь насосом периодически перекачивается в автоклав, туда же компрессором 28 через промежуточный баллон подается сжатый до 50 атм кислород.

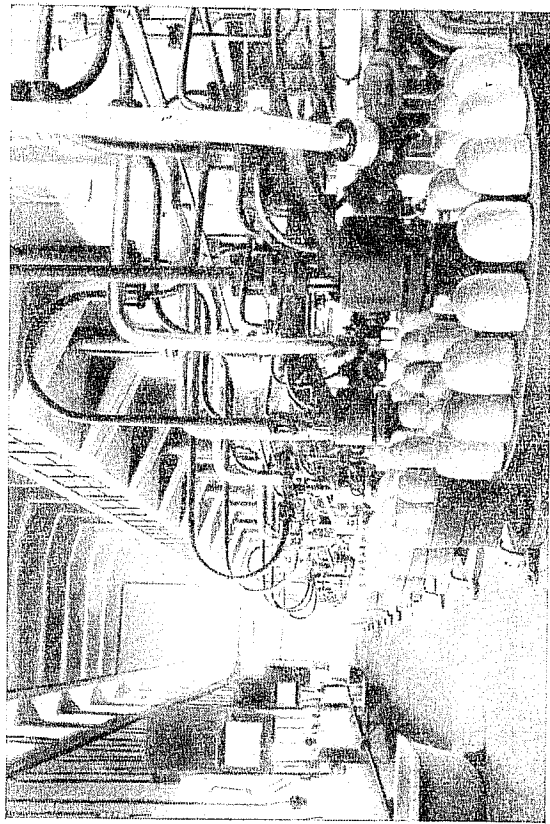


Рис. 127. Общий вид автоклавного отделения.

Полученная в автоклаве кислота содержит около 25% избыточной четырехокиси азота. Этот раствор собирается в баке 27 и поступает в отбелочную колонну 18. Все выделяющиеся при хранении жидкостей нитрозные газы, а также продувочные газы направляются в начало системы и присоединяются к поступающим в нее окислам азота перед вентилятором 7.

Общий вид автоклавного отделения показан на рис. 127. Кислота из доокислителя 12 (см. рис. 126), содержащая 75% HNO_3 , также перерабатывается в автоклаве в 98%-ную кислоту. Это вызывает увеличение нагрузки на автоклавы примерно в 1,5 раза. Из всего количества кислоты, получаемой в автоклаве, около 0,5 т (на 1 т HNO_3) расходуется на окисление

оксида азота. Если суммарный расход кислорода на 1 т товарной продукции составляет 155 м³, то из них 65 м³ расходуется на окисление нитрозных газов.

По практическим данным, расходные коэффициенты и количество отходов на описанных установках составляют:

	На 1 т HNO_3	На 1 т азота
Аммиак, т	0,294	1,34
Электроэнергия, кВт·ч	270	1,23
Кислород, м ³	155	705
Вода, м ³	190	863
Платина, г	0,05	0,225
Холод, ккал	490 000	1 820 000
Пар (отходы), т	0,2	0,91

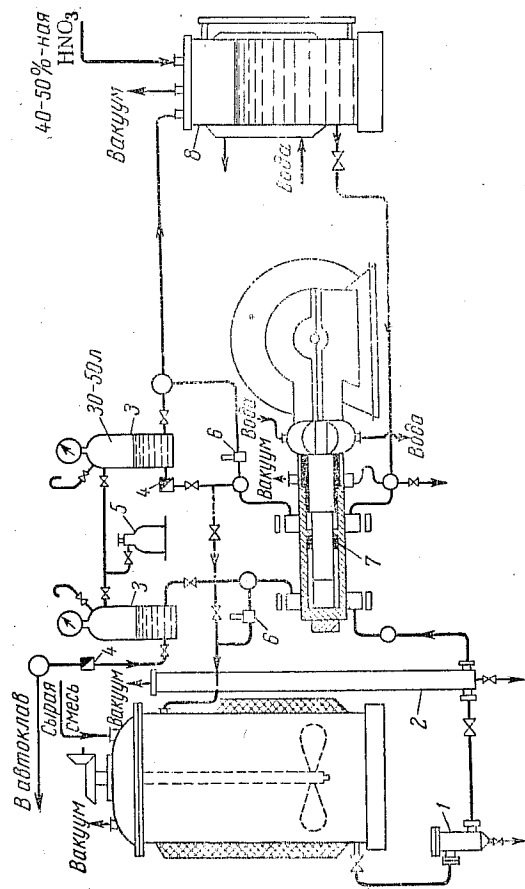


Рис. 128. Схема двухкамерного насоса системы И. П. Сидорова для подачи раствора в автоклав непрерывного действия.

1—фильтр для жидкости; 2—газоделитель; 3—газовые колпаки; 4—обратный клапан; 5—баллон с азотом; 6—предохранительные клапаны; 7—направляющая перегородка с сальником; 8—буферный сборник кислоты.

Инж. И. П. Сидоров разработал насос оригинальной конструкции (авт. свид. СССР № 101990 от 6/ХІІ 1955 г.), применение которого дает возможность непрерывно подавать сырую смесь в автоклав, работающий под давлением до 50 ат. На рис. 128 показана схема подачи сырой смеси в реактор двухкамерным насосом системы Сидорова. Сушность ее сводится к следующему: сырая смесь из смесителя через фильтр 1 и га-

зоотделитель 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 сальником на прилифовке. Вторая камера насоса перекачивает менее агрессивную жидкость — 40—50%-ную азотную кислоту, поэтому для второй камеры значительно легче 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 насоса.

Противодавление после первой и второй камер одинаково, следовательно, давление внутри камер также одинаково, при этом условно исключается переток жидкости из камер в камеру в любом направлении. Отсюда ясно, что внутренний сальник работает в облегченных условиях (перепад давления равен нулю) и должен быть не столько плотным, сколько кислотостойким. По описанной схеме работы насоса, сколько кислоты можно подавать азотную кислоту, содержащую 2—3% HNO_3 или даже чистую воду без опасений разбавить водой жидкие окислы азота или потерять часть сырой кислой смеси с циркулирующей водой.

По выходе 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, возникающих при работе насоса. В качестве газовой подушки используется азот, подаваемый из баллона 5. Разбавленная азотная кислота по выходе из второй камеры насоса проходит короткую коммуникацию, также снабженную вторым газовым колпаком 3, в который азот поступает из того же баллона 5. Пройдя дроссельный вентиль, в котором давление снижается с 50 до 1 ата, разбавленная кислота возвращается в сосуд 8 и снова поступает во всасывающий патрубок. Во избежание перегрева разбавленной азотной кислоты за счет тепла, выделяющегося при трении деталей насоса, буферный сборник 8 охлаждается водой.

Для соблюдения санитарных требований, регламентирующих условия труда в цехе, и повышения надежности работы внешнего сальника второй камеры насоса к нему присоединена вакуумная линия. 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.

Возможен и другой вариант работы насоса (предложено инж. Г. Б. Симонова и К. Т. Коженовой, авт. свид. СССР

№ 118175 от 9/VI 1958 г.). Если закрыть дроссельный вентиль на линии разбавленной азотной кислоты и открыть вентиль на трубопроводе, соединяющем линию азотной кислоты с линией сырой смеси (на рис. 128 показана пунктиром), то из обеих камер сырье будет поступать в автоклав. При этом первая камера может перекачивать чистые жидкие окислы азота, либо раствор жидкой N_2O_4 в концентрированной азотной кислоте, а вторая камера во всех случаях — подавать разбавленную азотную кислоту соответствующей концентрации.

При установившемся режиме работы цеха прямого синтеза концентрированной азотной кислоты можно всю кислоту, выделяющуюся в газовом холодильнике, окислительных башнях, доокислителе, промывной башне, собирать в один сборник соответствующих размеров и получать азотную кислоту средней концентрации. В другую емкость можно собирать чистые жидкие окислы азота и при помощи двухкамерного насоса сразу (без предварительного смешения) подавать их в реактор непрерывного действия. При этом жидкая четырехокись азота перекачивается первой камерой, разбавленная азотная кислота — второй камерой насоса. В этом случае значительно упрощается аппаратура и интенсифицируется процесс образования кислоты, отпадает необходимость в смесителях периодического действия и сокращается число реакторов-автоклавов.

Кроме того, при данной схеме технологического процесса возможна его автоматизация с установкой небольшого количества регулирующих приборов.

Размеры обеих камер насоса можно подобрать в соответствии с требуемыми объемами жидких компонентов, а также при помощи байпасов или других средств регулировать производительность любой камеры.

9. Аппаратура и показатели работы установок для непосредственного получения концентрированной азотной кислоты

Скоростной газовый холодильник. Изображенный на рис. 129 скоростной газовый холодильник представляет собой трубку, изготовленную из труб диаметром 21 мм, длиной 3000 мм в количестве 1639 шт. с поверхностью теплообмена 325 м². Пучок труб заключен в кожух диаметром 1800 мм. Общая высота холодильника 5925 мм. Горячие нитрозные газы проходят по трубкам и охлаждаются с 200 до 35°, охлаждающая вода в межтрубном пространстве нагревается от 20 до 30°. Движение воды и газов противоточное. Время пребывания газов в трубках холодильника находится в пределах 0,1—0,2 сек. Удельная

поверхность теплообмена равна 4 м^2 на 1 т HNO_3 в сутки. Верхний газовый штуцер холодильника присоединяется непосредственно к штуцеру котла-утилизатора.

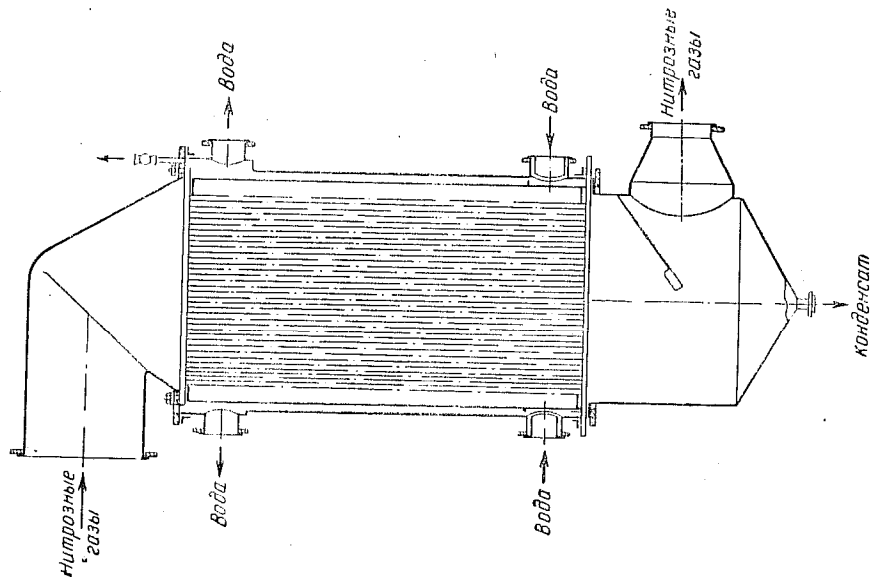


Рис. 129. Скоростной газовый холодильник.

Холодильник-конденсатор, устанавливаемый после скоростного холодильника, имеет удельную поверхность теплообмена $2,5 \text{ м}^2$ на 1 т HNO_3 в сутки. Концентрация конденсата в этом аппарате составляет $25-35\% \text{ HNO}_3$.

На рис. 130 показан барботажный газовый холодильник, снабженный несколькими ситчатыми тарелками с ложными днищами и гидравлическими затворами. Для отвода тепла на тарелках расположены змеевики, в которые подается охлажда-

ющая вода. Горячий газ поступает параллельно на тарелки под сита, на которых находится слой разбавленной $5-6\%$ -ной азотной кислоты (высота слоя $50-80 \text{ мм}$). В слое кислоты газ охлаждается с 200 до $42-45^\circ$. Поверхность охлаждающих змеевиков 80 м^2 . Необходимо тщательное обслуживание аппарата.

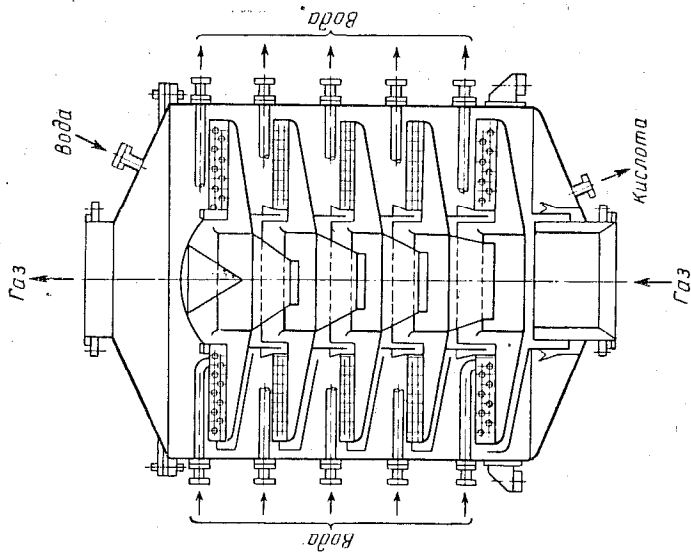


Рис. 130. Барботажный газовый холодильник.

Окислительные башни. В установленных за холодильником окислительных башнях (объем $11,5 \text{ м}^3$ на 1 т HNO_3 в сутки) нитрозные газы окисляются на 93% . Концентрация кислоты в первой по ходу газа башне составляет 55% , во второй башне достигает 62% . Плотность орошения башен $8-10 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$.

Кислотные холодильники при башнях имеют поверхность теплообмена 3 м^2 на 1 т HNO_3 в сутки.

Доокислитель. Конструкция доокислителя показана на рис. 131. Аппарат представляет собой башню диаметром 2250 мм с высотой цилиндрической части 7500 мм ; башня выполняется из кислотоупорной стали. Стенки башни в месте ввода и распределения концентрированной азотной кислоты футерованы

алюминием. В башне имеется два слоя насадки: в нижнем слое протекает реакция окисления окиси азота, в верхнем отделяются брызги, уносимые газами. Нитрозные газы поступают через нижний штуцер, проходят насадку и выводятся через штуцер в верхней крышке башни. Азотная 98%-ная кислота подается на орошение через боковой штуцер и разбрызгивается по нижнему слою насадки, 75—80%-ная кислота отводится через штуцер в днище аппарата. Удельный объем доокислителя составляет $0,3 \text{ м}^3$ на 1 т HNO_3 , получаемой в сутки.

Поверхность теплообмена газового холодильника, устанавливаемого после доокислителя, составляет при охлаждении газов до -10° около 3 м^2 на 1 т HNO_3 .

Конденсатор окислов азота. На рис. 132 представлен конденсатор окислов азота, состоящий из труб диаметром 32 мм в количестве 255 шт. Длина труб около 6500 мм , поверхность охлаждения 175 м^2 . Трубы и трубные решетки выполняются из 99,5%-ного алюминия. Трубчатка заключена в стальной кожух диаметром 920 мм и высотой 8000 мм . Штуцер в верхней крышке служит для ввода газообразных окислов азота в трубу аппарата, нижняя коробка является одновременно сепаратором. Отсюда жидкие окислы азота отводятся через нижний штуцер, газообразные окислы с инертными газами удаляются через боковой штуцер. В качестве охлаждающего агента обычно используется раствор кальциевой селитры, хотя он дает осадок соли на охлаждаемой поверхности. Поэтому для облегчения чистки трубчатка кожух выполняется разъемным. Поверхность теплообмена в конденсаторе $3,5 \text{ м}^2$ на 1 т HNO_3 в сутки.

Колонна для поглощения окислов азота. Для поглощения окислов азота охлажденной концентрированной азотной кислотой служит трехступенчатая колонна, показанная на рис. 133. Аппарат выполнен из алюминия методом сварки, диаметр его 2100 мм , высота 18000 мм . Две внутренние перегородки, имеющие в центре горловины, которые перекрыты зонтами для перехода газов, разделяют колонну на три ступени поглощения. В каждой ступени имеется два слоя кольцевой насадки, верхний слой орошается кислотой, стекающей самотеком с предыдущей ступени, нижний слой — кислотой, циркулирующей при помощи насоса и проходящей через холодильник, охлаждаемый рассолом. Газ последовательно проходит все три ступени снизу вверх, кислота, предварительно охлажденная до -10° , подается на орошение верхней ступени поглощения. Концентрация окислов азота в полученной кислоте составляет 28—30%. Объем колонны равен $1,25 \text{ м}^3$ на 1 т HNO_3 в сутки. Поверхность теплообмена выносных кислотных холодильников составляет $1,8 \text{ м}^2$ на 1 т HNO_3 .

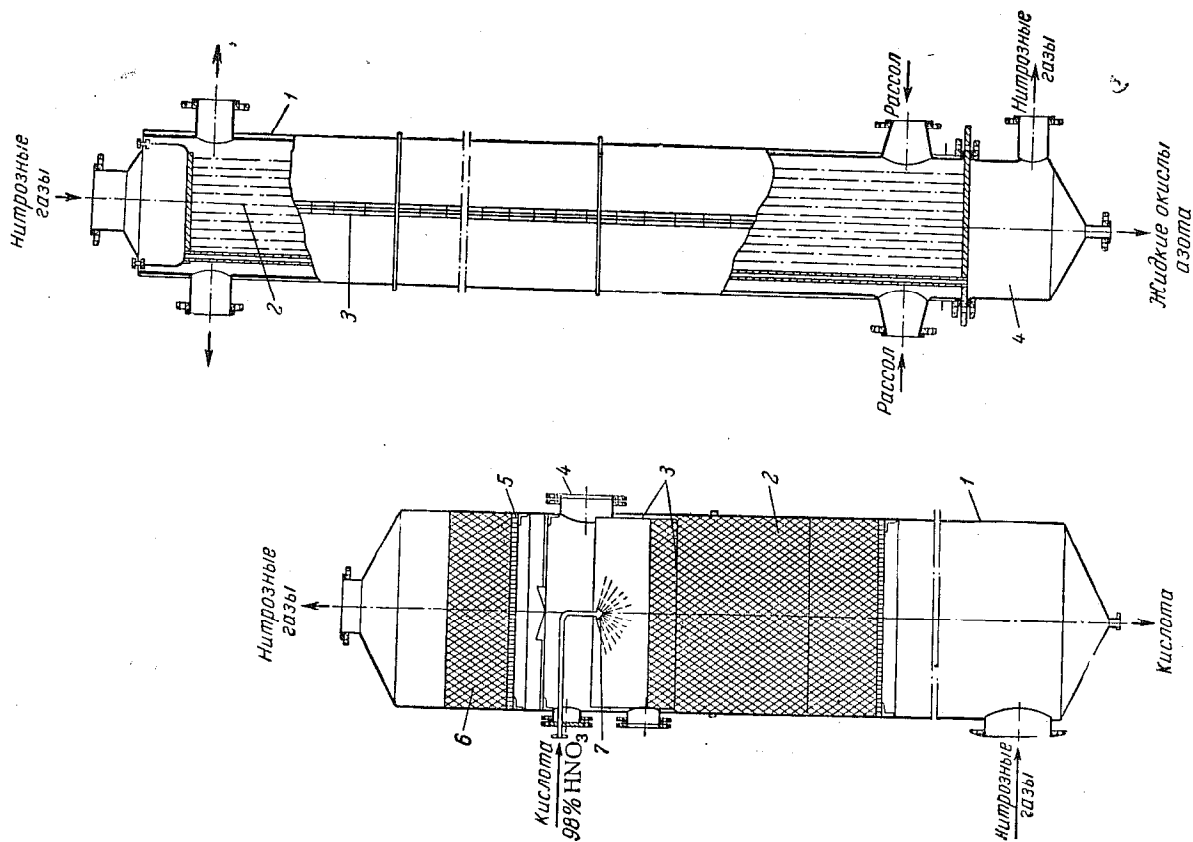


Рис. 131. Доокислитель:
1—кожух; 2—насадка; 3—футеровка (листовой алюминий); 4—лаз; 5—решетка; 6—слой колец для улавливания брызг; 7—разбрызгиватель.

Рис. 132. Конденсатор окислов азота:
1—кожух; 2—трубы; 3—линия разъема кожуха; 4—отделитель жидкости.

Рис. 133. Колонна для поглощения окислов азота:
1—кожух; 2—трубы; 3—линия разъема кожуха; 4—отделитель жидкости.

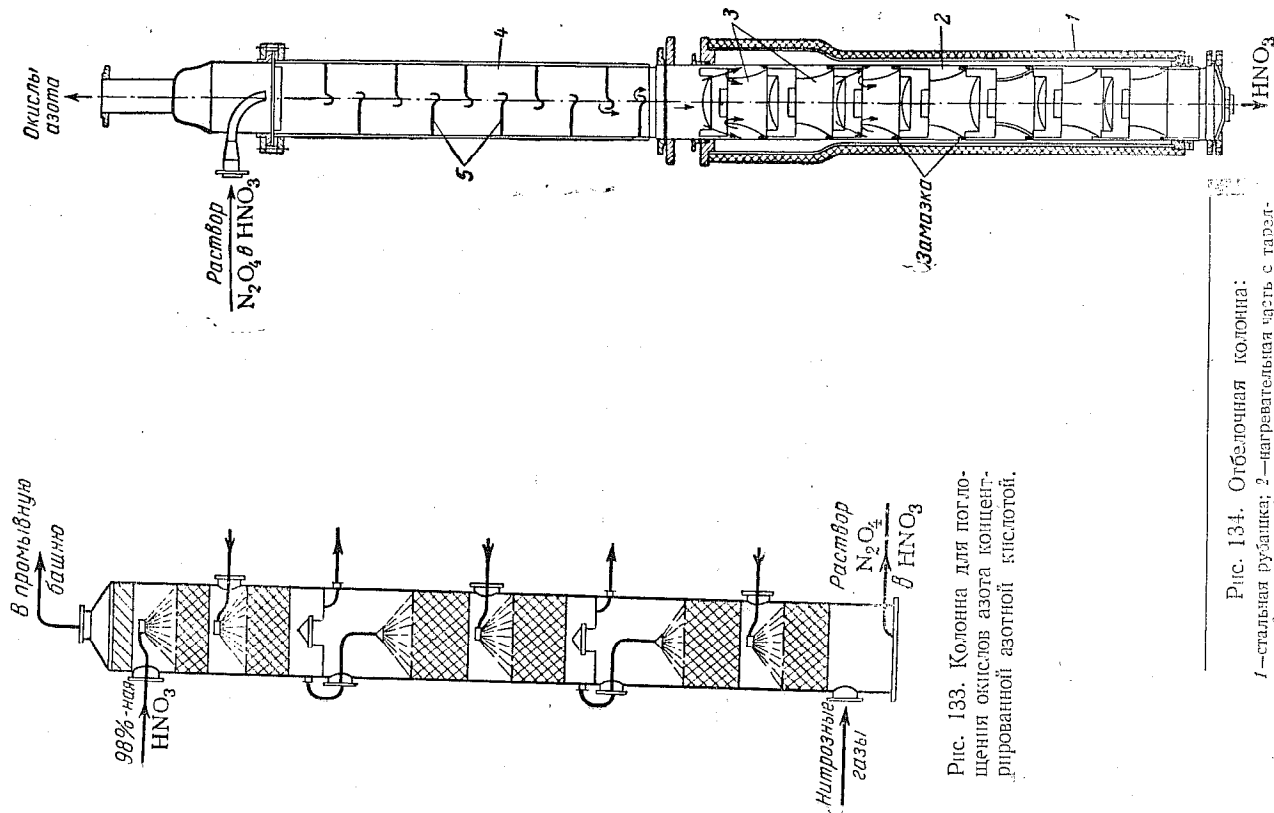


Рис. 133. Колонна для поглощения окислов азота концентрированной азотной кислотой.

Рис. 134. Отбелочная колонна:

1 — стальная рубашка; 2 — нагревательная часть с тарелками; 3 — тарелки; 4 — теплообменная часть с каскадными тарелками; 5 — каскадная получатажка.

Промывная башня, устанавливаемая после поглотительной колонны, имеет удельный объем $0,55 \text{ м}^3$ на 1 т HNO_3 , получаемой в сутки. Орошающая башня крепится с 30 до 60% HNO_3 .

Отбелочная колонна. Для разделения полученного раствора на чистую азотную кислоту и окислы азота применяются отбелочные колонны насадочного типа и тарельчатые.

Тарельчатая колонна (рис. 134) состоит из двух труб диаметром 345 мм, соединенных на фланцах.

Нижняя труба высотой 2670 мм, имеющая 7 тарелок, заключена в стальную рубашку (диаметр 410 мм) для обогрева паром и покрыта изоляцией толщиной 40 мм. Расстояние между соседними тарелками равно 325 мм. Перетекающая через край кармана кислота попадает на колпак, перекрывающий тарелку, и кислота по колпаку стекает в концентрический карман, образующий тарелкой и стенкой колонны.

Верхняя труба высотой 2100 мм имеет чередующиеся полу-тарелки, по которым кислота перетекает в виде тонкого слоя каскадного потока. Эта часть колонны работает как дефлегматор и не обогревается. Отбелочная кислота отводится через нижний штуцер, газообразные окислы азота через верхний. Холодный раствор кислоты, содержащий растворенную двуокись азота, подается в верхнюю часть колонны.

Для изготовления отбелочных колонн этого типа применяются цельнотянутые трубы из алюминия высокой чистоты. Несмотря на это, продолжительность работы аппарата не превышает 1 год.

Колонна насадочного типа представляет собой сварной цилиндр из алюминия, заполненный насадкой; диаметр колонны 1000 мм, высота около 7000 мм. Нижняя часть колонны представляет собой кипятильник с двумя секциями нагревательных труб. Автоклавная кислота подается в верхнюю часть насадки и, стекая по ней, обменивается теплом с идущими навстречу окислами азота. Далее кислота поступает в кипятильник, где освобождается от растворенных окислов азота и стекает через нижний штуцер при температуре 85° . Газообразные окислы азота, имеющие температуру 60° , отводятся через штуцер в верхней крышке колонны.

Колонна с насадкой проще в изготовлении и сборке и более надежна в эксплуатации, чем тарельчатая колонна. Поверхность нагрева в колонне составляет $0,3 \text{ м}^2$ на 1 т HNO_3 , получаемой в сутки.

Поверхность теплообмена в конденсаторах для охлаждения получаемых окислов азота равна $3,5 \text{ м}^2$ на 1 т HNO_3 . Первый конденсатор охлаждается водой, второй — рассолом.

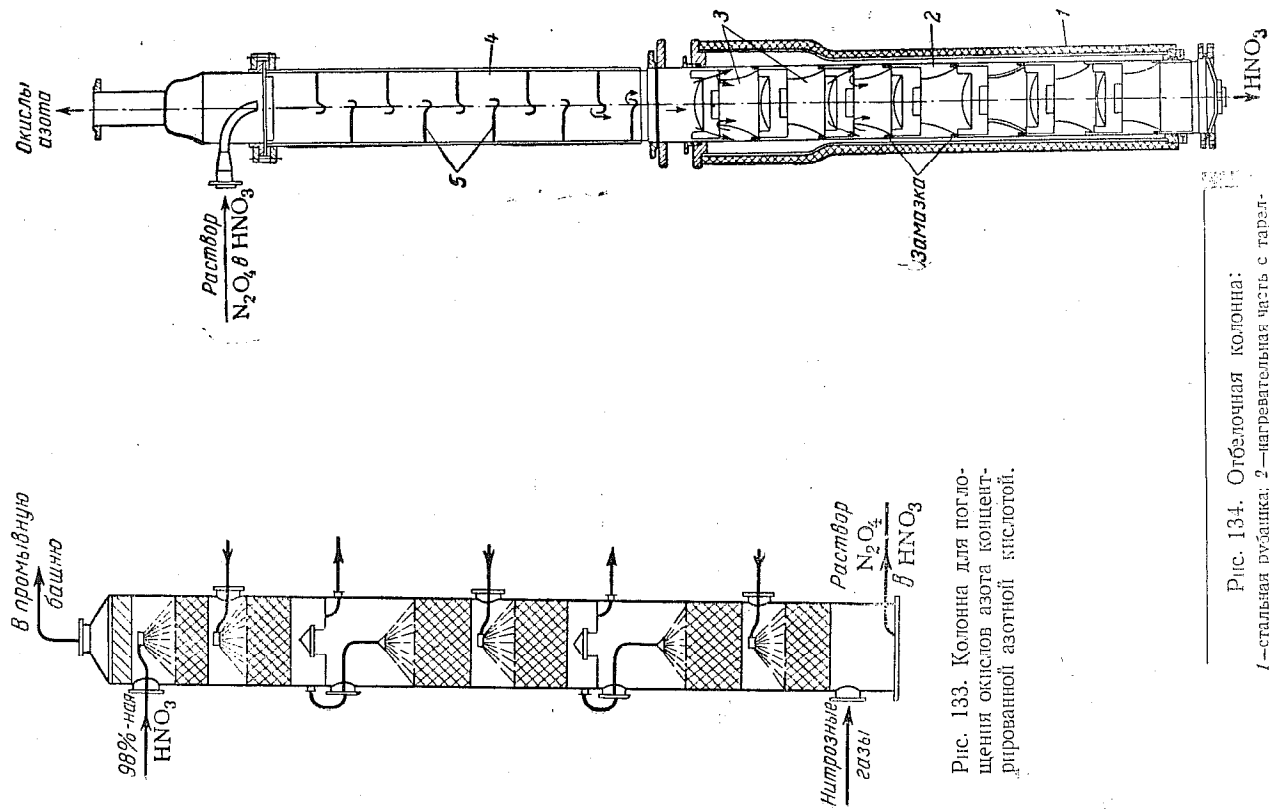


Рис. 133. Колонна для поглощения окислов азота концентрированной азотной кислотой.

Рис. 134. Отбелочная колонна:

1—стальная рубашка; 2—нагревательная часть с тарелками; 3—тарелки; 4—теплообменная часть с тарелками; 5—каждый из пяти тарелочек.

Промывная башня, устанавливаемая после поглотительной колонны, имеет удельный объем $0,55 \text{ м}^3$ на 1 т HNO_3 , получаемой в сутки. Орошающая башню кислота укрепляется с 30 до 60% HNO_3 .

Отбелочная колонна. Для разделения полученного раствора на чистую азотную кислоту и окислы азота применяются отбелочные колонны насадочного типа и тарельчатые.

Тарельчатая колонна (рис. 134) состоит из двух труб диаметром 345 мм, соединенных на фланцах.

Нижняя труба высотой 2670 мм, имеющая 7 тарелок, заключена в стальную рубашку (диаметр 410 мм) для обогрева паром и покрыта изоляцией толщиной 40 мм. Расстояние между соседними тарелками равно 325 мм. Перетекающая через край кармана кислота попадает на колпак, перекрывающий тарелку, и кислота по колпаку стекает в концентрический карман, образуемый тарелкой и стенкой колонны.

Верхняя труба высотой 2100 мм имеет чередующиеся тарелки, по которым кислота перетекает в виде тонкого слоя каскадного потока. Эта часть колонны работает как дефлегматор и не обогревается. Отбеленная кислота отводится через нижний штуцер, газообразные окислы азота через верхний. Холодный раствор кислоты, содержащий растворенную двуокись азота, подается в верхнюю часть колонны.

Для изготовления отбелочных колонн этого типа применяются цельнотянутые трубы из алюминия высокой чистоты. Несмотря на это, продолжительность работы аппарата не превышает 1 год.

Колонна насадочного типа представляет собой сварной цилиндр из алюминия, заполненный насадкой; диаметр колонны 1000 мм, высота около 7000 мм. Нижняя часть колонны представляет собой кипятильник с двумя секциями нагревательных труб. Автоклавная кислота подается в верхнюю часть насадки и, стекая по ней, обменивается теплом с идущими навстречу окислами азота. Далее кислота поступает в кипятильник, где освобождается от растворенных окислов азота и стекает через нижний штуцер при температуре 85° . Газообразные окислы азота, имеющие температуру 60° , отводятся через штуцер в верхней крышке колонны.

Колонна с насадкой проще в изготовлении и сборке и более надежна в эксплуатации, чем тарельчатая колонна. Поверхность нагрева в колонне составляет $0,3 \text{ м}^2$ на 1 т HNO_3 , получаемой в сутки.

Поверхность теплообмена в конденсаторах для охлаждения получаемых окислов азота равна $3,5 \text{ м}^2$ на 1 т HNO_3 . Первый конденсатор охлаждается водой, второй — рассолом.

Смеситель. Сырая смесь, состоящая из воды, жидких окислов азота и азотной кислоты, в спокойном состоянии расслаивается, поэтому перед поступлением в автоклав смесь тщательно перемешивают, чтобы сохранялся ее постоянный состав. Роль промежуточного сборника-смесителя выполняет аппарат, изображенный на рис. 135.

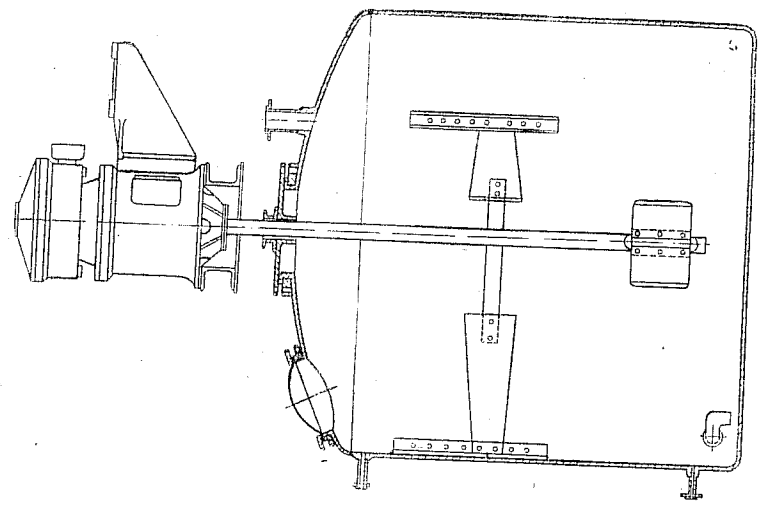


Рис. 135. Смеситель.

Диаметр аппарата 2200 мм, высота цилиндрической части — 1830 мм.
 Редуктор и электродвигатель, приводящие в действие мешалку, укреплены на крышке резервуара, верхний вал проходит через сальниковое уплотнение внутрь смесителя. Мощность электродвигателя 11 кет.
 Для наблюдения за уровнем жидкости аппарат снабжен волемерным стеклом. Выдача готовой смеси производится при помощи центробежного насоса через нижний боковой штуцер.

Автоклав. 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 автоклава с головкой и подставкой равна 9860 мм. В стальной стакан вставлены два стакана из чистого (99,8%-ного) алюминия. Внешний стакан толщиной 6 мм служит для защиты стального корпуса автоклава от коррозии под действием кислой смеси в случае нарушения плотности центрального стакана. Центральный стакан крепится во фланце корпуса и благодаря этому удерживается висячем положении. Толщина стенки реакционного стакана 25 мм, внутренний диаметр 1020 мм.

Автоклав закрывается крышкой (на болтах), футерованной с внутренней стороны листовым алюминием. Через крышку автоклава проходят шесть труб различного диаметра. Первая из них служит для наполнения автоклава, вторая — для перелива избытка смеси в смеситель, третья — для отвода газов при промывке, четвертая соединена с манометром. Две длинные трубы служат: одна для отвода готовой кислоты, другая для 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 имеется штуцер с оловянной трубкой, при открытии которой контролируют целостность защитного и реакционного стаканов. Температура в реакционном стакане колеблется от 0° при наполнении до 70° при нормальном режиме и может достигать 100° при отклонениях от установленного режима процесса. При нормальных условиях процесса реакционный стакан работает 9—12 мес.

Последовательность операций пуска автоклава периодического действия:

1. Приготовленная в смесителе сырая смесь при непрерывном перемешивании подается центробежным насосом во внутренний стакан автоклава. Стакан переполняется, и избыток кислой смеси по второй трубе перетекает обратно в смеситель. На переточной линии имеется смотровое стекло, через которое фиксируют переполнение автоклава. После этого насос останавливают и прекращают подачу смеси в автоклав. Избыток смеси из автоклава через переточную трубу сливают в смеситель, уровень кислоты в стакане устанавливается на высоте примерно 1 м от крышки автоклава.

Регулирование скорости выдачи кислоты из автоклава аппаратчик производит по показанию дифференциального манс-

2. Закрывают все вентили и начинают подавать 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 повысится до заданного, приоткрывают продувочный вентиль для отвода отходящих из автоклава газов. Поток кислорода и отвод продувочных газов регулируют с таким расчетом, чтобы давление в аппарате поддерживалось на уровне 50 ат.

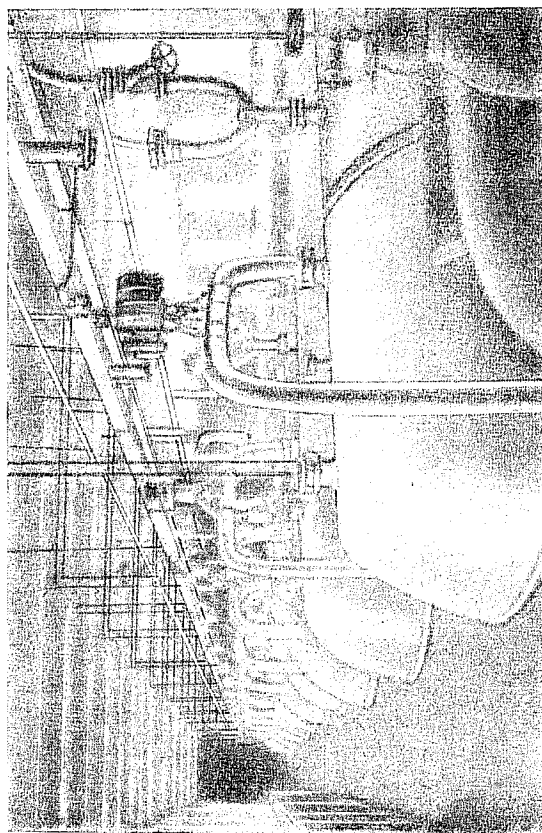


Рис. 136. Общий вид хранилищ концентрированной азотной кислоты.

В первый период продувки из автоклава выходят газы, богатые азотом; к концу операции, когда смесь уже переработана в 98—99%-ную азотную кислоту, содержание кислорода в газах почти не изменяется, что и является признаком окончания реакции.

4. Прекращают подачу кислорода, закрывают продувочный вентиль и под действием избыточного давления, сохраняющегося в автоклаве, отводят кислоту в сборники-хранилища.

Общий вид хранилищ товарной азотной кислоты показан на рис. 136. Процесс выдавливания кислоты проводится медленно, так, чтобы в сборном баке сохранялся вакуум и давление газов не повышалось.

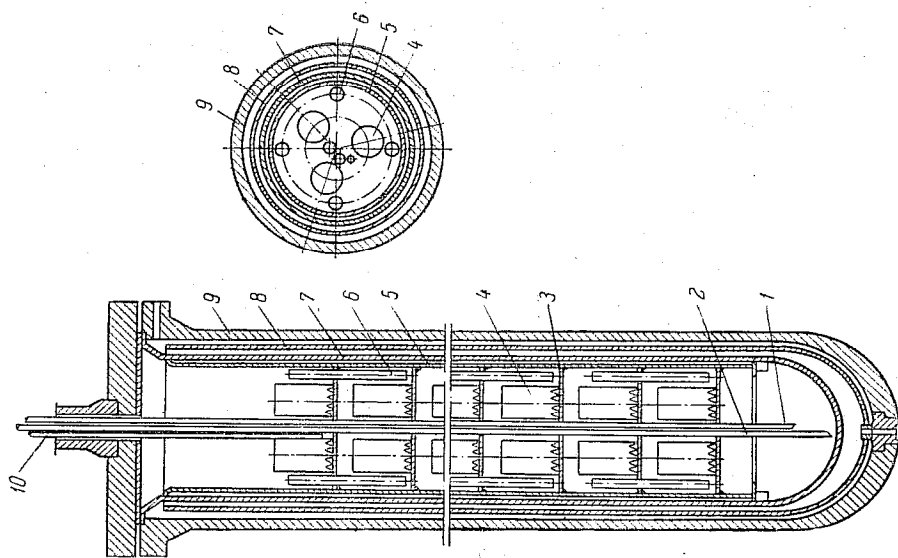


Рис. 137. Автоклав непрерывного действия с колпачковыми тарелками:

1—труба для подачи кислоты; 2—труба для выдачи продувочного кислорода; 3—тарелка; 4—бабблжный колпачок; 5—корпус насадок; 6—переливная труба; 7—реакционный стакан; 8—защитный стакан; 9—корпус автоклава; 10—труба для подачи сырой смеси.

метра, присоединенного к газовому трубопроводу сборного бака; дифманометр все время должен показывать вакуум.

Автоклавы непрерывного действия. Автоклав с насадкой в виде колпачковых тарелок показан на рис. 137.

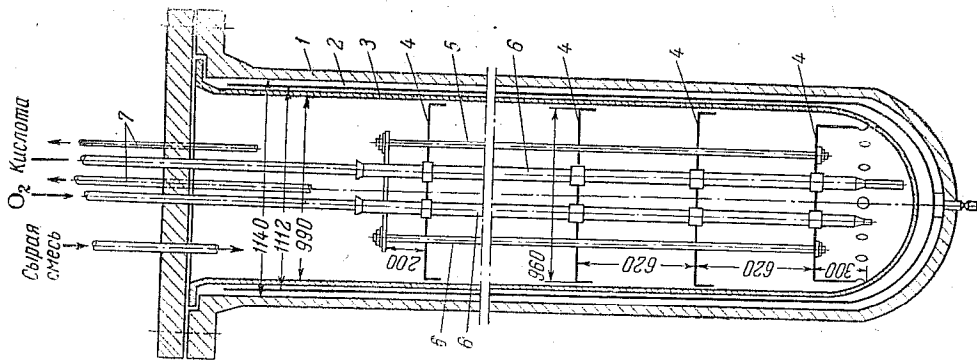


Рис. 138. Автоклав непрерывного действия с ситчатыми тарелками: 1—корпус; 2—защитный стакан; 3—реакционный стакан; 4—ситчатые тарелки; 5—распорные штанги; 6—каналы; 7—перфорированные трубы.

откуда жидкость поступает на всас насоса.

* Предложен инж. Г. Б. Симоновым (авт. свид. СССР № 118099 от 13/VI 1955 г.).

Автоклав с ситчатыми барботажными тарелками* изображен на рис. 138. Насадка, обеспечивающая непрерывный режим работы автоклава, выполнена в виде ситчатых тарелок, собранных и скрепленных между собой в виде этажерки, которая свободно вставлена внутрь реакционного стакана.

Всего в автоклаве размещено 9 тарелок диаметром 830 мм и толщиной 8 мм, расположенных на расстоянии 620 мм друг от друга. Тарелки поддерживаются при помощи 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 по 2 мм, расположенных с шагом 30 мм.

Все детали насадки автоклава обоих типов выполняются из алюминия марок АВ0. Через тарелки автоклава пропущены две трубы, которые служат чехлами (каналами) для кислородной и азотной труб.

Конец трубы, по которой подается кислород, опущен под нижнюю тарелку.

Конец трубы для отвода готовой кислоты, почти до дна реакционного стакана.

В верхней части автоклава через крышку пропущены еще две трубы длиной 1500 мм и 800 мм. Они служат для перелива избытка жидкости в прерывный резервуар,

Уровень жидкости в автоклаве поддерживается таким, чтобы газовая подушка над жидкостью имела высоту 800—1500 мм, а толщина слоя жидкости на верхней тарелке составляла 700—1400 мм.

Производительность описанного автоклава в 3—5 раз больше производительности аппарата периодического действия.

Для изготовления аппарата, устанавливаемых в цехе синтеза концентрированной азотной кислоты, можно вместо алюминия применить сталь марки ЭИ-654.

10. Производство концентрированной азотной кислоты из нитрозных газов полученных под давлением

Схема установки приведена на рис. 139. Нитрозные газы, полученные окислением аммиака под давлением 6,5 ата в контакном аппарате 1, пройдя котел 2, поступают в подогреватель 3 выхлопных газов.

Здесь нитрозные газы охлаждаются до 300°, далее они подвергаются быстрому охлаждению водой в холодильнике 4 ск萝остного типа.

После отделения 30%-ной азотной кислоты в сепараторе 5 нитрозные газы проходят холодильник-окислитель 6, где охлаждаются водой до 30—40° с образованием кислоты, содержащей до 60—55% HNO_3 .

В окислитель подается добавочный воздух.

Кислота далее отделяется в сепараторе 7, газы проходят сначала верхний, а затем нижний холодильник 8. Сюда же направляется разбавленная кислота, полученная в окислителе, что дает возможность проводить процесс конденсации окислов азота при температуре до -20° . При этом в жидкой фазе содержится кислота, вода, трехокись и четырехокись азота. Полученная жидкая фракция перерабатывается в автоклаве 12 под давлением 50—80 ата.

Смесь кислоты и жидких окислов азота при атмосферном давлении поступает сначала в смеситель 10, откуда периодически подается в автоклав 12. Полученная кислота с избытком растворенной двуокиси азота поступает в сборник 13, затем в холодильник 15, где охлаждается до 0°. После этого в отбелочной колонне 17 отгоняется двуокись азота, поступающая затем через рассольный конденсатор-холодильник 18 в смеситель 10. Осветленная 98%-ная кислота направляется через холодильник-нагреватель 14 в хранилище. Остатки окислов азота после холодильника 8 и сепаратора 9 подаются под давлением 6 ата на поглоще-

11. Производство концентрированной азотной кислоты с применением инверсионных газов

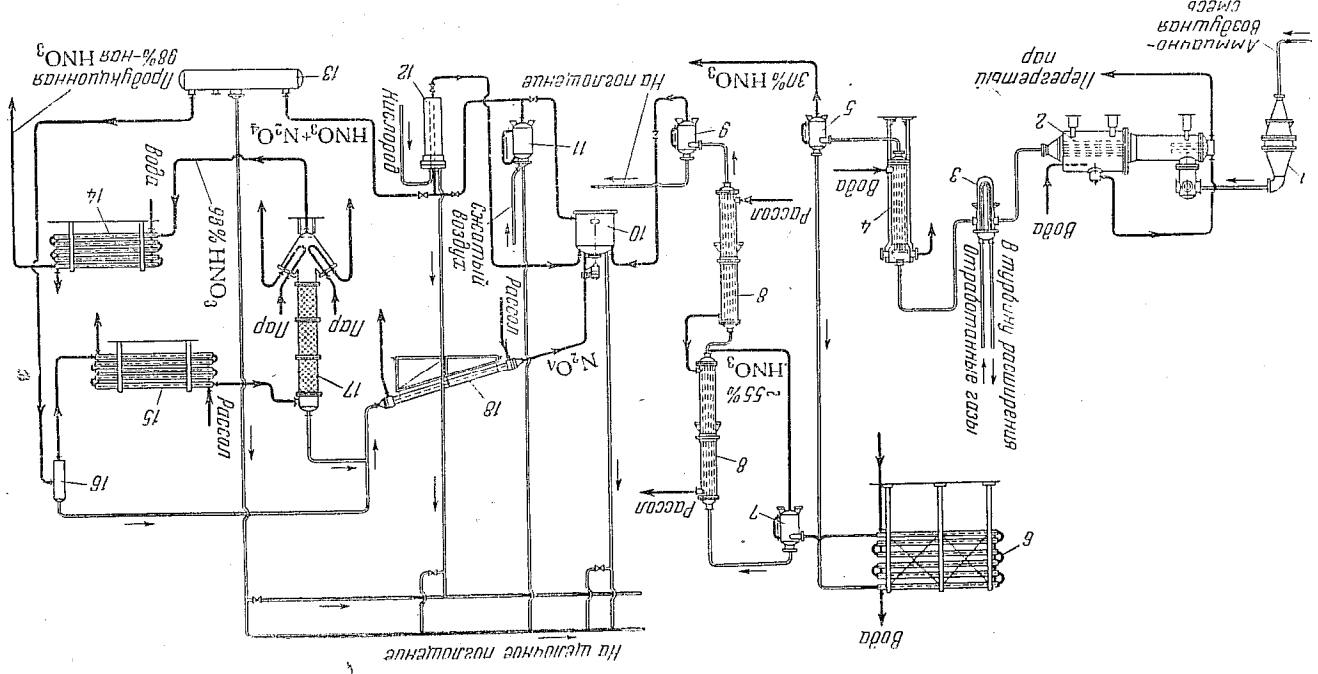
Схема установки для производства концентрированной азотной кислоты с использованием инверсионных газов представлена на рис. 140.

Источником получения окислов азота являются растворы азотистокислых и азотнокислых солей, которые инвертируются непрерывным способом в колонне 10 азотной кислотой, содержащей 42% HNO_3 . Процесс проводят при 70—105°, кислоту и щелоча предварительно подогревают паром: кислоту до 65° в подогревателе 11, щелоча до 105° в подогревателе 15. Инвертированные щелоча в нижней части колонны 10 продувают воздухом, подаваемым вентилятором 6 для выделения растворенной в них окиси азота. Затем щелоча упаривается в вакуум-испарителе 12 и поступает через сборник 4 на кристаллизацию. Исходная 42%-ая азотная кислота из хранилища 2 поступает в колонну предварительного концентрирования 8, где при нагревании паром до 70° и разрежении до 55 мм рт. ст. кислота укрепляется до содержания 59% HNO_3 . Часть 59%-ной кислоты подается в колонну 17 для окисления окиси азота, оставшая часть проходит колонну для разложения 13, где при нагревании паром до 125° кислота разделяется на пары, содержащие 45% HNO_3 , и остаток — 66%-ную HNO_3 .

Вся эта кислота поступает в колонну 17: в нижнюю часть — пары 45%-ной кислоты при 125°, в среднюю часть — 59%-ная кислота при 110° и в верхнюю часть — 66%-ная кислота при 125°. Сюда же направляются для окисления окислы азота из инверсионной колонны 10. Из колонны кислота выходит при температуре 70° и содержится HNO_3 42% и снова поступает на предварительное концентрирование или на инверсию нитридных щелочов. Окисленные описанным способом инверсионные газы охлаждаются водой в холодильнике 18 и сжимаются в конденсаторе 30 при -10°. Жидкая четырехокись азота поступает в хранилище 22, затем смешивается в аппарате 20 с некоторым количеством 59%-ной кислоты и подается насосом высокого давления 21 в автоклав 24 непрерывного действия, работающий под давлением кислорода до 80 атм.

Автоклавная кислота непрерывно отводится в промежуточный сборник 25, продувочные газы через холодильники 23 поступают в конденсатор окислов азота 18. Автоклавная кислота, содержащая до 40% окислов азота, охлаждается в двух последовательно установленных трубчатках 26 сначала водой, затем рассолом до 0° и при этой температуре поступает на верхнюю тарелку отбелочной колонны 29.

Рис. 139. Схема производства концентрированной азотной кислоты из нитридных газов, полученных под давлением: 1—контактный аппарат; 2—паровой котел; 3—подогреватель выхлопных (отработанных) газов; 4—скоростной холодильник; 5, 7, 9—сепараторы; 6—холодильник-окислитель; 8—конденсаторы для четырехокиси азота; 10—меситель автоклавной смеси; 11—мерник; 12—автоклав; 13—сборник азотной кислоты; 14—холодильник продувочной кислоты; 15—отдельный окислитель азота; 17—отбелочная колонна; 18—конденсатор четырехокиси азота.



передается в сборник 8, оставшиеся окислы азота в смеси с инертными газами поглощаются на холоду 98%-ной кислотой в колонне 18. Тепло растворения окислов азота в кислоте отводят рассолом в холодильнике 19. Пары азотной кислоты, уносимые инертными газами из колонны 18, промывают водой в колонне 20, остатки отводят в атмосферу. Азотную кислоту и жидкую четырехокись азота из аппаратов 6 и 8 в требуемой порции подают в мерник 9. Сырая смесь самотеком передается в автоклав 10 периодического действия, работающий под давлением кислорода до 80 ата при 60—70°. Через 1—3 часа готовую кислоту, содержащую до 30—40% избытка окислов азота, передавливают в напорный бак 11. Автоклавному кислоте предварительно охлаждают рассолом до 0° в холодильнике 12 и направляют в отбелочную колонну 14, в которую подают пар под давлением 1,1 ата. При нагревании смеси до 80—85° окислы азота выделяются из кислоты и удаляются из колонны при 35° через верхний штуцер. Далее окислы конденсируются в холодильнике 15 при охлаждении рассолом и снова поступают в цикл переработки. Концентрированную кислоту, свободную от окислов азота, охлаждают водой в холодильнике 16 и направляют на склад готовой продукции. Часть кислоты отводят для орошения поглотительной колонны 18.

Практические расходные коэффициенты на установке составляют:

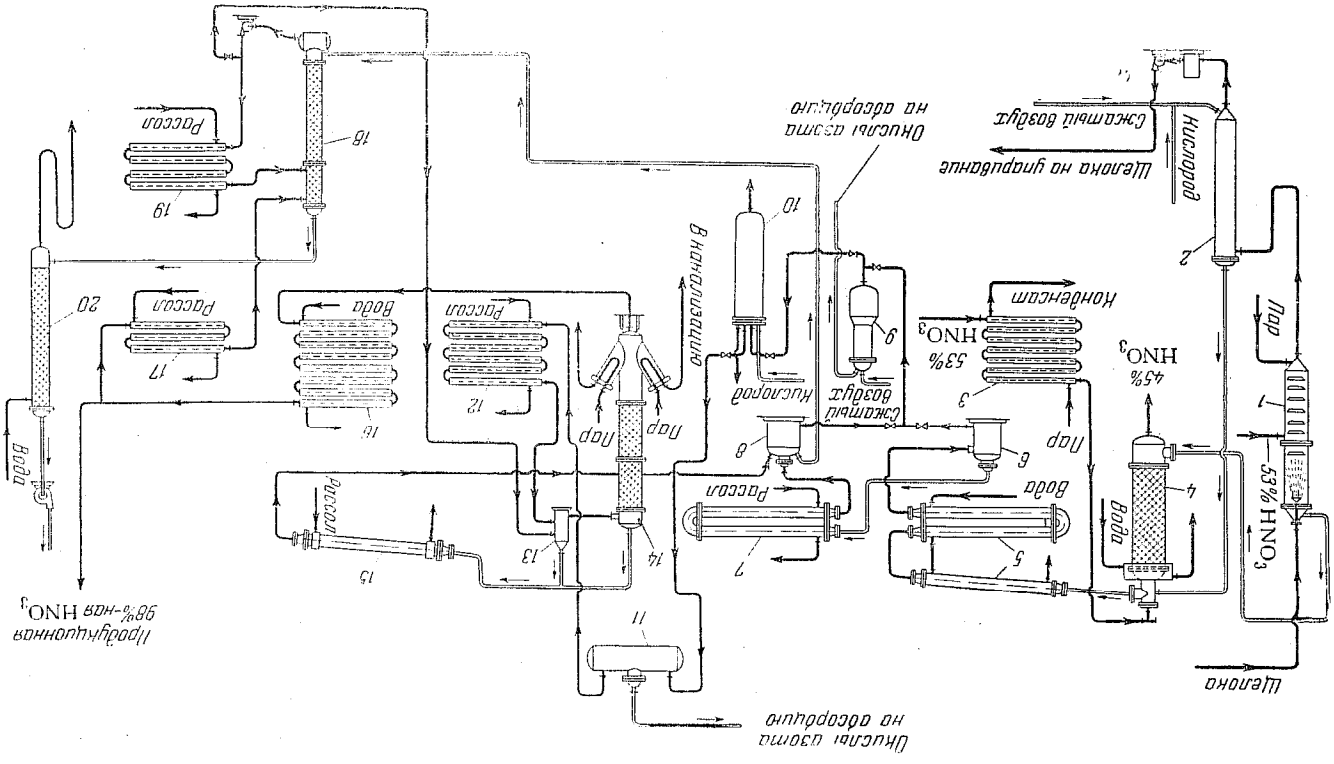
	На 1 т HNO ₃	На 1 т азота
Рассол Ca(NO ₃) ₂ (в пересчете на 100%), т	0,752	3,39
Азотная кислота 47%-ная, т	0,475	2,14
Азотная кислота 53%-ная, т	0,548	2,47
Пар энергетический, т	0,34	1,53
Пар технологический, т	0,30	1,35
Вода свежая, м ³	30,0	135
Вода оборотная, м ³	10,0	45
Холод (в пересчете на аммиак), т	1,27	5,7
Электроэнергия, кВт-ч	26	117
Кислород, м ³	200	900

12. Производство концентрированной азотной кислоты с применением аммиачно-кислородно-паровой смеси

На рис. 142 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 подают в вентилятором 1 в смесительную камеру 2. Сюда поступает также пар из котла-утилизатора в таком количестве, чтобы получалась смесь примерно следующего

Рис. 141. Схема установки для производства концентрированной азотной кислоты с использованием инверсионных газов: 1—инверсионная камера; 2—колонна для отдели шееков; 3—подогреватель кислоты; 4—окислитель; 5—холодильник инверсионных газов; 6—сборник кислоты; 7—конденсатор четырехокиси азота; 8—сборник четырехокиси азота; 9—отгелитель окислов азота; 10—отгонная колонна; 11—мерник смеси; 12—автоклав; 13—сборник инверсионных кислот; 14—холодильник азотной кислоты; 15—отгонная колонна; 16—полотельная колонна; 17—рассольная колонна; 18—полотельная колонна; 19—полотельная колонна; 20—полотельная колонна; 21—холодильник инверсионных кислот; 22—полотельная колонна; 23—полотельная колонна; 24—полотельная колонна; 25—полотельная колонна; 26—полотельная колонна; 27—полотельная колонна; 28—полотельная колонна; 29—полотельная колонна; 30—полотельная колонна.



ленная азотная кислота, охлажденная до 25° в водяном холодильнике 20, поступает на склад готовой продукции.

В некоторых случаях сырую автоклавную кислоту перед поступлением в отбелочную колонну 19 охлаждают рассолом до 0°, в этом случае не устанавливают холодильника-дефлегматора. Холодная кислота, поданная на верх колонны, заменяет собой флегму. Расход сырья и энергии на этой установке следующий:

	На 1 т HNO ₃	На 1 т азота
Аммиак, т	0,296	1,33
Платина, г	0,09	0,405
Холодная вода, м ³	150	675
Кислород, м ³	870—950	3 920—4 280
Горячая вода, м ³	4,3	9,3
Холод, ккал	150 000	675 000
Пар, т	0,4	1,8
Электроэнергия, кет-ч	80	360

13. Одновременное производство концентрированной и разбавленной азотной кислоты

Ниже описана схема одновременного получения концентрированной и разбавленной азотной кислоты (рис. 143). Воздух после соответствующей очистки сжимается турбокомпрессором 2 до давления 5,25 атм, газообразный аммиак — в компрессоре 3, затем газы поступают в смеситель 4. Воздух предварительно подогревается нитрозными газами в теплообменнике 7. Далее воздушно-аммиачная смесь поступает в конвертор 5, затем конвертированный газ последовательно проходит паровой котел 6, теплообменник 7 и скоростной холодильник 8.

После этого нитрозные газы окисляются в башне 9 кислотородом воздуха. В эту же башню поступают продувочные газы из автоклава 23. Башня орошается кислотой, циркулирующей через водяной холодильник, в котором отводится тепло реакции. Оставшаяся в газах NO доокисляется концентрированной азотной кислотой в доокислителе 10.

Окисленные таким образом нитрозные газы поглощаются в башнях 11 и 12 охлажденной концентрированной кислотой. В качестве холодильного агента применяют жидкий аммиак, испаряющийся в циркуляционных холодильниках под давлением, соответствующим температуре испарения —20°. Газообразный аммиак отсасывают компрессором 3 (на схеме не показано), сжимают и направляют в систему на окисление. Расход двуокиси азота в азотной кислоте, полученной в башнях, перерабатывают обычным методом в концентрированную азотную кислоту. Оставшиеся в нитрозных газах окислы азота по-

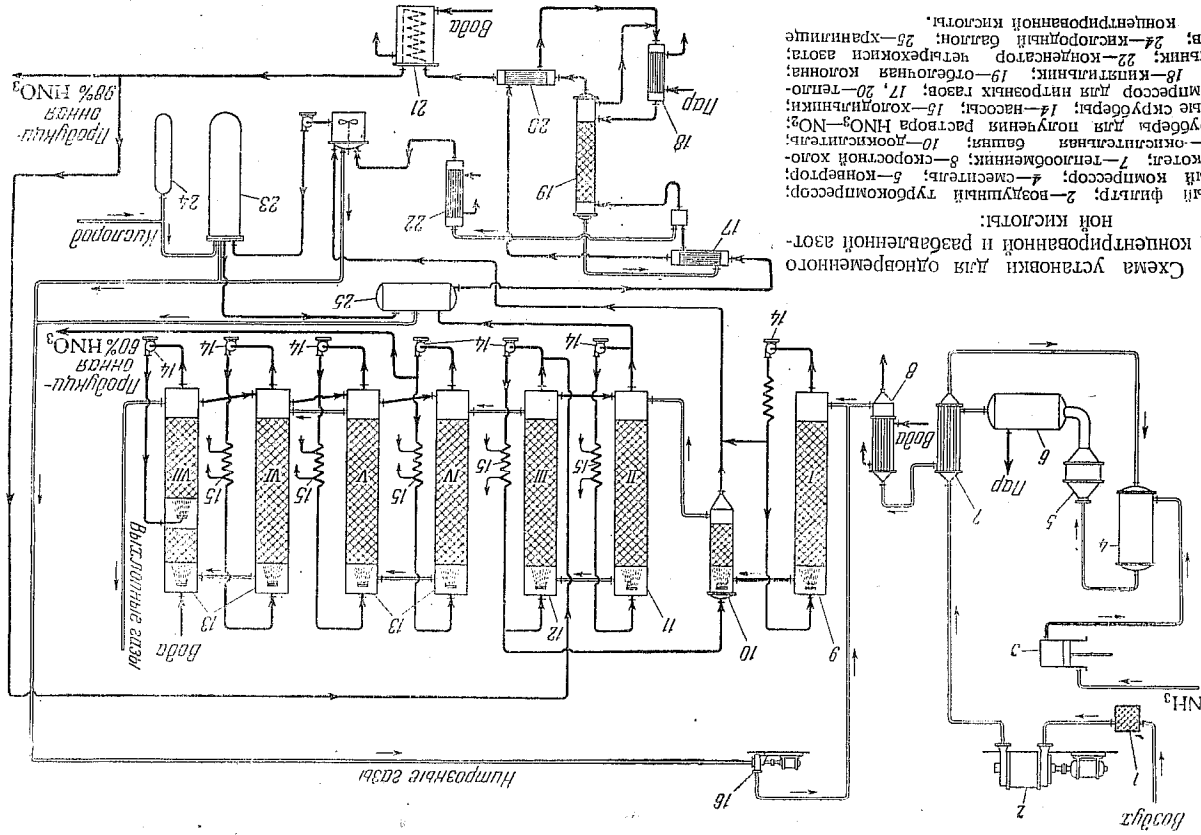


Рис. 143. Схема установки для одновременного получения концентрированной и разбавленной азотной кислоты:

1—воздушный турбокомпрессор; 2—аммиачный компрессор; 3—компрессор паровой котел; 4—смеситель; 5—конвертор; 6—паровой котел; 7—теплообменник; 8—скоростной холодильник; 9—окислительная башня; 10—доокислитель; 11, 12—скрубберы для получения HNO₃—NO₂; 13—кислотные скрубберы; 14—насосы; 15—холодильник; 16—турбокомпрессор для нитрозных газов; 17, 20—теплообменник; 18—кипяильник; 19—отбелочная колонна; 21—холодильник; 22—конденсатор четырехкисл. азота; 23—автоклав; 24—кислотный баллон; 25—хранение концентрированной кислоты.

глощают водой в башнях 18, при этом образуется азотная кислота, содержащая 57—60% HNO_3 .

Этим методом можно на каждую тонну 98%-ной кислоты получить 1,2 т разбавленной кислоты.

Если предусмотреть дополнительную запасную коммуникацию, то при необходимости в системе можно вырабатывать только разбавленную азотную кислоту, используя всю поглощающую аппаратуру установки. Применение этой схемы дает возможность рационально использовать оборудование и вырабатывать ту или иную продукцию в зависимости от потребности.

Следует подробно рассмотреть узел разделения раствора кислоты. Отбелочная колонна 19 снабжена двумя выносными теплообменниками 17 и 20 и выносным кипятильником 18. Отходящие окислы азота обмениваются теплом с холодным раствором в аппарате 17, затем конденсируются при охлаждении в трубчатке 22.

Подогреваемый раствор вторично нагревается отходящей из колонны азотной кислотой в теплообменнике 20, затем паром в кипятильнике 18 и поступает в отбелочную колонну 19. Отбелочная азотная кислота окончательно охлаждается водой в холодильнике 21. Выделяющиеся из различных аппаратов окислы азота сжимаются турбокомпрессором 16 до давления 5,25 ата и возвращаются в начало поглотительной системы (в башню 9). На первых установках в свое время в качестве хладагента применялся жидкий аммиак, но впоследствии от этого отказались и перешли на рассольное охлаждение. Это создает безопасные условия работы, так как при утечке жидкого аммиака и соприкосновении его с четырьмя окисью азота может произойти авария.

При соответствующем конструктивном оформлении аппаратов использование жидкого аммиака для охлаждения не исключается.

Согласно имеющимся данным, расходные коэффициенты при получении 1 т HNO_3 в виде концентрированной и разбавленной кислоты в соотношении 1:1,2 составляют:

	На 1 т HNO_3	На 1 т азота
Аммиак, т	0,298	1,35
Пар, т	0,45	2,04
Охлаждающая вода, м ³	151	688
Электроэнергия (включая расход на получение кислорода и холода), кВт-ч	240	1090

Заслуживают также упоминания системы одновременного получения серной кислоты и азотной кислоты, разбавленной

и концентрированной. В этих системах нитрозные газы, полученные контактным окислением аммиака, направляются в поглотительные башни сернокислотной системы. Образовавшаяся нитроза далее разлагается в специальной системе. Образовавшиеся окислы азота высокой концентрации направляются на получение разбавленной азотной кислоты или, в соответствии с предложением А. Н. Цейтлина и А. Я. Крайней, — на получение концентрированной азотной кислоты.

14. Сравнительная оценка методов производства концентрированной азотной кислоты

В табл. 67 по данным Н. М. Жаворонкова приведена приближительная оценка рентабельности трех методов (см. стр. 372) получения концентрированной азотной кислоты на установках производительностью 50 т HNO_3 в сутки.

Таблица 67

Показатели трех методов получения концентрированной азотной кислоты (по данным Н. М. Жаворонкова, рассчитанным для установок производительностью 50 т HNO_3 в сутки)

Показатели	Первый метод		Второй метод		Третий метод	
	на 1 т HNO_3	на 1 т азота	на 1 т HNO_3	на 1 т азота	на 1 т HNO_3	на 1 т азота
Расходные коэффициенты:						
платина, г	0,05	0,225	0,09	0,41	0,05	0,225
кислород, м ³	—	—	930	4 220	155	705
электроэнергия, кВт-ч	247	1 120	790	3 690	460	2 090
пар, т	0,8	3,64	0,5	2,28	0,6	2,70
вода, м ³	390	1 770	220	1 000	250	1 130
холод, ккал	—	—	150 000	682 000	400 000	1 820 000
топливо, т	0,55	—	—	—	—	—
Пар (отходы), т	0,8	3,64	0,25	1,13	0,8	3,64
Расход материалов на установку, т:						
углеродистая сталь и чугун	890	—	636	—	564	—
пержающая и жароупорная сталь	153	—	16	—	76	—
свинец	35	—	—	—	—	—
ферросилид	135	—	—	—	—	—
алюминий	11	—	45	—	60	—
кирпич и камень	1 776	—	3	—	200	—
Всего, т	3 000	—	700	—	900	—
Габариты установок:						
площадь застройки, м ²	2 200	—	1 900	—	1 900	—
кубатура зданий, м ³	32 000	—	21 000	—	20 000	—

Приведенные в табл. 67 показатели характеризуют следующие три метода производства концентрированной азотной кислоты:

Первый метод — производство концентрированной азотной кислоты при помощи серной кислоты из 50%-ной азотной кислоты, полученной в свою очередь при окислении аммиака воздухом. При расчете в расходы включена стоимость концентрирования серной кислоты.

Второй метод — непосредственное производство концентрированной азотной кислоты с применением кислорода для окисления аммиака. При расчете в расходы включена стоимость получения кислорода.

Третий метод — непосредственное производство концентрированной азотной кислоты с применением воздуха для окисления аммиака.

ЛИТЕРАТУРА

- A. R o t i e r, Изучение термодинамических свойств систем $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{N}_2\text{O}_4\text{—HNO}_3$, Annales de la Faculté des Sciences de l'Université de Toulouse pour les Sciences Mathématiques et les Sciences Physiques, 1957, p. 1 et seq.
- S. L u p u, D. M. M a s o n, W. H. C o r r e n t, Ионизация двуокиси азота в азотной кислоте, J. Phys. Chem., 59, № 3, 239 (1955).
- T. R. B u t t e r и др., Термические свойства технической белой дымящей азотной кислоты, Jet Propulsion, 25, № 4, 170 (1955).
- H. F a p s c k, W. S c h i g l e r, Исследование кинетики окисления четырехоксида азота в азотную кислоту, Z. Elektrochem. angew. Phys. Chem., 54, № 4, 254 (1950).
- D. M. M a s o n, Свойства дымящей азотной кислоты, ее хранение и использование, J. Am. Rocket Soc., 26, № 9, 741 (1956).
- B. И. А т р о щ е н к о, В. М. К а у т, Кинетика поглощения окислов азота концентрированной азотной кислотой, ЖПХ, 31, № 3, 352 (1958).
- B. И. А т р о щ е н к о, В. Т. Е ф и м о в, О кинетике взаимодействия жидкой четырехоксида азота с азотной кислотой, Укр. хим. журн., 13, № 5, 675 (1957).
- И. П. К и р и л л о в, М. М. К а р а в а е в, Исследование каталитического синтеза азотной кислоты в газовой фазе, сб. «Химия и химическая технология», Известия вузов, т. II, вып. 4, изд. Ивановского химико-технологического института, 1959, стр. 553.
- Г. Л. А н т и п е н к о, Е. С. Б е л е ц к а я, З. И. К о р о л е в а, Плотность растворов N_2O_4 в крепкой азотной кислоте, ЖПХ, 27, № 7, 1462 (1959).
- В. И. А т р о щ е н к о, А. Н. Ц е й т л и н, А. Я. К р а й н я я, Комбинирование производства азотной и серной кислот, Труды Харьков. политехн. института, т. VIII, вып. 3, 1956, стр. 115.
- G. Вацше, M. Robert, Compt. rend., 968 (1919, 24/XI).
- Ph. A. Guye, G. Drouguigne, Journ. Chim. Phys., № 8, 473 (1910).

ГЛАВА VIII

МЕТОДЫ РАСЧЕТОВ

При проектировании азотнокислотного завода ряд условий производственного процесса определяется выбранным методом производства и местом строительства завода. Сюда 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.

Для примерного расчета принимаем, что процесс переработки аммиака в азотную кислоту должен протекать при следующих условиях: производительность агрегата 50 т HNO_3 в сутки, давление газа 8 ата, выход по поглощению 98%, смесь аммиачно-воздушная. Сжатие воздуха производится турбокомпрессором. Остальные условия работы контактного узла определяются, исходя из теоретических и технологических предположений с учетом общих условий работы всего завода.

1. Метод расчета контактного узла

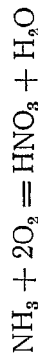
Так как окисление аммиака происходит под повышенным давлением, необходимо проводить процесс при высоких температурах и на большом количестве сеток. Поэтому рекомендуется применять платино-родиевые сетки, изготовленные из проволоки диаметром 0,09 мм. Для обеспечения равномерной работы всей поверхности сеток контактный аппарат должен иметь круглое сечение.

Если для окисления аммиака применяется воздух, необходимо предварительно подогреть его в теплообменнике для достижения высокой температуры контактирования. Учитывая, что воздух поступает в теплообменник из турбокомпрессора уже подогретым, целесообразнее поместить теплообменник после парового котла, а котел установить после контактного узла.

При добавлении в поглотительную колонну воздуха для регулирования содержания кислорода можно повысить концентрацию аммиака до 10,5—11%.

На основании изложенного принимаем температуру контактирования 900°, температуру поступающего воздуха 100°. Принятая схема контактного узла для окисления аммиака была приведена на рис. 14 (стр. 87).

Составление материального баланса контактного узла. Теоретический расход аммиака на 1 т HNO₃ согласно уравнению



составит:

$$\frac{17}{63} \cdot 1000 = 270 \text{ кг}$$

Фактический расход аммиака при степени контактирования 97% и степени поглощения окислов азота 98% равен:

$$\frac{270}{0,97 \cdot 0,98} = 284 \text{ кг}$$

Общий расход аммиака за 1 час составит:

$$\frac{284 \cdot 50}{24} = 592 \text{ кг, или } \frac{592}{17} = 34,8 \text{ моля}$$

Определяем часовой расход воздуха при содержании 10,5% NH₃ в аммиачно-воздушной смеси:

$$\frac{34,8 (100 - 10,5)}{10,5} = 296,6 \text{ моля}$$

Приняв, что воздух содержит 21% O₂ и 79% N₂, определим количество поступающего кислорода:

$$296,6 \cdot 0,21 = 62,3 \text{ моля, или } 62,3 \cdot 32 = 1994 \text{ кг}$$

Количество других газов, поступающих с воздухом, в пересчете на азот:

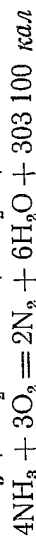
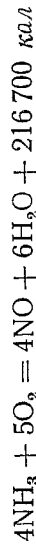
$$296,6 \cdot 0,79 = 234,3 \text{ моля, или } 234,3 \cdot 28 = 6560 \text{ кг}$$

Содержание паров воды в воздухе в данном случае не учитываем.

Количество аммиачно-воздушной смеси, поступающей в контактный аппарат, составит:

	кг-моля	% объемн.	кг	% вес.
NH ₃	34,8	10,5	592	6,47
O ₂	62,3	18,8	1994	21,82
N ₂	234,3	70,7	6560	71,71
Всего	331,4	100,0	9146	100,00

Состав газа после окисления аммиака в соответствии с принятой степенью контактирования 97% рассчитываем в соответствии со следующими уравнениями:



После окисления аммиака газ имеет следующий состав:

	кг-моля	% объемн.	кг	% вес.
NO	33,76	9,92	1013	11,08
O ₂	19,32	5,68	618	5,76
H ₂ O	52,20	15,34	939	10,26
N ₂	234,82	69,06	6576	71,90
Всего	340,10	100,00	9146	100,00

Определение размеров контактного аппарата. Время контактирования τ при температуре окисления аммиака 900° можно определить по уравнению

$$\lg \tau = -0,107\alpha + 7,02 \cdot 10^{-6} \alpha^3$$

где α — выход смеси азота, %.

При 97%-ном выходе окиси азота

$$\lg \tau = -0,107 \cdot 97 + 7,02 \cdot 10^{-6} \cdot 97^3$$

отсюда $\tau = 1,07 \cdot 10^{-4}$ сек.

Площадь сечения S контактного аппарата из уравнения (1, 3), приведенного на стр. 52, будет равна:

$$S = \frac{100\tau V_0 T_k}{1,1 \text{ мдрк} \cdot 273 (1 - 1,57d \sqrt{p_{\text{н}}})}$$

где V_0 — объем аммиачно-воздушной смеси при 0° и 1 ата;

$$V_0 = \frac{331,4 \cdot 22,4}{3600} = 2,06 \text{ м}^3/\text{сек}$$

T_k — температура контактирования (900 + 273 = 1173°K);

m — количество сеток (14 шт.);

d — диаметр проволоки сетки (0,009 см);

$p_{\text{н}}$ — начальное давление (1 ата);

$p_{\text{к}}$ — давление газа при контактировании (8 ата);

n — число плетений на 1 см² сетки (1024).

Подставив эти цифры в формулу, определим площадь сечения аппарата:

$$S = \frac{100 \cdot 1,07 \cdot 10^{-4} \cdot 2,06 \cdot 1173 \cdot 1}{1,1 \cdot 14 \cdot 0,009 \cdot 8 \cdot 273 (1 - 1,57 \cdot 0,009 \sqrt{1024})} = 0,157 \text{ м}^2$$

Диаметр контактных сеток вычисляется из уравнения

$$D = \sqrt{\frac{4S}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,157}{3,14}} = 0,45 \text{ м}$$

Поверхность 1 м² площади сетки составляет:

$$\frac{3,14 \cdot 0,009 \sqrt{1024 \cdot 2 \cdot 100 \cdot 100}}{10000} = 1,81 \text{ м}^2$$

Общая поверхность всех сеток равна:

$$F = 1,81 \cdot 14 \cdot 0,157 = 3,97 \text{ м}^2$$

Напряженность 1 м² активной поверхности сеток составляет:

$$\frac{592,24}{3,97} = 3580 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{сутки}$$

Вес 1 м² платино-родиевой сетки (уд. вес. 21,4 г/см³) равен:

$$\frac{3,14 \cdot 0,009^2}{4} \cdot 100 \sqrt{1024 \cdot 2 \cdot 100 \cdot 21,4} = 875 \text{ г}$$

Общий вес сеток составит:

$$875 \cdot 14 \cdot 0,157 = 1920 \text{ г}$$

Напряженность 1 г платины в кг аммиака, сжигаемого в сутки, определяется величиной

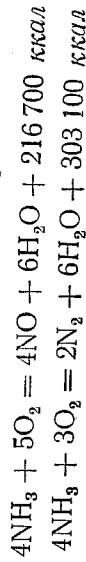
$$\frac{592,24}{1920} = 7,4 \text{ кг/г}$$

Диаметр сеток увеличивают на 40 мм по сравнению с расчетным, чтобы можно было зажать сетки между нижней и верхней частями контактного аппарата. Тогда диаметр сеток будет равен 0,49 м.

Принимая угол наклона стенок верхней части (головки) аппарата к сеткам, равным 70°, находим, что высота аппарата равна 0,55 м. Диаметр входного отверстия 0,250 м.

Нижняя часть аппарата имеет конусообразную форму с углом наклона около 40°, при этом общая высота контактного аппарата равна 0,9 м.

Составление теплового баланса контактного узла. Определяем приход тепла, выделяющегося по реакциям:



Приход тепла по первой реакции:

$$Q_1 = \frac{216700}{4} \cdot 33,76 = 1829000 \text{ ккал}$$

по второй реакции:

$$Q_2 = \frac{303100}{2} \cdot 0,52 = 78800 \text{ ккал}$$

Приход тепла с аммиачно-воздушной смесью, поступающей в контактный аппарат, вычисляется по формуле

$$Q_3 = m c t_x$$

где m — количество поступающей аммиачно-воздушной смеси кг-мол;

c — средние молярные теплоемкости компонентов аммиачно-воздушной смеси (в пределах от 0 до 250° они составляют: 9,2 ккал/град для NH₃, 7,23 ккал/град для O₂ и 6,97 ккал/град для N₂);

t_x — температура смеси, °С.

$$Q_3 = (34,8 \cdot 9,2 + 62,3 \cdot 7,23 + 234,3 \cdot 6,97) t_x = 2406 t_x$$

Определим расход тепла Q_4 с уходящими от сеток нитрозными газами при температуре контактирования 900°, принимая следующие средние молярные теплоемкости компонентов нитрозного газа в пределах 0—900° (в ккал/град):

$$\begin{array}{l} \text{NO} \dots\dots\dots 7,62 \text{ O}_2 \dots\dots\dots 7,78 \\ \text{N}_2 \dots\dots\dots 7,42 \text{ H}_2\text{O} \dots\dots\dots 9,07 \end{array}$$

Расход тепла:

$$Q_4 = (33,76 \cdot 7,62 + 19,32 \cdot 7,78 + 52,2 \cdot 9,07 + 234,82 \cdot 7,42) \cdot 900 = 2624 \cdot 900 = 2365000 \text{ ккал}$$

Потери тепла путем излучения Q_5 , вызывающие снижение температуры сеток, составляют 5,3% в аппаратах диаметром 0,5 м:

$$Q_5 = 0,053 Q_4 = 0,053 \cdot 2365000 = 124200 \text{ ккал}$$

Исходя из количества поступающего и расходуемого тепла, можно определить температуру t_x аммиачно-воздушной смеси, поступающей в контактный аппарат:

$$5829000 + 78800 + 2406 t_x = 2365000 + 124200$$

$$t_x = 242^\circ$$

Определение количества пара, получаемого в паровом котле.
В котел газы поступают при 800° и охлаждаются до 450° .

Определим количество тепла Q_1 , вносимого в паровой котел, принимая следующие средние молярные теплоемкости компонентов азотного газа в пределах от 0 до 800° :

NO	7,55	O ₂	7,72
N ₂	7,35	H ₂ O	8,93

Количество тепла, вносимого в паровой котел:

$$Q_1 = (33,76 \cdot 7,55 + 19,32 \cdot 7,72 + 52,2 \cdot 8,93 + 234,82 \cdot 7,35) \cdot 800 = \\ = 2597 \cdot 800 = 2\,079\,000 \text{ ккал}$$

Определяем количество тепла Q_2 , уносимого из парового котла азотными газами, принимая средние молярные теплоемкости в пределах от 0 до 450° равными:

NO	7,27	O ₂	7,43
N ₂	7,11	H ₂ O	8,45

Количество тепла, уносимого азотными газами:

$$Q_2 = (33,76 \cdot 7,27 + 19,32 \cdot 7,43 + 52,2 \cdot 8,45 + 234,82 \cdot 7,11) \cdot 450 = \\ = 2500 \cdot 450 = 1\,125\,000 \text{ ккал}$$

Расход тепла Q_3 на образование пара (с учетом 5% потерь):

$$Q_3 = 0,95 (2\,079\,000 - 1\,125\,000) = 906\,000 \text{ ккал}$$

Получается пар давлением 10 ата (теплосодержание пара 664,4 ккал/кг, температура 179°) в количестве:

$$\frac{906\,000}{664,4} = 1405 \text{ кг}$$

Количество пара на 1 т окисляемого аммиака составляет:

$$\frac{1,405}{0,592} = 2,37 \text{ т}$$

Составление теплового баланса теплообменника. Принимая, что в смесителе аммиачно-воздушная смесь теряет 2% тепла, общее количество тепла, вносимого аммиачно-воздушной смесью, составит:

$$Q_1 = 1,02 \cdot 2406 \cdot 242 = 594\,000 \text{ ккал}$$

В том числе, количество тепла, вносимого аммиаком, поступающим из испарителя при 80° :

$$Q_2 = 34,8 \cdot 8,64 \cdot 80 = 24\,060 \text{ ккал}$$

и количество тепла, вносимого воздухом, поступающим из теплообменника:

$$Q_3 = 594\,000 - 24\,060 = 569\,940 \text{ ккал}$$

Температура воздуха, входящего в смеситель:

$$t = \frac{Q_3}{mc} = \frac{569\,940}{296,6 \cdot 7,06} = 263^\circ$$

где m — количество воздуха ($62,3 + 234,3 = 296,6 \text{ кг-мол}$);
 c — средняя теплоемкость воздуха в пределах от 0 до 300° .

Количество тепла, вносимого воздухом из турбокомпрессора в теплообменник при 100° :

$$Q_4 = 296,6 \cdot 6,97 \cdot 100 = 206\,500 \text{ ккал}$$

Количество тепла, передаваемого в теплообменнике азотными газами воздуху:

$$Q_5 = 569\,940 - 206\,500 = 363\,440 \text{ ккал}$$

Количество тепла, уносимого азотными газами из теплообменника (с учетом 5% потерь):

$$Q_6 = 0,95 (1\,125\,000 - 363\,440) = 723\,000 \text{ ккал}$$

Температура азотных газов, выходящих из теплообменника:

$$t = \frac{Q_6}{mc} = \frac{723\,000}{33,76 \cdot 7,13 + 19,32 \cdot 7,3 + 52,2 \cdot 8,22 + 234,82 \cdot 7,02} = 293^\circ$$

где mc — теплосодержание азотного газа при 300° .

Зная количество воздуха, азотных газов и их температуры, рассчитывают поверхность парового котла и теплообменника.

2. Метод расчета абсорбционного узла

Составление материального баланса абсорбционного узла. На основании практических данных принимаем, что при охлаждении азотных газов с 293 до 30° под давлением 8 ата образуется конденсат в виде 53%-ной азотной кислоты. По диаграмме на рис. 52 (стр. 171) это соответствует 42,5%-ной стени превращения окислов азота в азотную кислоту. Учитывая

неполноту конденсации, принимаем, что в холодильнике 42,2% окислов азота при взаимодействии с конденсатом превращаются в азотную кислоту.

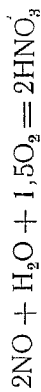
Газ, поступающий из теплообменника в холодильник-конденсатор, имеет следующий состав:

	кг-моля	% объемн.	кг
NO	33,76	9,92	1013
O ₂	19,32	5,68	618
H ₂ O	52,20	15,34	939
N ₂	234,82	69,06	6576
Всего	340,10	100,00	9146

Определение количества конденсата. Количество окиси азота, превращенной в азотную кислоту, составит:

$$33,76 \cdot 0,422 = 14,22 \text{ моля}$$

На образование азотной кислоты по реакции



расходуется следующее количество воды:

$$\frac{14,22}{2} = 7,11 \text{ моля}$$

Количество сконденсировавшейся воды (x) при образовании 53%-ной азотной кислоты можно вычислить из уравнения:

$$\frac{14,22 \cdot 63 \cdot 100}{14,22 \cdot 63 + x \cdot 18} = 53$$

Отсюда $x = 44,2$ моля.

Всего сконденсируется воды:

$$7,11 + 44,2 = 51,31 \text{ моля}$$

Остается водяных паров в газе:

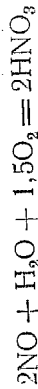
$$52,2 - 51,31 = 0,89 \text{ моля}$$

Количество образующейся 53%-ной азотной кислоты составляет:

$$14,22 + 44,2 = 58,42 \text{ моля}$$

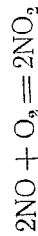
Определение количества и состава газа после холодильника. Количество кислорода, расходуе-

мого на окисление окиси азота и образование азотной кислоты, определяем по суммарному уравнению



$$14,22 \cdot 0,75 = 10,66 \text{ моля}$$

Количество кислорода, израсходованного при дополнительном окислении окиси азота, рассчитываем по реакции



принимая степень окисления окиси азота по практическим данным равной 27%:

$$(33,76 - 14,22) \cdot 0,27 \cdot 0,5 = 2,64 \text{ моля}$$

Остается кислорода в газе:

$$19,32 - 10,66 - 2,64 = 6,02 \text{ моля}$$

Образуется двуокиси азота:

$$(33,76 - 14,22) \cdot 0,27 = 19,54 \cdot 0,27 = 5,28 \text{ моля}$$

Остается окиси азота в газе:

$$19,54 - 5,28 = 14,26 \text{ моля}$$

Газ, выходящий из холодильника-конденсатора, имеет следующий состав:

	кг-моля	% объемн.	кг
NO	14,26	5,46	429
NO ₂	5,28	2,02	243
O ₂	6,02	2,31	193
H ₂ O	0,89	0,26	1,6
N ₂	234,82	89,95	6576

$$\text{Всего} \dots 261,27 \quad 100,00 \quad 7457,0$$

Состав конденсата:

$$\text{HNO}_3 \dots \dots \dots 14,22 \cdot 63 = 897 \text{ кг, или } 53\%$$

$$\text{H}_2\text{O} \dots \dots \dots 44,2 \cdot 18 = 795,5 \text{ кг, или } 47\%$$

$$\text{Всего} \dots \dots \dots 1692,5 \text{ кг}$$

Проверка принятых величин. Соотношение окиси и двуокиси азота в выходящем газе должно соответствовать равновесию над 53%-ной азотной кислотой:

$$K_1 = \frac{P_{\text{NO}}}{P_{\text{NO}_2}^3}$$

$$P_{\text{NO}} = 0,0546 \cdot 8 = 0,438 \text{ атм}$$

$$P_{\text{NO}_2} = 0,0202 \cdot 8 = 0,162 \text{ атм}$$

$$K_1 = \frac{0,438}{0,162^3} = 103$$

Это соответствует данным, приведенным на диаграмме рис. 33 (стр. 146).

Количество паров воды, остающихся в газе, должно соответствовать давлению паров воды над конденсатом. Давление паров над 53%-ной кислотой составляет 14 мм рт. ст. Это соответствует концентрации паров воды, равной $\frac{14 \cdot 100}{760 \cdot 8} = 0,22\%$, что близко к полученным по расчету данным.

Составление теплового баланса абсорбционного узла. Приход тепла с нитрозными газами составляет:

$$Q_1 = 723\,000 \text{ ккал}$$

Приход тепла вследствие конденсации паров воды:

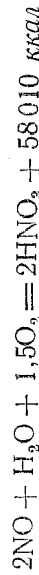
$$Q_2 = (663 - 30) \cdot 51,31 \cdot 18 = 583\,000 \text{ ккал}$$

где 633 — теплота конденсации 1 кг пара.

Приход тепла при образовании кислоты вычисляем по уравнению

$$Q_3 = qm$$

Теплота образования q безводной азотной кислоты определяется по уравнению:



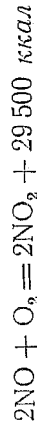
Отсюда

$$Q_3 = \frac{58\,010}{2} \cdot 14,22 = 412\,000 \text{ ккал}$$

Приход тепла при разбавлении безводной кислоты до содержания 53% HNO_3 согласно диаграмме на рис. 45 (стр. 167):

$$Q_4 = 5700 \cdot 14,22 = 81\,000 \text{ ккал}$$

Приход тепла при окислении окиси азота по реакции



составит:

$$Q_5 = \frac{29\,500}{2} \cdot 5,28 = 77\,900 \text{ ккал}$$

Расход тепла с уходящими из конденсатора газами составит:

$$Q_6 = (14,26 \cdot 6,92 + 5,28 \cdot 9,35 + 6,02 \cdot 7,07 + 0,89 \cdot 7,91 + 234,8 \cdot 6,85) \cdot 30 \\ Q_6 = 54\,100 \text{ ккал}$$

Приняты следующие средние молярные теплоемкости компонентов нитрозного газа, входящие в это уравнение (в ккал/град):

NO	6,92	O ₂	7,07
NO ₂	9,35	H ₂ O	7,91
N ₂	6,85		

Расход тепла с отводимой азотной кислотой:

$$Q_7 = 1692,5 \cdot 0,65 \cdot 30 = 33\,000 \text{ ккал}$$

где 0,65 — теплоемкость 53%-ной кислоты.

Исходя из количества приходящего и расходуемого тепла, определяем тепло, отводимое охлаждающей водой:

$$Q_8 = 723\,000 + 583\,000 + 412\,000 + 81\,000 + 77\,900 - 54\,100 - 33\,000 = 1\,789\,800 \text{ ккал}$$

Зная количество тепла, передаваемого воде, определяют поверхность теплообмена для холодильника-конденсатора. Поверхность рассчитывается для двух зон: первая зона — для охлаждения газа от 293° до температуры конденсации паров воды (соответствующей парциальному давлению паров воды в нитрозном газе), вторая зона — для охлаждения от температуры конденсации до 30°. Для проверки расчета необходимо по свободному объему холодильника и количеству газа определить продолжительность пребывания газа в холодильнике и проверить возможность достижения за это время заданной степени окисления окиси азота:

$$\frac{1,5 \cdot 14,22 + 5,28}{33,76} = 0,78 \quad (78\%)$$

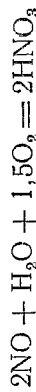
Составление материального баланса абсорбционной колонны. Нитрозные газы после холодильника и сепаратора поступают под 1-ю тарелку, конденсат — на 4—7-ю тарелку абсорбционной колонны. Общее количество получаемой HNO_3 при степенной поглощения окислов азота 98% составит:

$$33,76 \cdot 0,98 = 33,10 \text{ моля, или } 2083 \text{ кг}$$

Потери кислоты равны:

$$33,76 - 33,1 = 0,66 \text{ моля}$$

Количество кислорода, необходимого для получения азотной кислоты, определяется из уравнения



и составляет:

$$33,1 \cdot 1,5 \cdot 0,5 = 24,8 \text{ моля}$$

Количество добавочного кислорода, необходимого для получения кислоты:

$$24,8 - 19,32 = 5,48 \text{ моля}$$

Количество азота воздуха, вводимого с этим количеством кислорода:

$$\frac{5,48 \cdot 0,79}{0,21} = 20,6 \text{ моля}$$

Если содержание избыточного кислорода в выхлопных газах 2,5%, то вместе с ним выводится азот в количестве:

$$\frac{2,5 \cdot 0,79}{0,21} = 9,41\%$$

Содержание паров воды в выхлопных газах при 30° будет равно:

$$\frac{31,5 \cdot 100}{760 \cdot 8} = 0,52\%$$

где 31,5 — парциальное давление паров воды, мм рт. ст.

Общее количество выхлопных газов:

$$x = 0,66 + 0,025x + 0,0052x + 234,82 + 20,6 + 0,0941x \\ x = 292,3 \text{ моля}$$

Количество избыточного кислорода в выхлопных газах:

$$292,3 \cdot 0,025 = 7,31 \text{ моля}$$

Количество избыточного азота в выхлопных газах:

$$292,3 - 0,0941 = 27,50 \text{ моля}$$

Общее количество воздуха, вводимого в колонну (в молях):

$$\text{O}_2 \dots\dots 5,48 + 7,31 = 12,79 \\ \text{N}_2 \dots\dots 20,60 + 27,50 = 48,10 \\ \text{Всего} \dots\dots\dots 60,89$$

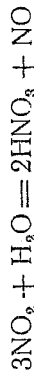
Количество паров воды в выхлопных газах составляет:

$$292,3 \cdot 0,0052 = 1,52 \text{ моля}$$

Состав выхлопных газов:

	кг-мол	% объёмн.
NO	0,66	0,23
O ₂	7,31	2,5
H ₂ O	1,52	0,52
N ₂	282,82	96,75
Всего	292,30	100,00

Количество воды, необходимой для образования 100%-ной азотной кислоты по реакции



равно:

$$33,1 \cdot 0,5 = 16,55 \text{ моля}$$

Количество воды, необходимой для образования 56%-ной азотной кислоты:

$$\frac{33,1 \cdot 63 (100 - 56)}{18 \cdot 56} = 91 \text{ моль}$$

С учетом влажности газа и количества реакционной воды требуется ввести в колонну следующее количество воды:

$$16,55 + 91 + 1,52 = 52,2 = 56,87 \text{ моля}$$

Расчет процесса абсорбции по тарелкам. Принимаем диаметр колонны 1,7 м, высоту свободного пространства между тарелками 0,25 м. Свободный объем между тарелками в этом случае составит:

$$\frac{3,14 \cdot 1,7^2 \cdot 0,25}{4} = 0,57 \text{ м}^3$$

Количество газа, поступающего в первую царгу колонны вместе с добавочным воздухом:

	кг-мол	% объемн.
NO	14,26	4,43
NO ₂	5,28	1,64
O ₂	6,02 + 12,78 =	5,83
H ₂ O	0,89	0,21
N ₂	282,82	87,89
Всего	322,05	100

Объемная скорость газа при 30° и 7,5 ата (учитывая снижение давления на 0,5 ата в предыдущих аппаратах):

$$\frac{322,05 \cdot 22,4 (273 + 30)}{3600 \cdot 273 \cdot 7,5} = 0,29 \text{ м}^3/\text{сек}$$

Продолжительность пребывания газа под первой тарелкой:

$$\tau = \frac{0,57}{0,29} = 2 \text{ сек.}$$

(обычно для первой тарелки продолжительность принимают в 2—3 раза больше).

Степень окисления окиси азота определяют по уравнению (II, 7), приведенному на стр. 104:

$$42,8 \cdot 7,5^2 = \frac{1}{(0,0583 - 0,02215)^2} \left[\frac{(0,0583 - 0,02215)\alpha}{(1-\alpha) \cdot 0,02215} + 2,3 \lg \frac{1-\alpha}{1 - \frac{0,02215}{0,0583} \alpha} \right]$$

Откуда $\alpha = 0,82$.

После окисления окиси азота состав газа будет следующим (в молях):

NO	...	(1-0,82) · 14,26 = 2,56
NO ₂	...	0,82 · 14,26 + 5,28 = 16,98
O ₂	...	18,8 - 0,5 · 0,82 · 14,26 = 12,95

Количество газа, поступающего на первую тарелку, определяется из следующих данных:

	NO	NO ₂ +2N ₂ O ₄	O ₂	H ₂ O	N ₂	Всего
Количество, молн	2,56	16,98	12,95	0,89	282,82	316,2
Давление, ата	0,060	0,403	—	—	—	7,5

Находим парциальное давление двуокиси азота p_{NO_2} в момент установления равновесия при соприкосновении газа с жидкостью на первой тарелке [по уравнению (III, 5)]:

$$3K_1 p_{\text{NO}_2} + 2 \frac{p_{\text{NO}_2}}{K} + p_{\text{NO}_2} = 3a + b + 2c$$

По диаграмме на рис. 33 (стр. 146) находим значение K_1 , равное 50 для 30° и 56% HNO₃. Значение K находим по формуле:

$$K = -\frac{2866}{303} + \lg 303 + 6,251 = 0,192$$

Тогда

$$3 \cdot 50 p_{\text{NO}_2} + 2 \frac{p_{\text{NO}_2}}{0,192} + p_{\text{NO}_2} = 3 \cdot 0,060 + 0,403$$

откуда

$$p_{\text{NO}_2} = 0,126 \text{ ата}$$

Парциальное давление окислов азота в состоянии равновесия

$$p_{\text{K}} = K_1 p_{\text{NO}_2} + \frac{2p_{\text{NO}_2}^2}{K} + p_{\text{NO}_2} = \\ = 50 \cdot 0,126^3 + \frac{2 \cdot 0,126^2}{0,192} + 0,126 = 0,387 \text{ ата}$$

Начальное парциальное давление окислов азота:

$$p_{\text{H}} = a + b + 2c = 0,060 + 0,403 = 0,463 \text{ ата}$$

Уменьшение парциального давления окислов азота вследствие превращения части их в азотную кислоту составит:

$$R_{\text{теор.}} = p_{\text{H}} - p_{\text{K}} = 0,463 - 0,387 = 0,076 \text{ ата}$$

Практическое уменьшение парциального давления окислов азота с учетом того, что равновесие не достигается, равно:

$$R_{\text{практ.}} = R_{\text{теор.}} \cdot C = 0,076 \cdot 0,24 = 0,0182 \text{ ата}$$

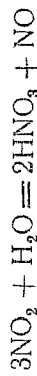
где коэффициент C для 56%-ной азотной кислоты и производительности установки 50 т/сутки, согласно диаграмме на рис. 37 (стр. 155), составляет 0,24.

Количество окислов азота, превращенных в азотную кислоту, может быть вычислено по формуле:

$$f = \frac{R}{a + b + 2c} \cdot Q = \frac{0,0182}{0,463} \cdot 19,54 = 0,76 \text{ моля}$$

где Q — количество окислов азота в поступающем газе, моли.

На образование кислоты по реакции



израсходовано двуокиси азота:

$$1,5f = 1,5 \cdot 0,76 = 1,14 \text{ моля}$$

При этом регенерировалось следующее количество окиси азота:

$$0,5f = 0,5 \cdot 0,76 = 0,38 \text{ моля}$$

В газе после прохождения первой тарелки содержится окиси азота:

$$2,56 + 0,38 = 2,94 \text{ моля}$$

Содержание окиси азота в газе составит:

$$\frac{2,94}{316,2 - 0,76} = 0,0093 \text{ мол. доли}$$

Содержание кислорода в газе:

$$\frac{12,95}{316,2 - 0,76} = 0,041 \text{ мол. доли}$$

Определим степень окисления окиси азота под второй тарелкой по уравнению (II, 7):

$$42,8 \cdot 7,5^2 \cdot 2 = \frac{1}{(0,041 - 0,00465)^2} \left[\frac{(0,041 - 0,00465) \alpha}{(1 - \alpha) \cdot 0,00465} + 2,3 \lg \frac{1 - \alpha}{1 - \frac{0,00465}{0,041} \alpha} \right] +$$

Откуда $\alpha = 0,46$.

Состав газа после окисления NO (в молях):

$$\begin{array}{l} \text{NO} \dots\dots\dots 2,94 (1 - 0,46) = 1,59 \\ \text{NO}_2 \dots\dots\dots 2,94 \cdot 0,46 + 16,98 - 1,14 = 17,19 \\ \text{O}_2 \dots\dots\dots 12,95 - 0,5 \cdot 0,46 \cdot 2,94 = 12,28 \end{array}$$

Количество газа, поступающего на вторую тарелку:

	NO	NO ₂ +2N ₂ O ₄	O ₂	H ₂ O	N ₂	Всего
Количество, моли	1,59	17,19	12,28	0,89	282,82	314,77
Давление, ата	0,0372	0,402	—	—	—	7,5

Количество кислоты, которое должно образоваться на верхних тарелках:

$$33,1 - 0,76 = 32,34 \text{ моля}$$

Количество воды, необходимое для образования кислоты на первой тарелке:

$$0,5 \cdot 0,76 = 0,38 \text{ моля}$$

Количество воды, содержащейся в кислоте, стекающей с первой тарелки:

$$91 + 0,38 = 91,38 \text{ моля}$$

Концентрация азотной кислоты на второй тарелке:

$$\frac{32,34 \cdot 63 + 91,38 \cdot 18}{32,34 \cdot 63 + 91,38 \cdot 18} = 55,3\%$$

Определим парциальное давление двуокиси азота p_{NO_2} в момент установления равновесия на второй тарелке:

$$3K_1 p_{\text{NO}_2} + \frac{2p_{\text{NO}_2}^2}{K} + p_{\text{NO}_2} = 3a + b + 2c$$

Согласно диаграмме на рис. 33 (стр. 146), для 55,3%-ной кислоты при 30°

$$K_1 = 56; K = 0,192 \text{ (стр. 387)}$$

откуда

$$3 \cdot 56 p_{\text{NO}_2}^3 + \frac{2p_{\text{NO}_2}^2}{0,192} + p_{\text{NO}_2} = 3 \cdot 0,0372 + 0,402; p_{\text{NO}_2} = 0,116 \text{ ата}$$

Парциальное давление окислов азота в состоянии равновесия:

$$\begin{aligned} p_{\text{N}} &= K_1 p_{\text{NO}_2}^3 + \frac{2p_{\text{NO}_2}^2}{K} + p_{\text{NO}_2} = \\ &= 56 \cdot 0,116^3 + \frac{2 \cdot 0,116^2}{0,192} + 0,116 = 0,343 \text{ ата} \end{aligned}$$

Начальное парциальное давление окислов азота:

$$p_n = a + b + 2c = 0,0372 + 0,402 = 0,4392 \text{ ата}$$

Уменьшение парциального давления окислов азота вследствие превращения NO_2 в азотную кислоту:

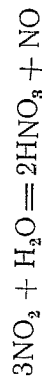
$$R_{\text{теор.}} = p_n - p_k = 0,4392 - 0,343 = 0,0962 \text{ ата}$$

$$R_{\text{практ.}} = R_{\text{теор.}} \cdot C = 0,0962 \cdot 0,239 = 0,0233 \text{ ата}$$

Количество окислов азота, превращенных в азотную кислоту:

$$f = \frac{0,0233}{0,4392} (1,59 + 17,19) = 0,996 \text{ моля}$$

На образование кислоты по реакции



израсходовано двуокиси азота:

$$1,5f = 1,5 \cdot 0,996 = 1,493 \text{ моля}$$

При этом регенерировалось следующее количество окиси азота:

$$0,5f = 0,5 \cdot 0,996 = 0,498 \text{ моля}$$

В газе после прохождения второй тарелки содержится окиси азота:

$$1,59 + 0,498 = 2,088 \text{ моля}$$

Содержание окиси азота в газе перед третьей тарелкой:

$$\frac{2,088}{314,77 - 0,996} = 0,00665 \text{ мол. доли}$$

Содержание кислорода в газе перед третьей тарелкой:

$$\frac{12,28}{314,77 - 0,996} = 0,039 \text{ мол. доли}$$

Степень окисления окиси азота по уравнению (II, 7) под третьей тарелкой:

$$42,8 \cdot 7,5^2 \cdot 2 = \frac{1}{(0,039 - 0,003325)^2} \left[\frac{(0,039 - 0,003325) \alpha}{(1 - \alpha) \cdot 0,003325} + \right.$$

$$\left. + 2,3 \lg \frac{1 - \alpha}{1 - \frac{0,003325}{0,039} \alpha} \right]$$

Откуда $\alpha = 0,37$.

Состав газа после окисления NO (в молях):

$$\text{NO} \dots \dots 2,088(1 - 0,37) = 1,315$$

$$\text{NO}_2 \dots \dots 2,088 \cdot 0,37 + 17,19 - 1,493 = 16,47$$

$$\text{O}_2 \dots \dots 12,28 - 0,5 \cdot 0,37 \cdot 2,088 = 11,894$$

Количество газа, поступающего на третью тарелку, составит:

	NO	$\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4$	O_2	H_2O	N_2	Всего
Количество, моли	1,315	16,47	11,894	0,89	282,82	313,89
Давление, ата	0,0309	0,387	—	—	—	7,5

Количество кислоты, которое должно образоваться на верхних тарелках:

$$33,1 - 0,76 - 0,996 = 31,344 \text{ моля}$$

Количество воды, необходимое для образования кислоты на второй тарелке:

$$0,5 \cdot 0,996 = 0,498 \text{ моля}$$

Количество воды, содержащейся в кислоте, стекающей со второй тарелки:

$$91 + 0,38 + 0,498 = 91,878 \text{ моля}$$

Концентрация азотной кислоты, стекающей с третьей тарелки:

$$\frac{31,344 \cdot 63 \cdot 100}{31,344 \cdot 63 + 91,878 \cdot 18} = 54,5\%$$

Определяем парциальное давление двуокиси азота p_{NO_2} в момент установления равновесия на третьей тарелке по уравнению:

$$3K_1 p_{\text{NO}_2}^3 + \frac{2p_{\text{NO}_2}^2}{K} + p_{\text{NO}_2} = 3a + b + 2c$$

Согласно диаграмме на рис. 33 (стр. 146), для 54,5%-ной кислоты при 30° величина $K_1 = 70$; $K = 0,192$ (стр. 387).

$$3 \cdot 70 \cdot p_{\text{NO}_2}^3 + \frac{2p_{\text{NO}_2}^2}{0,192} + p_{\text{NO}_2} = 3 \cdot 0,0309 + 0,387$$

$$p_{\text{NO}_2} = 0,107 \text{ ата}$$

Парциальное давление окислов азота в состоянии равновесия

$$p_k = K_1 p_{\text{NO}_2}^3 + \frac{2p_{\text{NO}_2}^2}{K} + p_{\text{NO}_2} =$$

$$= 70 \cdot 0,107^3 + \frac{2 \cdot 0,107}{0,192} + 0,107 = 0,312 \text{ ата}$$

Начальное парциальное давление окислов азота:

$$p_n = a + b + 2c = 0,0309 + 0,387 = 0,418 \text{ ата}$$

Уменьшение парциального давления окислов азота вследствие превращения NO_2 в азотную кислоту:

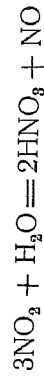
$$R_{\text{теор.}} = p_n - p_k = 0,418 - 0,312 = 0,106 \text{ ата}$$

$$R_{\text{практ.}} = R_{\text{теор.}} \cdot C = 0,106 \cdot 0,237 = 0,0251 \text{ ата}$$

Количество окислов азота, превращенных в азотную кислоту:

$$f = \frac{0,0251}{0,418} (1,315 + 16,47) = 1,06 \text{ моля}$$

На образование кислоты по реакции



израсходовано двуокиси азота:

$$1,5f = 1,5 \cdot 1,06 = 1,59 \text{ моля}$$

При этом регенерировалось следующее количество окиси азота:

$$0,5f = 0,5 \cdot 1,06 = 0,53 \text{ моля}$$

В газе после прохождения третьей тарелки содержится окиси азота:

$$1,315 + 0,53 = 1,845 \text{ моля}$$

Содержание окиси азота в газе перед четвертой тарелкой:

$$\frac{1,845}{313,39 - 1,06} = 0,0059 \text{ мол. доли}$$

Содержание кислорода в газе перед четвертой тарелкой:

$$\frac{11,894}{313,39 - 1,06} = 0,038 \text{ мол. доли}$$

Степень окисления окиси азота под четвертой тарелкой:

$$42,8 \cdot 7,5^2 \cdot 2 = \frac{1}{(0,038 - 0,00295)^2} \left[\frac{(0,038 - 0,00295) \alpha}{(1 - \alpha) \cdot 0,00295} + 2,31g \frac{1 - \alpha}{1 - \frac{0,00295}{0,038} \alpha} \right]$$

Откуда $\alpha = 0,34$.

Состав газа после окисления (в молях):

$$\begin{aligned} \text{NO} & \dots\dots\dots 1,845 (1 - 0,34) = 1,218 \\ \text{NO}_2 & \dots\dots\dots 1,845 \cdot 0,34 + 16,47 - 1,59 = 15,507 \\ \text{O}_2 & \dots\dots\dots 11,894 - 0,5 \cdot 0,34 \cdot 1,845 = 11,58 \end{aligned}$$

Количество газа, поступающего на четвертую тарелку, составит:

	NO	NO ₂ + 2N ₂ O ₄	O ₂	H ₂ O	N ₂	Всего
Количество, молн	1,218	15,507	11,58	0,89	282,82	312,0
Давление, ата	0,0287	0,366	—	—	—	7,5

Количество кислоты, которое должно образоваться на верхних тарелках:

$$33,1 - 0,76 = 0,996 - 1,06 = 30,284 \text{ моля}$$

Количество воды, необходимое для образования кислоты на третьей тарелке:

$$0,5 \cdot 1,06 = 0,53 \text{ моля}$$

Количество воды, стекающей с третьей тарелки:

$$91 + 0,38 + 0,498 + 0,53 = 92,408 \text{ моля}$$

Содержание HNO_3 в кислоте, стекающей с четвертой тарелки:

$$\frac{30,284 \cdot 63 \cdot 100}{30,284 \cdot 63 + 92,408 \cdot 18} = 53,4 \%$$

На эту тарелку подается из холодильника конденсат, с которым вводится 14,22 моля азотной кислоты и 44,2 моля воды.

В последующих расчетах принимаем, что количество кислоты, которое должно образоваться в колонне, начиная с четвертой тарелки, составит:

$$30,284 - 14,22 = 16,064 \text{ моля}$$

Количество воды соответственно:

$$92,408 - 44,2 = 48,208 \text{ моля}$$

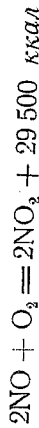
Таким же образом на каждой тарелке по времени пребывания газа в свободном объеме рассчитывается степень окисления окиси азота, а по равновесию окиси и двуокиси азота — степень превращения NO_2 в азотную кислоту. Необходимо также учитывать снижение давления в системе и уменьшение объема газов вследствие поглощения окислов азота.

При потерях 0,23% окиси азота с выхлопными газами и приращении аммиачно-воздушной смеси, в которой, с учетом добавочного воздуха, содержится 9,5% аммиака, в стандартной колонне достигается заданная производительность. Это можно проверить по уравнению

$$\lg Q = 0,832 \sqrt[3]{C_{\text{NH}_3}} - \frac{0,0165}{C_{\text{NO}}} = 0,832 \sqrt[3]{9,5} - \frac{0,0165}{0,23}$$

Откуда $Q = 49$ т HNO_3 в сутки, что хорошо совпадает с заданной производительностью установок.

Составление теплового баланса абсорбционной колонны.
Приход тепла на первой тарелке в результате образования двуокиси азота по реакции

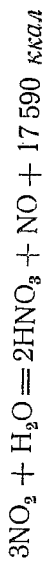


составит:

$$Q_1 = \frac{29\,500}{2} \cdot 11,7 = 172\,600 \text{ ккал}$$

где 11,7 — количество окислившейся NO , моли.

Приход тепла, выделяющегося при образовании безводной азотной кислоты, рассчитывается в соответствии с реакцией



и составляет:

$$Q_2 = \frac{17\,590}{3} \cdot 1,14 = 6670 \text{ ккал}$$

где 1,14 — количество NO_2 , израсходованной на образование HNO_3 , моли.

Приход тепла вследствие разбавления кислоты до концентрации 56% HNO_3 , согласно диаграмме на рис. 45 (стр. 167), составит

$$Q_3 = 5700 \cdot 0,76 = 4330 \text{ ккал}$$

где 0,76 — количество окислов азота, превращенных в HNO_3 на первой тарелке, моли.

Всего выделяется тепла на первой тарелке:

$$Q = 172\,600 + 6670 + 4330 = 183\,600 \text{ ккал}$$

Таким же путем, зная, сколько окислилось окиси азота и образовалось азотной кислоты, рассчитывается количество тепла, которое выделяется на каждой тарелке. При этом необходимо учитывать изменение теплоты разбавления кислоты в связи с уменьшением ее концентрации.

Приход тепла на второй тарелке:

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = \frac{29\,500}{2} \cdot 1,35 + \frac{17\,590}{3} \cdot 1,493 + 5850 \cdot 0,996$$

$$Q = 34\,470 \text{ ккал}$$

Приход тепла на третьей тарелке составит:

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = \frac{29\,500}{2} \cdot 0,78 + \frac{17\,590}{3} \cdot 1,59 + 6000 \cdot 1,06$$

$$Q = 27\,180 \text{ ккал}$$

Поверхность змеевиков, охлаждающих кислоту на тарелках, рассчитывают соответственно количеству выделившегося тепла. При определении прихода и расхода тепла необходимо учитывать изменение температуры газа и жидкости. По количеству выделившегося тепла рассчитывается расход воды.

3. Метод расчета щелочных башен

Нитрозный газ, поступающий в течение 1 часа из кислотных башен в щелочные башни, работающие при атмосферном давлении, имеет следующий состав:

	кг-мол	% объемн.
NO	1,81	0,60
NO_2	0,46	0,15
O_2	8,48	2,80
H_2O	9,39	3,10
N_2	282,82	93,35
Всего	302,96	100,00

Допустим, что при щелочном поглощении улавливается 70% поступивших окислов азота и что предварительное окисление NO ($\alpha = 0,5$) происходит в окислительной башне. Принимая, что окислы азота поглощаются в виде N_2O_3 , необходимо предварительно окислить окись азота на:

$$\frac{(0,6 + 0,15) \cdot 0,7 \cdot 0,5 - 0,15}{0,6} \cdot 100 = 18,7\%$$

Время пребывания газа в окислительной башне при 25°, по уравнению (11, 7), приведенному на стр. 104:

$$\tau = \frac{50(0,028 - 0,003)^2}{(1 - 0,187) \cdot 0,003} + 2,3 \lg \frac{1 - 0,187}{1 - 0,028} \frac{0,187}{0,003}$$

где $2a = 0,006$; $b = 0,028$; $k = 50$; $\alpha = 0,187$.

Отсюда $\tau = 55$ сек.

Состав газа после окисления:

	кг-мол	% объемн.
NO	1,81 (1 - 0,187) = 1,47	0,485
NO ₂	0,46 + 1,81 · 0,187 = 0,80	0,265
O ₂	8,48 - $\frac{1,81 \cdot 0,187}{2}$ = 8,31	2,740
H ₂ O	9,39	3,10
N ₂	282,82	93,41
Всего	302,79	100

Принимаем в качестве насадки кольца кольца, размер которых $25 \times 25 \times 3$ мм. По табл. 35 (стр. 177) находим q — поверхность 1 м³ насадки, равную 180,5 м²/м³. Коэффициент k скорости поглощения трехоксида азота по табл. 41 (стр. 192) при 25° и концентрации газа 0,53% составит 0,0023.

Время поглощения окислов азота в виде трехоксида азота подсчитываем по уравнению:

$$\ln(1 - y) = -kq\tau_1$$

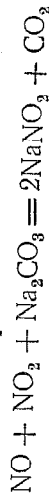
Время поглощения:

$$\tau_1 = -\frac{2,3 \lg(1 - 0,7)}{0,0023 \cdot 180,5} = 28 \text{ сек.}$$

Количество поглощенных окислов азота (в молях):

NO ₂	0,8
NO	0,8
Всего	1,6

Количество углекислого натрия, необходимого для поглощения окислов азота по реакции



составит:

$$106 \cdot 1,6 = 169,6 \text{ кг}$$

При этом выделится двуокиси углерода:

$$\frac{1,6}{2} = 0,8 \text{ моля}$$

Состав газа после щелочного поглощения (если пренебречь изменением давления пара над раствором):

	кг-мол	% объемн.
NO	1,47 - 0,8 = 0,67	0,22
O ₂	8,31	2,75
CO ₂	0,80	0,26
H ₂ O	9,39	3,11
N ₂	282,82	93,66

Всего 301,99 100

Средняя объемная скорость газа, проходящего при 25° через окислительную башню:

$$v_{\text{газ}} = \frac{302,96 + 302,79}{2} \cdot \frac{273 + 25}{273} \cdot \frac{22,4}{3600} = 2,06 \text{ м}^3/\text{сек}$$

Вычисляем объем окислительной башни:

$$V = v_{\text{газ}} \tau = 2,06 \cdot 55 = 113,3 \text{ м}^3$$

Найдем диаметр и высоту башни, приняв отношение высоты башни к ее диаметру равным 5:

$$\frac{\pi D^2 H}{4} = \frac{3,14 D^3 \cdot 5}{4} = 113,3$$

$$D = 3,08 \text{ м} \quad H = 5 \cdot 3,08 = 15,4 \text{ м}$$

Средняя объемная скорость газа, проходящего через щелочную башню:

$$v_{\text{газ}} = \frac{302,79 + 301,99}{2} \cdot \frac{(273 + 25)}{273} \cdot \frac{22,4}{3600} = 2,05 \text{ м}^3/\text{сек}$$

Свободный объем башни в той части, где находится насадка:

$$V = v_{\text{газ}} \tau_1 = 2,05 \cdot 28 = 57,4 \text{ м}^3$$

Объем насадки в башне:

$$\frac{57,4}{0,755} = 75,8 \text{ м}^3$$

где 0,755 — свободный объем колец, проходящий на 1 м³ насадки.

Общий объем щелочной башни (считая, что объем насадки составит 80% общего объема):

$$\frac{75,8}{0,8} = 94,8 \text{ м}^3$$

Найдем диаметр и высоту башни при отношении $\frac{H}{D} = 5$:

$$\frac{\pi D^2 H}{4} = \frac{3,14 D^3 \cdot 5}{4} = 94,8$$

$$D = 2,9 \text{ м} \quad H = 14,5 \text{ м}$$

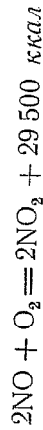
Количество азотистокислого натрия, полученного по реакции



составит:

$$2 \cdot 69 \cdot 1,6 = 221 \text{ кг}$$

Количество тепла, выделившегося в окислительной башне при протекании реакции



равно:

$$29\,500 \cdot \frac{1,81 \cdot 0,187}{2} = 4990 \text{ ккал/час}$$

При этом температура нитрозного газа повышается на

$$\Delta t = \frac{4990}{302,79 \cdot 6,89} = 2,2^\circ$$

где 6,89 — средняя молярная теплоемкость газа, ккал/кг·град.

Общее количество тепла, выделившегося в щелочной башне (найдем по предварительным расчетам):

$$43\,020 \cdot 1,6 = 68\,830 \text{ ккал}$$

Находим количество раствора, орошающего башню при плотности орошения 10 м³ в 1 час на 1 м² сечения башни:

$$10 \cdot \frac{3,14 \cdot 2,9^2}{4} = 21 \text{ м}^3$$

Повышение температуры раствора в щелочной башле:

$$\Delta t = \frac{68\,830}{21 \cdot 1,20 \cdot 800} = 3,3^\circ$$

где 1,20 — плотность раствора, т/м³;
800 — теплоемкость раствора, ккал/т.

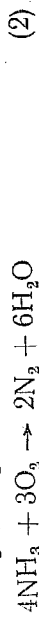
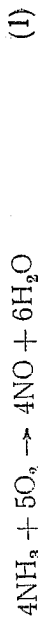
При отсутствии окислительной башни расчет ведут минимум на две щелочные башни. В этом случае, задавшись объемом башни, определяют по уравнению (II, 7) степень окисления NO и вычисляют по поверхности насадки степень поглощения трехоксида азота согласно уравнению:

$$\ln(1 - y) = -kqr$$

Исходя из количества поглощенного газа, определяют состав щелоков, вытекающих из первой и второй башен.

4. Метод составления материального баланса (в общем виде) производства разбавленной азотной кислоты*

В процессе получения разбавленной азотной кислоты протекают следующие реакции:



В приводимых ниже уравнениях приняты следующие 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, применяемом в процессе производства, % объемн.;

$\% \text{N}_2$ — содержание азота в воздухе, применяемом в процессе производства, % объемн.;

α — соотношение азота и кислорода в воздухе, $\frac{\% \text{N}_2}{\% \text{O}_2}$;

$\% \text{K}$ — содержание кислорода в выхлопных газах, % объемн.;

V — объем газа или газовой смеси (с соответствующим индексом) на 1 т HNO_3 , м³.

В соответствии с химическими реакциями и принятыми обозначениями ряд газовых объемов (в м³) можно выразить в общем виде (см. стр. 400 и сл.).

* С. Н. Каргини, Хим. пром., № 1, 19 (1945).

Расход аммиака на 1 т HNO_3 :

$$V_{\text{NH}_3} = \frac{0,27}{\eta_1 \eta_2} \cdot \frac{22,4}{17} \cdot 1000 = \frac{356}{\eta_1 \eta_2} \quad (\text{VIII, 1})$$

Расход кислорода по реакциям (1) и (2):

$$V_{\text{O}_2} = V_{\text{NH}_3} (0,5\eta_1 + 0,75) \quad (\text{VIII, 2})$$

Эквивалентное расходу кислорода количество азота воздуха:

$$V_{\text{N}_2} = V_{\text{NH}_3} \alpha (0,5\eta_1 + 0,75) \quad (\text{VIII, 3})$$

Общий объем сухой воздушно-аммиачно-кислородной смеси:

$$V_{\text{см.}} = V_{\text{NH}_3} \cdot \frac{100}{\% \text{NH}_3} \quad (\text{VIII, 4})$$

Объем основного воздуха, расходуемого на приготовление аммиачной смеси:

$$V_{\text{осн. в}} = V_{\text{NH}_3} \left(\frac{100}{\% \text{NH}_3} - 1 \right) \quad (\text{VIII, 5})$$

в том числе:

$$V_{\text{O}_2} = \frac{\% \text{O}_2}{100} V_{\text{NH}_3} \left(\frac{100}{\% \text{NH}_3} - 1 \right)$$

$$V_{\text{N}_2} = \frac{\% \text{N}_2}{100} V_{\text{NH}_3} \left(\frac{100}{\% \text{NH}_3} - 1 \right)$$

По реакции (1) и (2) образуется в конверторе:

$$V_{\text{NO}} = V_{\text{NH}_3} \eta_1$$

$$V_{\text{N}_2} = 0,5 V_{\text{NH}_3} (1 - \eta_1)$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 1,5 V_{\text{NH}_3}$$

Количество свободного кислорода после конверсии аммиака:

$$V_{\text{O}_2} = V_{\text{NH}_3} \left(\frac{100}{\% \text{NH}_3} - \frac{\% \text{O}_2}{100} - 0,5\eta_1 - 0,75 \right) \quad (\text{VIII, 7})$$

Общее количество азота в газовой смеси после конверсии аммиака:

$$V_{\text{N}_2} = V_{\text{NH}_3} \left[0,5 (1 - \eta_1) + \frac{\% \text{N}_2}{100} \left(\frac{100}{\% \text{NH}_3} - 1 \right) \right] \quad (\text{VIII, 8})$$

Общий объем сухих нитрозных газов $V_{\text{снг}}$ после катализа-
тора:

$$V_{\text{снг}} = V_{\text{NH}_3} \left(\frac{100}{\% \text{NH}_3} - 1,25 \right) \quad (\text{VIII, 9})$$

Общий объем нитрозных газов (вместе с реакционной водой) после катализатора:

$$V_{\text{снг}} = V_{\text{NH}_3} \left(\frac{100}{\% \text{NH}_3} + 0,25 \right) \quad (\text{VIII, 10})$$

Расход кислорода на окисление NO , полученной в конвер-
торе, до HNO_3 по реакции (4), с учетом окисления NO , по-
вторно выделившейся при абсорбции:

$$V_{\text{O}_2} = 0,75 V_{\text{NH}_3} \eta_1 \eta_2 = 267 = \text{const} \quad (\text{VIII, 11})$$

Эквивалентное расходу кислорода количество азота воздуха:

$$V_{\text{N}_2} = \alpha V_{\text{O}_2} = \alpha 267 \quad (\text{VIII, 12})$$

Общий расход кислорода на химические реакции при кон-
версии аммиака и абсорбции нитрозных газов с учетом выхо-
дов η_1 и η_2 :

$$V_{\text{O}_2} = V_{\text{NH}_3} (0,5\eta_1 + 0,75\eta_1\eta_2 + 0,75) = \\ = V_{\text{NH}_3} (0,5\eta_1 + 0,75) + 267 \quad (\text{VIII, 13})$$

Уравнение данного вида пригодно при допущении, что с
выхлопными газами в атмосферу отводятся окислы азота
только в форме NO . Если же принять, что окислы азота нахо-
дятся в форме NO_2 , применимо следующее уравнение:

$$V_{\text{O}_2} = V_{\text{NH}_3} (1,25\eta_1 + 0,75) \quad (\text{VIII, 13a})$$

Количество N_2 и NO в выхлопных газах без избыточного
воздуха, т. е. при условии, что введено столько кислорода,
сколько требуется для окисления аммиака до HNO_3 с учетом
выходов η_1 и η_2 :

$$V_{\text{теор. выхл.}} = V_{\text{NH}_3} [\eta_1 \eta_2 (0,75\alpha - 1) + \\ + 0,5\eta_1 (\alpha + 1) + 0,75\alpha + 0,5] \quad (\text{VIII, 14})$$

Количество сухих выхлопных газов, удаляемых в атмосферу
вместе с избыточным кислородом и эквивалентным ему коли-
чеством азота:

$$V_{\text{практ. выхл.}} = V_{\text{NH}_3} [\eta_1 \eta_2 (0,75\alpha - 1) + \\ + 0,5\eta_1 (\alpha + 1) + 0,75\alpha + 0,5] + B (1 + \alpha) \quad (\text{VIII, 15})$$

где B — количество кислорода в выхлопных газах, м^3 .

Обозначив выражение, заключенное в квадратные скобки,
буквой A , получим:

$$V_{\text{практ. выхл.}} = V_{\text{NH}_3} A + B (1 + \alpha) \quad (\text{VIII, 15a})$$

Концентрация кислорода в выхлопных газах:

$$\%K = \frac{B \cdot 100}{V_{\text{NH}_3 A} + B(1 + \alpha)} \quad (\text{VIII, 16})$$

Количество кислорода, удаляемого в атмосферу, на 1 т HNO_3 :

$$B = \frac{V_{\text{NH}_3} \cdot \%KA}{100 - \%K(1 + \alpha)} \quad (\text{VIII, 17})$$

Количество кислорода, подаваемого на абсорбцию с добавочным воздухом:

$$V_{\text{O}_2 \text{ доб.}} = V_{\text{NH}_3} \left[\frac{\%KA}{100 - \%K(1 + \alpha)} + 0,75\eta_1\eta_2 - \frac{\%O_2}{\%NH_3} + \frac{\%O_2}{100} + 0,5\eta_1 + 0,75 \right] \quad (\text{VIII, 18})$$

Выход η_2 в процессе кислой абсорбции (по аналитическим данным):

$$\eta_2 = \frac{356 \cdot 100}{356 \cdot 100} - \frac{356C}{267\alpha} + \frac{D}{D - 267\alpha} \quad (\text{VIII, 19})$$

$$C = 0,5\alpha + \frac{0,75\alpha}{\eta_1} + 0,5; \quad D = 1 - \frac{\%K}{100}(1 + \alpha).$$

Объем выхлопных газов с учетом выхода η_2 по кислой абсорбции и концентрации NO на выхлопе:

$$V_{\text{факт. выхл.}} = \frac{356 \cdot 100(1 - \eta_2)}{\%NO \cdot \eta_2} \quad (\text{VIII, 20})$$

Приведенные выше уравнения (VIII, 1) — (VIII, 20) пригодны при расчетах систем, работающих на воздухе с любым содержанием кислорода, в том числе и на воздухе, обогащенном отбросным кислородом.

При работе системы на чистом воздухе $\alpha = 3,76 = \text{const}$. В этом случае некоторые расчетные уравнения упрощаются следующим образом:

$$V_{\text{N}_2} = 3,76V_{\text{NH}_3}(0,5\eta_1 + 0,75)$$

уравнения (VIII, 5)

$$V_{\text{O}_2} = 0,21V_{\text{NH}_3} \left(\frac{100}{\%NH_3} - 1 \right)$$

$$V_{\text{N}_2} = 0,79V_{\text{NH}_3} \left(\frac{100}{\%NH_3} - 1 \right)$$

уравнение (VIII, 7)

$$V_{\text{O}_2} = V_{\text{NH}_3} \left(\frac{0,21}{\%NH_3} - 0,5\eta_1 - 0,96 \right)$$

уравнение (VIII, 12)

$$V_{\text{N}_2} = 3,76 \cdot 267 = 1004 = \text{const}$$

уравнение (VIII, 14)

$$V_{\text{теор. выхл.}} = V_{\text{NH}_3}(1,82\eta_1\eta_2 + 2,38\eta_1 + 3,32)$$

уравнение (VIII, 15)

$$V_{\text{практ. выхл.}} = V_{\text{NH}_3}(1,82\eta_1\eta_2 + 2,38\eta_1 + 3,32) + 4,76B$$

уравнение (VIII, 15a)

$$V_{\text{практ. выхл.}} = V_{\text{NH}_3}A + 4,76B$$

уравнение (VIII, 16)

$$\%K = \frac{B \cdot 100}{V_{\text{NH}_3}A + 4,76B}$$

уравнение (VIII, 17)

$$B = \frac{V_{\text{NH}_3} \cdot \%KA}{100 - 4,76 \cdot \%K}$$

уравнение (VIII, 18)

$$V_{\text{O}_2 \text{ доб.}} = V_{\text{NH}_3} \left(\frac{\%KA}{100 - 4,76 \cdot \%K} + 0,75\eta_1\eta_2 - \frac{21}{\%NH_3} + 0,5\eta_1 + 0,96 \right)$$

уравнение (VIII, 19)

$$\eta_2 = \frac{356 \cdot 100}{\%NO} - \frac{356C}{D} = \frac{356 \cdot 100}{\%NO} + \frac{649}{D}$$

$$\text{где } C = \frac{3,32}{\eta_1} + 2,38;$$

$$D = 1 - \frac{4,76 \cdot \%K}{100}.$$

5. Метод расчета колонны для концентрирования азотной кислоты

Составление материального и теплового балансов колонны.

Расчет проводим на 1 т HNO_3

Принимаем следующие условия:

Выход азотной кислоты, %	99
Концентрация кислот, %:	
разбавленной азотной кислоты	48
концентрированной азотной кислоты	98
купоросного масла	92
отработанной серной кислоты	68
Температура, °С:	
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, атм	1,5

Расход 48%-ной азотной кислоты:

$$\frac{1000}{0,48 \cdot 0,99} = 2105 \text{ кг}$$

в том числе:

$$\begin{aligned} \text{HNO}_3 & \dots 2105 \cdot 0,48 = 1010 \text{ кг} \\ \text{H}_2\text{O} & \dots 2105 \cdot 0,52 = 1095 \text{ кг} \end{aligned}$$

Если обозначить количество купоросного масла, поступающее в колонну, через x , то расход H_2SO_4 составит 0,92 x , а количество H_2O , вводимое с купоросным маслом, соответственно 0,08 x .

Выходит из концентрированной колонны: с парами азотной кислоты

$$\begin{aligned} \text{HNO}_3 & \dots \dots \dots 1010 \text{ кг} \\ \text{H}_2\text{O} & \dots \dots \dots \frac{2}{98} \cdot 1010 = 20,6 \text{ кг} \\ \text{Всего} & \dots \dots \dots 1030,6 \text{ кг} \end{aligned}$$

с отработанной серной кислотой

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{SO}_4 & \dots \dots \dots 32 \dots \dots 0,92x \text{ кг} \\ \text{H}_2\text{O} & \dots \dots \dots 0,92 \cdot \frac{32}{68} = 0,434x \text{ кг} \\ \text{Всего} & \dots \dots \dots 1,354x \text{ кг} \end{aligned}$$

Если количество воды (в кг), введенное с паром, обозначить через y , то уравнение баланса воды можно написать в следующем виде:

$$\begin{aligned} 0,08x + 1095 + y &= 20,6 + 0,434x \\ 0,354x &= 1074,4 + y \end{aligned}$$

Для составления материального баланса необходимо воспользоваться тепловым балансом, так как в уравнение входит расход пара y (в кг), который определяется из теплового баланса.

Приход тепла складывается из следующих статей:

1. Теплота разбавления серной кислоты с 92 до 68% H_2SO_4 , определяемая по формуле:

$$Q = \frac{17860 \cdot n}{n + 1,798}$$

где n — молярное отношение $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{SO}_4$.

Определим n для 92%-ной и 68%-ной серной кислоты. В 92%-ной кислоте содержится:

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{SO}_4 & \dots \dots x \cdot \frac{0,92}{98} = 0,0094x \text{ молей} \\ \text{H}_2\text{O} & \dots \dots x \cdot \frac{0,08}{18} = 0,0044x \text{ молей} \end{aligned}$$

Отсюда

$$n_1 = \frac{0,0044x}{0,0094x} = 0,47$$

В 1,354 x кг отработанной 68%-ной серной кислоте содержится:

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{SO}_4 & \dots \dots \frac{1,354x \cdot 0,68}{98} = 0,0094x \text{ молей} \\ \text{H}_2\text{O} & \dots \dots \frac{1,354x \cdot 0,32}{18} = 0,024x \text{ молей} \end{aligned}$$

Отсюда

$$n_2 = \frac{0,024x}{0,0094x} = 2,6$$

Теплота разбавления 100%-ной серной кислоты до концентрации 68% H_2SO_4

$$Q_1 = \frac{17860 \cdot 2,6}{2,6 + 1,798} = 10554 \text{ ккал/моль}$$

и до концентрации 92% H_2SO_4

$$Q_2 = \frac{17860 \cdot 0,47}{0,47 + 1,798} = 3700 \text{ ккал/моль}$$

Следовательно, теплота разбавления серной кислоты с 92 до 68% H_2SO_4 составит:

$$Q = Q_1 - Q_2 = 10\,554 - 3700 = 6854 \text{ ккал/моль}$$

На 1 т HNO_3 приход тепла по этой статье будет равен:

$$q_1 = 0,0094 \cdot 6854 = 64,4 \text{ ккал}$$

2. Физическое тепло, вносимое азотной и серной кислотами: с азотной кислотой

$$q_2 = 2105 \cdot 0,66 \cdot 20 = 27\,800 \text{ ккал}$$

где 0,66 — теплоемкость 48%-ной азотной кислоты, $\text{ккал/кг} \cdot \text{град}$.
с купоросным маслом

$$q_3 = x \cdot 0,38 \cdot 20 = 7,6x \text{ ккал}$$

где 0,38 — теплоемкость 92%-ной серной кислоты.

3. Тепло, вносимое паром. Теплоемкость перегретого пара слагается из теплоемкости насыщенного пара при 1,5 ата, равного 643,8 ккал/кг , и теплоты перегрева с 109,3 до 250° при постоянном давлении 1,5 ата, определяемой из уравнения:

$$0,475(250 - 109,3) = 66,8 \text{ ккал/кг}$$

где 0,475 — теплоемкость 1 кг пара.

Приход тепла с 1 кг пара составляет:

$$643,8 + 66,8 = 710,6 \text{ ккал}$$

или на 1 т HNO_3 :

$$q_4 = 710,6y$$

4. Приход тепла с воздухом, подсашиваемым из помещения (в случае работы колонны при разрежении). По практическим данным, на 1 т HNO_3 подсаживается 30—35 м^3 воздуха. Приход тепла с подсосанным воздухом составляет:

$$q_5 = 0,225 \cdot 20 \cdot 40 = 180 \text{ ккал}$$

где 0,225 — теплоемкость воздуха, $\text{ккал/кг} \cdot \text{град}$;
40 — количество воздуха, кг.

5. Тепло, вносимое концентрированной азотной кислотой, поступающей из конденсатора в продувочные царги колонны:

$$q_6 = 1020 \cdot 0,475 \cdot 40 = 19\,500 \text{ ккал}$$

где 0,475 — теплоемкость 98%-ной азотной кислоты, $\text{ккал/кг} \cdot \text{град}$.

Общий приход тепла составляет:

$$\Sigma q_{\text{приход}} = 64,4x + 27\,800 + 7,6x + 710,6y + 180 + 19\,500 = \\ = 72x + 710,6y + 47\,480 \text{ ккал}$$

Расход тепла слагается из следующих статей:

1. Тепло, расходуемое при концентрировании азотной кислоты с 48 до 98% HNO_3 , определяется из следующих данных: теплота разбавления азотной кислоты со 100 до 48% HNO_3 равна 6300 ккал/моль ; теплота разбавления азотной кислоты со 100 до 98% HNO_3 составляет 400 ккал/моль .

Следовательно, расход тепла на концентрирование 48%-ной азотной кислоты до концентрации 98%-ной HNO_3 составит:

$$q_1 = \frac{1010}{63} (6300 - 400) = 94\,600 \text{ ккал}$$

2. Физическое тепло, уносимое парами 98%-ной азотной кислоты при 90°.

$$q_2 = 1030,6 \cdot 0,475 \cdot 90 = 44\,000 \text{ ккал}$$

3. Расход тепла на испарение азотной кислоты:

$$q_3 = 1010 \cdot 115 = 116\,000 \text{ ккал}$$

где 115 — теплота испарения 1 кг 100%-ной азотной кислоты.

4. Расход тепла на испарение 2% воды, содержащейся в 98%-ной кислоте:

$$q_4 = 20 \cdot 540 = 10\,800 \text{ ккал}$$

5. Физическое тепло, уносимое 68%-ной серной кислотой при 165°:

$$q_5 = 1,354x \cdot 0,482 \cdot 165 = 107,8x \text{ ккал}$$

где 0,482 — теплоемкость отработавшей кислоты, $\text{ккал/кг} \cdot \text{град}$.

6. Расход тепла на нагревание подсосанного воздуха до 90°

$$q_6 = 40 \cdot 0,23(90 - 20) = 645 \text{ ккал}$$

где 0,23 — теплоемкость воздуха, $\text{ккал/кг} \cdot \text{град}$.

7. Расход тепла с 98%-ной азотной кислотой, отходящей из колонны:

$$q_7 = 1020 \cdot 0,475 \cdot 85 = 41\,250 \text{ ккал}$$

где 0,475 — теплоемкость 98%-ной HNO_3 , $\text{ккал/кг} \cdot \text{град}$;

85 — температура кислоты на входе в водяной холодильник, °С.

Полный расход тепла в колонне составляет:

$$\Sigma q_{\text{расход}} = 94\,600 + 44\,000 + 116\,000 + 10\,800 + 107,8x + 645 + 41\,250 = 307\,295 + 107,8x$$

Учитывая потери тепла, округляем расход тепла: $340\,000 + 107,8x$ ккал. Тогда

$$\Sigma q_{\text{расход}} = 340\,000 + 107,8x = 72x + 710,6y + 47\,480$$

$$292\,520 + 35,8x = 710,6y \Rightarrow 0$$

Решая это уравнение совместно с приведенным выше уравнением баланса воды

$$0,354x = 1074,4 + y$$

находим

$$x = 4900 \text{ кг}$$

$$y = 655 \text{ кг}$$

По найденным значениям x и y составляем материальный баланс.

Материальный баланс

Приход		кг
С 48%-ной азотной кислотой	HNO ₃	1010
	H ₂ O	1095
С 92%-ным купоросным маслом	H ₂ SO ₄	4510
	H ₂ O	390
С водяным паром	H ₂ O	655
Всего		7660
Расход		кг
С 98%-ной азотной кислотой	HNO ₃	1000
	H ₂ O	20
С отработанной серной кислотой	H ₂ SO ₄	4510
	H ₂ O	2120
Потери и отходы разбавленной азотной кислоты	HNO ₃	10
Всего		7660

Тепловой баланс

Приход		ккал
При разбавлении серной кислоты		316 000
С разбавленной азотной кислотой		27 800
С купоросным маслом		37 200
С водяным паром		465 000
С подсосанным воздухом		180
С концентрированной азотной кислотой, стекающей из конденсатора		19 500
Всего		865 680

Расход		ккал
На укрепление разбавленной азотной кислоты		94 600
На нагревание разбавленной азотной кислоты до 90°		44 000
На испарение 100%-ной азотной кислоты		116 000
На испарение воды		10 800
На нагревание отработанной серной кислоты		528 000
На нагревание подсосанного воздуха		645
С отходящей 98%-ной азотной кислотой		41 250
Потери тепла		30 385
Всего		865 680

Составление материального и теплового балансов колонны при частичном испарении разбавленной азотной кислоты. Если в колонну вводить половину разбавленной азотной кислоты в виде паров HNO₃ и H₂O, а вторую половину — в виде холодной жидкости, тепловой и материальный балансы колонны несколько изменятся. 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:

$$27\,800 : 2 = 13\,900 \text{ ккал}$$

и количество тепла, вносимого испарившейся разбавленной азотной кислотой

$$465\,000 \cdot 0,45 = 209\,250 \text{ ккал}$$

В этом случае приход тепла складывается из следующих величин:

	ккал
Тепло разбавления купоросного масла	64,4x
Тепло, приносимое холодной разбавленной азотной кислотой	13 900

	ккал
Тепло, приносимое с купоросным маслом	7,6x
Тепло, поступающее с острыми паром	710,6y
Тепло, приносимое кислотой из испарителя	209 000
Тепло, поступающее с подсосанным воздухом	180
Тепло, приносимое концентрированной азотной кислотой после конденсатора	19 500

Общее количество поступающего тепла составит:

$$\Sigma q_{\text{приход}} = 72x + 710,6y + 242580$$

Суммарный расход тепла, по аналогии с предыдущим расчетом, будет равен:

$$\Sigma q_{\text{расход}} = 340000 + 107,8x$$

Приравнивая приход тепла его расходу, получим:

$$72x + 710,6y + 242580 = 340000 + 107,8x$$

Решая это уравнение совместно с уравнением баланса воды

$$0,354x = 1074,4 + y$$

находим:

$$x = 3980 \text{ кг} \quad y = 335 \text{ кг}$$

Материальный баланс

Приход	кг
С разбавленной азотной кислотой	HNO ₃ 1010
	H ₂ O 1095
С 92%-ным купоросным маслом	H ₂ SO ₄ 3660
	H ₂ O 320
С водяным паром	H ₂ O 335
Всего	6420

Расход	кг
С концентрированной азотной кислотой	HNO ₃ 1000
	H ₂ O 20
С обработанной серной кислотой	H ₂ SO ₄ 3660
	H ₂ O 1730
Потери и отходы разбавленной азотной кислоты	HNO ₃ 10
Всего	6420

Тепловой баланс

Приход	ккал
При разбавлении серной кислоты	257 000
С разбавленной азотной кислотой	13 900
С купоросным маслом	30 300
С подогретой азотной кислотой	209 000
С острыми паром	238 000
С подсосанным воздухом	180
С концентрированной азотной кислотой из конденсатора	19 500
Всего	767 880

Расход	ккал
На концентрирование разбавленной азотной кислоты	94 600
На нагревание разбавленной азотной кислоты до 90°	44 000
На испарение воды	10 800
На испарение азотной кислоты	116 000
С обработанной серной кислотой	430 000
На нагревание подсосанного воздуха	645
С отходящей концентрированной азотной кислотой	41 250
Потери	30 585
Всего	767 880

Теоретические расходные коэффициенты на 1 т концентрированной азотной кислоты. Ниже приведены расходные коэффициенты при работе концентрационной колонны без предварительного подогрева и с предварительным подогревом разбавленной азотной кислоты:

	Без подогрева	С подогревом
Разбавленная азотная кислота (в пересчете на HNO ₃), т	1,01	1,01
Купоросное масло 92%-ное, т	4,9	3,98
Водяной пар, т	0,655	0,335

Из сопоставления расходных коэффициентов ясно, что режим работы колонны с подогревом азотной кислоты более экономичен, так как при этом расход купоросного масла снижается с 4,9 до 3,98 т и расход греющего пара уменьшается с 0,655 до 0,335 т (без учета расхода пара на подогрев азотной кислоты).

6. Метод расчета установки для непосредственного получения концентрированной азотной кислоты

Составление материального баланса установки. Расчеты процессов окисления аммиака и отделения избыточной реакционной воды были рассмотрены ранее, поэтому в данном разделе

приводится только методика расчета процессов, которые принципиально отличаются по назначению 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 различен и зависит от режима работы кон тактного узла. Для составления расчета обязательно должно быть известно отношение содержания азота в виде окислов к содержанию водяных паров в газах. Отношение $(\text{NO} + \text{NO}_2) : \text{H}_2\text{O}$ в газах должно быть таким, чтобы было возможно получение азотной кислоты, содержащей не менее 98% HNO_3 (в соответствии с ГОСТ 701—58).

Исходя из этого условия, для нитрозного газа, выходящего из первого холодильника, можно принять следующий состав:

	кг	м ³	% объема.
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

Из первого холодильника газы выходят почти неокисленными и по пути к газодувкам разогриваются в трубопроводе вследствие бурного протекания реакции окисления NO в NO₂. Поэтому газы пропускают через второй холодильник, где они находятся около 3 сек.

Второй холодильник. Подсчитываем степень окисления NO и изменение состава газа (для времени 3 сек. и средней температуры 60°) по уравнению, которое применимо в случае работы при недостатке кислорода:

$$k\tau = \frac{2,3}{(a-b)^2} \left(\lg \frac{1 - \frac{b}{a} \alpha}{1 - \alpha} - \frac{a-b}{2,3a} \cdot \frac{\alpha}{b - \alpha} \right)$$

где k —константа скорости реакции (равна 29,2);

τ —время, сек;

$2a$ —концентрация NO, доли единицы;

b —концентрация O₂, доли единицы;

α —степень использования O₂.

Подставляя в это уравнение соответствующие величины и решая его относительно α , находим $\alpha=0,172$. Очевидно, степень окисления NO в NO₂ будет определяться уравнением

$$x = a \frac{b}{a} = 0,172 \cdot \frac{0,0376}{0,5 \cdot 0,0997} = 0,13$$

т. е. составит 13%.

Состав газа после окисления:

	кг	м ³	% объема.
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

По практическим данным принимаем концентрацию азотной кислоты на выходе из холодильника равной 25% HNO_3 при 40° и определяем количество образовавшейся HNO_3 , исходя из величин давления водяных паров над данной кислотой. По таблицам находим:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 44 \text{ мм рт. ст., или } 0,0579 \text{ атм}$$

Объем сухих газов на выходе из аппарата (без учета изменения объема газа за счет присутствия водяных паров) примерно равен:

$$2893,9 - 203 = 2690,9 \text{ м}^3$$

Тогда количество водяных паров, уходящих из холодильника, составит:

$$2690,9 \cdot \frac{0,0579}{1 - 0,0579} = 165,4 \text{ м}^3, \text{ или } 133 \text{ кг}$$

Количество конденсирующейся воды будет равно:

$$203 - 165,4 = 37,6 \text{ м}^3, \text{ или } 30,0 \text{ кг}$$

Количество образующейся в холодильнике HNO_3 обозначим через x_1 и найдем из уравнения:

$$\frac{100x_1}{x_1 + (30 - 0,143x_1)} = 25$$

где 0,143—доля воды, расходуемой на образование HNO_3 $\left(\frac{18}{2 \cdot 63} \right)$.

Решая уравнение относительно x_1 , находим $x_1=9,60$ кг. Следовательно, на образование HNO_3 расходуется воды:

$$9,60 \cdot 0,143 = 1,37 \text{ кг}$$

На разбавление 100%-ной азотной кислоты до концентрации HNO_3 25% расходуется воды:

$$30,0 - 1,37 = 28,63 \text{ кг}$$

На образование HNO_3 расходуется двуокиси азота:

$$9,60 \cdot \frac{46}{63} = 10,50 \text{ кг, или } 5,10 \text{ м}^3$$

При этом выделяется следующее количество окиси азота:

$$\frac{5,10}{3} = 1,7 \text{ м}^3, \text{ или } 2,27 \text{ кг}$$

Концентрация азотной кислоты, вытекающей из холодильника, равна:

$$\frac{9,60 + 28,63}{9,60 + 28,63} = 25\% \text{ HNO}_3$$

Состав газа на выходе из второго газового холодильника:

	кг	л ³	% объемн.
NO	340,97	254,4	8,94
NO ₂	215,70	105,2	3,69
O ₂	129,80	90,9	3,19
H ₂ O	133,00	165,4	5,80
N ₂	2797,0	2237,6	78,38
Всего	3616,47	2853,5	100,00

Состав кислоты, вытекающей из холодильника: HNO₃ 9,60 кг и H₂O 28,63 кг, всего 38,23 кг.

Первая окислительная башня. По практическим данным принимаем для расчета следующие условия работы окислительных башен:

Средняя температура процесса, °С	40
Давление, мм вод. ст.	1300
Концентрация кислоты, %	
в первой башне	55
во второй башне	58—59

В окислительные башни подсысывается добавочное количество воздуха с таким расчетом, чтобы содержание кислорода в газах составляло в среднем примерно 5,5% объема. С учетом подсоса добавочного воздуха состав газа на входе в первую окислительную башню будет следующий:

	кг	л ³	% объемн.
NO	340,97	254,4	6,95
NO ₂	215,70	105,2	2,87
O ₂	372,80	260,9	7,12
H ₂ O	133,00	165,4	4,52
N ₂	3595,00	2877,6	78,54
Всего	4657,47	3663,5	100,0

Практически объем окислительных башен выбирают, исходя из расчета, что время пребывания газов в каждой башне составляет примерно 110—120 сек. Принимаем время пребывания газов в башне равным 115 сек. Объем газов, проходящих через окислительную башню (на 1 т HNO₃), в данных условиях (40°, 1,13 атм) равен:

$$3663,5 \cdot \frac{273 + 40}{273} \cdot \frac{1}{1,13} \cdot \frac{1}{3600} = 1,03 \text{ м}^3/\text{сек}$$

Для определения степени окисления NO в первой башне применим обычное уравнение:

$$k_1 P^2 \tau = \frac{1}{(b-a)^2} \left[\frac{\alpha(b-a)}{a(1-\alpha)} + 2,3 \lg \frac{1-\alpha}{\alpha} \right] \frac{1-\alpha}{1-\frac{\alpha}{b}}$$

6. МЕТОД РАСЧЕТА УСТАНОВКИ ДЛЯ ПОЛУЧ. КОНЦ. АЗОТ. КИСЛОТЫ 415

Для выбранных условий величины, входящие в это уравнение, будут иметь следующие значения:

Начальная концентрация окиси азота $2a$	0,0695
Начальная концентрация кислорода b	0,0712
Константа скорости реакции при 40° k	38,2
Давление в башнях P , атм	1,13
Время пребывания газа в одной башне τ , сек.	115

Подставляя приведенные значения в уравнение, находим степень окисления окиси азота $\alpha = 0,885$.

Состав газа после окисления в первой башне:

	кг	л ³	% объемн.
NO	38,97	29,8	0,84 (0,0092 атм)
NO ₂	679,70	331,0	9,30 (0,1050 атм)
O ₂	210,80	147,5	4,15
H ₂ O	133,00	165,4	4,65
N ₂	3595,00	2877,6	81,06
Всего	4657,47	3551,3	100,0

Для расчета материального баланса процесса поглощения окислов азота водой воспользуемся уравнением равновесия (III, 5)

$$3K_1 P \text{NO}_2 + \frac{2}{K} P^2 \text{NO}_2 + P \text{NO}_2 = 3a + b + 2c$$

и зададимся равновесной концентрацией азотной кислоты в первой башне. Степень полимеризации NO₂ в N₂O₄ для данных условий незначительна, поэтому подсчитаем величины, входящие в правую часть уравнения (относящиеся к входящему газу) без учета полимеризации NO₂:

$$3a \dots \dots \dots 3 \cdot 0,0092 = 0,0275$$

$$b + 2c \dots \dots \dots 0,1050$$

$$\text{Всего} \dots \dots \dots 0,1325$$

Выбираем после ориентировочных подсчетов концентрацию азотной кислоты 55% HNO₃. Для этой кислоты при 40° значение K_1 находим по уравнению Чернобаева*:

$$\lg K_1 = 7,781 - 0,1114n$$

где n — содержание HNO₃ (в данном случае 55%).

Подставляя значение n в уравнение, находим:

$$\lg K_1 = 7,781 - 0,1114 \cdot 55 = 1,641$$

$$K_1 = 44$$

Значение константы K находим по табл. 25 (стр. 123), $K = 0,4345$.

Подставив найденные значения констант в уравнение равновесия процесса поглощения окислов азота, получим:

$$3 \cdot 44 P \text{NO}_2 + \frac{2}{0,4345} P^2 \text{NO}_2 + P \text{NO}_2 = 0,1325$$

$$P \text{NO}_2 = 0,069 \text{ атм}$$

* ЖХП, 15, № 12, 27 (1938).

Тогда

$$P_{\text{H}_2\text{O}_4} = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{K} = \frac{0,069 \cdot 0,069}{0,4345} = 0,0110 \text{ атм}$$

Степень поглощения двуокиси азота β будет равна:

$$\beta = \frac{b + 2c - (P_{\text{NO}_2} + 2P_{\text{H}_2\text{O}_4})}{b + 2c} = \frac{0,105 - 0,091}{0,105} = 0,133$$

Следовательно, в первой башне образуется HNO_3

$$331 \cdot 0,133 \cdot \frac{63}{22,4} \cdot \frac{2}{3} = 82,5 \text{ кг}$$

поглощается двуокиси азота:

$$331 \cdot 0,133 = 44 \text{ м}^3, \text{ или } 90,5 \text{ кг}$$

выделяется окиси азота:

$$44 : 3 = 14,7 \text{ м}^3, \text{ или } 19,8 \text{ кг}$$

объем газа уменьшается на величину:

$$44 - 14,7 = 29,3 \text{ м}^3$$

Объем сухого газа, выходящего из башни (за вычетом водяных паров) составляет:

$$3551,3 - 165,4 - 29,3 = 3356,6 \text{ м}^3$$

Давление паров H_2O и HNO_3 над 55%-ной азотной кислотой при 40°:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 21,3 \text{ мм рт. ст.} \quad P_{\text{HNO}_3} = 1,82 \text{ мм рт. ст.}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{HNO}_3} = 21,3 + 1,82 = 23,12 \text{ мм рт. ст., или } 0,0304 \text{ атм}$$

Из первой башни уносится газами следующее количество паров H_2O и HNO_3 :

$$3356,6 \cdot \frac{0,0304}{1,13 - 0,0304} = 92,8 \text{ м}^3$$

в том числе водяных паров

$$92,8 \cdot \frac{21,3}{23,12} = 85,4 \text{ м}^3, \text{ или } 68,7 \text{ кг}$$

паров азотной кислоты

$$92,8 - 85,4 = 7,4 \text{ м}^3, \text{ или } 20,5 \text{ кг}$$

Количество воды, конденсирующейся в первой башне, составляет:

$$165,4 - 85,4 = 80,0 \text{ м}^3, \text{ или } 64,3 \text{ кг}$$

На образование 82,5 кг 100%-ной HNO_3 расходуется воды:

$$82,5 \cdot \frac{18}{2,65} = 11,8 \text{ кг}$$

Остается воды на разбавление кислоты:

$$64,3 - 11,8 = 52,5 \text{ кг}$$

Концентрация кислоты в первой башне будет равна:

$$\frac{82,5 - 20,5}{82,5 - 20,5 + 52,5} \cdot 100 = 54,5\% \text{ HNO}_3$$

Эта величина очень хорошо совпадает с заданной концентрацией азотной кислоты в первой башне.

Состав газа на выходе из первой башни:

	кг	м ³	% объемн.
NO	58,77	43,8	1,27
NO ₂	589,20	287,0	8,80
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	100,00

Состав азотной кислоты на выходе из первой башни: 62,0 кг HNO_3 и 52,5 кг H_2O , всего 114,5 кг.

Проверим парциальные давления H_2O и HNO_3 по составу газа:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2,46 \cdot 1,13 \cdot 760}{100} = 21 \text{ мм рт. ст.}$$

$$P_{\text{HNO}_3} = \frac{0,21 \cdot 1,13 \cdot 760}{100} = 1,80 \text{ мм рт. ст.}$$

Вторая окислительная башня. Баланс башни составляем таким же методом, что и для первой башни.

По составу газа на входе во вторую башню находим:

2a	0,0127
b	0,0425
k	38,2 (для 40°)
P, атм	1,13
t, сек	115

Подставляя эти величины в уравнение окисления NO, определяем степень окисления $\alpha = 0,59$

Состав газа после окисления:

	кг	м ³	% объемн.
NO	24,07	17,9	0,52 (0,0059 атм)
NO ₂	642,40	311,0	9,07 (0,1025 атм)
O ₂	192,30	135,0	3,94
H ₂ O	68,70	85,4	2,48
HNO ₃	20,50	7,4	0,22
N ₂	3595,00	2877,6	83,77
Всего	4542,97	3434,3	100,00

Подсчитываем по уравнению равновесия содержание NO_2 на выходе из башни. Величины, входящие в правую часть уравнения:

$$\begin{aligned} 3a &= 3 \cdot 0,0059 = 0,0177 \\ a+2c &= 0,1025 \\ \text{Всего} &= 0,1202 \end{aligned}$$

Задаем концентрацией кислоты во второй башне—58,5% HNO_3 . Определим значение K_1 для такой кислоты:

$$\begin{aligned} \lg K_1 &= 7,781 - 0,1114 \cdot 58,5 = 1,261 \\ K_1 &= 18,3; \quad K = 0,4345 \end{aligned}$$

Подставляя эти новые значения в уравнение равновесия, получаем:

$$3 \cdot 18,3 p_{\text{NO}_2}^3 + \frac{2}{0,4345} p_{\text{NO}_2}^2 + p_{\text{NO}_2} = 0,1202$$

$$p_{\text{NO}_2} = 0,0735$$

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{0,0735 \cdot 0,0735}{0,4345} = 0,0124$$

Степень поглощения равна:

$$\beta = \frac{0,1025 - (0,0735 + 0,0124 \cdot 2)}{0,1025} = 0,041$$

Следовательно, во второй башне образуется HNO_3 :

$$311 \cdot 0,041 \frac{63}{22,4} \cdot \frac{2}{3} = 23,9 \text{ кг}$$

поглощается двуокиси азота:

$$311 \cdot 0,041 = 12,75 \text{ м}^3, \text{ или } 26,2 \text{ кг}$$

выделяется окиси азота:

$$12,75 : 3 = 4,25 \text{ м}^3, \text{ или } 5,71 \text{ кг}$$

объем газа уменьшается на величину:

$$12,75 - 4,25 = 8,50 \text{ м}^3$$

объем сухих газов (за вычетом паров H_2O и HNO_3) составляет:

$$3434,3 - 85,4 - 7,4 - 8,5 = 3333 \text{ м}^3$$

Давление паров H_2O и HNO_3 над 58,5%-ной азотной кислотой при 40° :

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 19,4 \text{ мм рт. ст.} \quad p_{\text{HNO}_3} = 2,6 \text{ мм рт. ст.}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{HNO}_3} = 19,4 + 2,6 = 22 \text{ мм рт. ст.}, \text{ или } 0,029 \text{ атм}$$

Из второй башни уносится с газами следующее количество паров H_2O и HNO_3 :

$$3333 \cdot \frac{0,029}{1,13 - 0,029} = 87,2 \text{ м}^3$$

в том числе водяных паров

$$19,4 \frac{87,2}{22} = 76,8 \text{ м}^3, \text{ или } 61,8 \text{ кг}$$

паров азотной кислоты

$$87,2 - 76,8 = 10,4 \text{ м}^3, \text{ или } 29,2 \text{ кг}$$

Количество воды, конденсирующейся во второй башне, составляет:

$$85,4 - 76,8 = 8,6 \text{ м}^3, \text{ или } 6,91 \text{ кг}$$

На образовании 23,9 кг 100%-ной HNO_3 расходуется воды:

$$23,9 \cdot \frac{18}{2,63} = 3,42 \text{ кг}$$

Остается воды на разбавление кислоты:

$$6,91 - 3,42 = 3,49 \text{ кг}$$

Из первой башни во вторую поступает с кислотой 62,0 кг HNO_3 и 52,5 кг H_2O . Концентрация азотной кислоты во второй башне будет равна:

$$\frac{62,0 + 20,5 + 23,9 - 29,2 + 52,5 + 3,49}{100} \cdot 100 = 58\% \text{ HNO}_3$$

Состав газа на выходе из второй окислительной башни:

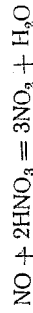
	кг	м ³	% объемн.
NO	29,78	22,2	0,65
NO_2	616,20	300,0	8,77
O_2	192,30	135,0	3,96
H_2O	61,80	76,8	2,24
HNO_3	29,20	10,4	0,30
N_2	3595,00	2877,6	84,08
Всего	4524,28	3422,0	100,0

Степень окисленности газов составит:

$$\frac{300}{300 + 22,2} \cdot 100 = 93\%$$

Отводится из второй башни 133,19 кг кислоты, в том числе 77,2 кг HNO_3 и 55,99 кг H_2O .

Доокисление. В доокислитель входит газ указанного выше состава, содержащий 0,65%, или 29,78 кг NO . Это количество NO окисляется 98%-ной азотной кислотой по реакции



Принимаем для расчета:

Начальная концентрация азотной кислоты, % 98

Концентрация кислоты, вытекающей из доокислителя, % 75

Температура газов на входе в аппарат, $^\circ\text{C}$ 25

Находим расход HNO_3 на окисление 29,78 кг NO :

$$29,78 \cdot \frac{63,2}{80} = 125 \text{ кг}$$

Расход 98%-ной азотной кислоты составляет:

$$\frac{125}{0,98} = 127,5 \text{ кг}$$

В ней содержится: $127,5 - 125 = 2,5$ кг H_2O .

В результате реакции выделится следующее количество воды:

$$125 \cdot \frac{2 \cdot 63}{18} = 17,85 \text{ кг}$$

и образуется NO_2 в количестве:

$$125 \cdot \frac{3 \cdot 46}{2 \cdot 63} = 137 \text{ кг, или } 66,7 \text{ м}^3$$

Общее количество NO_2 в газовой фазе составит:

$$616,2 + 137 = 753,2 \text{ кг, или } 366,7 \text{ м}^3$$

Степень полимеризации NO_2 в N_2O_4 на выходе из доокислителя определяется по уравнению:

$$K = \frac{4aP(1-a)^2}{(1-aa)a}$$

где $P = 1,125$ атм;

$K = 0,158$;

$2a$ — концентрация NO_2 , объемн. доли единицы.

$$\frac{366,7}{2a} = \frac{3422}{0,107} = 0,107$$

Подставляя эти значения в уравнение и решая его относительно a , находим: $a = 0,463$.

Тогда на выходе из доокислителя будет следующий состав окислов азота

$$\begin{aligned} \text{NO}_2 \cdot 2a(1-a) &= 0,107(1-0,463) = 0,0575 \\ \text{N}_2\text{O}_4 \cdot \dots \cdot aa &= 0,0535 \cdot 0,463 = 0,0248 \\ \text{Всего} \dots \dots \dots & 0,0823 \end{aligned}$$

Соотношение объемов NO_2 и N_2O_4 с учетом степени полимеризации:

$$\begin{aligned} \text{NO}_2 \dots \dots \dots & 0,0575, \text{ или } 54\% \\ \text{N}_2\text{O}_4 \dots \dots \dots & 0,0496, \text{ или } 46\% \\ \text{Всего} \dots \dots \dots & 0,1071, \text{ или } 100\% \end{aligned}$$

Количество этих газов составляет:

$$\begin{aligned} \text{NO}_2 \dots \dots \dots & 366,7 \cdot 0,54 = 198,0 \text{ м}^3, \text{ или } 407,0 \text{ кг} \\ \text{N}_2\text{O}_4 \dots \dots \dots & 366,7 \cdot 0,46 \cdot 0,5 = 84,2 \text{ м}^3, \text{ или } 346,2 \text{ кг} \\ \text{Всего} \dots \dots \dots & 282,2 \text{ м}^3, \text{ или } 753,2 \text{ кг} \end{aligned}$$

(здесь 0,5 — коэффициент сокращения объема при полимеризации NO_2).

Принимаем, что в верхней части доокислителя в момент выхода газа из зоны окисления кислотой концентрация последней составляет около 90% HNO_3 . Подсчитаем для этих условий состав газов, выходящих из доокислителя, с учетом присутствия в них паров HNO_3 и H_2O .

При 25° парциальные давления паров HNO_3 и H_2O над 90%-ной азотной кислотой будут равны:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,8 \text{ мм рт. ст., или } 0,00105 \text{ атм}$$

$$P_{\text{HNO}_3} = 29 \text{ мм рт. ст., или } 0,0382 \text{ атм}$$

Обозначим через x количество паров H_2O , уносимых газом, через y — количество уносимых газом паров HNO_3 .

Объем газовой смеси без паров H_2O и HNO_3 , но с учетом полимеризации NO_2 в N_2O_4 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 H_2O и HNO_3 , можем написать следующие уравнения:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,00105 = \frac{x}{3294,8 + x + y}$$

$$P_{\text{HNO}_3} = 0,0382 = \frac{y}{3294,8 + x + y}$$

Решая их совместно, находим:

$$x = 3,42 \text{ м}^3, \text{ или } 2,75 \text{ кг } \text{H}_2\text{O}$$

$$y = 131 \text{ м}^3, \text{ или } 368 \text{ кг } \text{HNO}_3$$

Следовательно, расход HNO_3 , уносимой газами из доокислителя, равен:

$$368 - 29,2 = 338,8 \text{ кг}$$

(здесь 29,2 — количество паров HNO_3 , поступивших с газами в доокислитель).

С 98%-ной азотной кислотой уходит 6,97 кг H_2O . Таким образом, расход 98%-ной азотной кислоты равен 345,77 кг.

Найдем количество жидкой HNO_3 , выходящей из доокислителя в виде 75%-ного раствора. Общее количество воды в доокислителе составляет:

$$61,8 + 2,5 + 17,85 - 2,75 + 6,97 = 86,37 \text{ кг}$$

Обозначив через x количество HNO_3 , вытекающей из доокислителя, можем написать следующее уравнение:

$$\frac{x}{86,37 + \frac{2x}{98}} = 0,75$$

$$x = 272 \text{ кг } \text{HNO}_3$$

Дополнительный расход 98%-ной азотной кислоты, вытекающей из доокислителя в виде 75%-ного раствора, составляет:

$$272 \cdot 0,98 = 277,5 \text{ кг}$$

в том числе H_2O :

$$277,5 - 272 = 5,5 \text{ кг}$$

Общий расход азотной кислоты в доокислителе составляет:

$$\text{HNO}_3 \dots \dots 125 + 338,8 + 272 = 735,8 \text{ кг}$$

$$\text{H}_2\text{O} \dots \dots 2,5 + 6,97 + 5,5 = 14,97 \text{ кг}$$

$$\text{Всего} \dots \dots \dots 750,77 \text{ кг}$$

Состав газа на выходе из доокислителя:

	кг	м ³	% объема.
NO_2	407,00	198,00	5,78
N_2O_4	346,20	84,20	2,65
HNO_3	368,00	131,00	3,82
H_2O	2,75	8,42	0,01
O_2	192,30	135,00	3,94
N_2	3595,00	2877,60	83,80
Всего	4911,25	3429,22	100,00

Теоретически из доокислителя уходит в виде жидкой фазы:

$$\text{HNO}_3 \dots \dots \dots 272,0 \text{ кг}$$

$$\text{H}_2\text{O} \dots \dots \dots 86,3 + 5,5 = 91,8 \text{ кг}$$

$$\text{Всего} \dots \dots \dots 363,8 \text{ кг}$$

Практические данные учитываются при расчете газового рассольного холодильника (см. ниже).

Газовый рассольный холодильник. Перед промывкой газов концентрированной азотной кислотой их охлаждают до -10° . При этом водяные пары и пары азотной кислоты конденсируются; кроме того, изменяется состав газов вследствие полимеризации NO_2 в N_2O_4 . Для упрощения расчета можно принять степень полимеризации при -10° равной 100%, что близко к фактической. По практическим данным концентрация азотной кислоты, образующейся в холодильнике, равна 90—95% HNO_3 . Парциальное давление паров HNO_3 над таковой кислотой при -10° равно:

$$p_{\text{HNO}_3} = 4,2 \text{ мм рт. ст.}, \text{ или } 0,00550 \text{ атм}$$

Объем N_2O_4 при 100%-ной полимеризации составит:

$$198 \cdot 0,5 + 84,2 = 183,2 \text{ м}^3$$

Объем газов за вычетом содержания паров H_2O и HNO_3 :

$$135 + 2877,6 + 183,2 = 3195,8 \text{ м}^3$$

Количество паров HNO_3 , уносимых газам:

$$3195,8 \cdot \frac{0,00550}{1 - 0,00550} = 18,0 \text{ м}^3, \text{ или } 50,6 \text{ кг}$$

В холодильнике выделится следующее количество HNO_3 и H_2O :

$$\text{HNO}_3 \dots \dots 368 - 50,6 = 317,4 \text{ кг}$$

$$\text{H}_2\text{O} \dots \dots \dots 2,75 \text{ кг}$$

$$\text{Всего} \dots \dots \dots 320,15 \text{ кг}$$

Теоретическая концентрация азотной кислоты, вытекающей из холодильника, составляет:

$$\frac{317,4}{320,15} \cdot 100 = 99\% \text{ HNO}_3$$

Однако вследствие уноса из доокислителя брызг кислоты концентрация ее снижается до 90—95% HNO_3 . Обозначим через x количество HNO_3 , захваченное газам из доокислителя. Примем, что вследствие уноса HNO_3 уменьшается количество 75%-ной азотной кислоты. Тогда количество воды, уходящей с брызгами кислоты, составит $x \cdot \frac{25}{75} = \frac{x}{3}$.

Составляем уравнение:

$$\frac{317,4 + x}{317,4 + x + \frac{x}{3}} = 0,95$$

$$317,4 + x + \frac{x}{3} = 2,75$$

$$x = 51,5 \text{ кг HNO}_3$$

Следовательно, количество кислоты, содержащейся в газе на выходе из доокислителя (с учетом брызг жидкости), составит: $368 + 51,5 = 419,5 \text{ кг}$. Найденному выше количеству HNO_3 (51,5 кг) соответствует $51,5 : 3 = 17,2 \text{ кг H}_2\text{O}$.

Таким образом, всего уходит из доокислителя в виде жидкой фазы:

$$\text{HNO}_3 \dots \dots 272,0 - 51,5 = 220,5 \text{ кг}$$

$$\text{H}_2\text{O} \dots \dots 91,8 - 17,2 = 74,6 \text{ кг}$$

$$\text{Всего} \dots \dots \dots 295,1 \text{ кг}$$

Из газового холодильника уходит:

$$\text{HNO}_3 \dots \dots 317,4 + 51,5 = 368,90 \text{ кг}$$

$$\text{H}_2\text{O} \dots \dots 2,75 + 17,2 = 19,95 \text{ кг}$$

$$\text{Всего} \dots \dots \dots 388,85 \text{ кг}$$

Вместе с кислотой, уходящей из холодильника, захватываются в виде раствора окислы азота (N_2O_4) в количестве до 10%:

$$388,85 \cdot 0,1 \approx 39 \text{ кг}$$

Состав газа, выходящего из холодильника:

	кг	м ³	% объема.
N_2O_4	714,2	174,0	5,43 (0,0597 атм)
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 ₂ O	19,95	4,7%
N ₂ O ₄	39,00	9,3
Всего	427,85	100

Поглотительная башня. Окисленные и охлажденные нитрозные газы поступают в башню для поглощения NO₂ 98%-ной азотной кислотой.
Условия работы поглотительной башни:

Число ступеней поглощения	3
Температура азотной кислоты, поступающей в верхнюю ступень, °С	-10
Среднее давление газа, атм	1,1

Насадка поглотительной башни—кольца Рашига размером 50×50 мм (25%) и 25×25 мм (75%).
Концентрация N₂O₄ в азотной кислоте распределяется по ступеням поглощения следующим образом:

Ступени	%
Верхняя	5
Средняя	15
Нижняя	25

Объем инертных газов (O₂+N₂) на выходе из поглотительной башни:

$$135 + 2877,6 = 3012,6 \text{ м}^3$$

Объем этих газов, приведенный к рабочим условиям, составит:

$$3012,6 \cdot \frac{273 - 10}{273} \cdot 1,1 = 2640 \text{ м}^3$$

Из нитрозных газов, проходящих последний промывной слой насадкой, орошаемый свежей азотной кислотой, кислота поглощает остатки NO₂. Таким образом, можно допустить, что газы покидают не чистую 98%-ную азотную кислоту, а кислоту, содержащую некоторое количество NO₂ в растворе. Содержание NO₂ в кислоте, выходящей из последнего промывного слоя насадкой, может колебаться в пределах 0,5—1,5%.

Для расчета примем содержание NO₂ в кислоте равным 1%. Сумма парциальных давлений паров NO₂+N₂O₄+HNO₃ при -10° над раствором этой кислоты равна примерно 7 мм рт. ст. (с экстраполяцией для 98%-ной концентрации HNO₃). При малом содержании NO₂ в растворе для расчета можно принять без большой погрешности, что разность между общим давлением компонентов газовой фазы и парциальным давлением паров HNO₃ (6 мм) приходится на долю газобразных окислов азота. Следовательно, давление NO₂ равно:

$$7 - 6 = 1 \text{ мм рт. ст.}$$

Пренебрегая степенью полимеризации NO₂ в N₂O₄ при малой концентрации их и обозначив общий объем газовой смеси на выходе из поглотительной башни через x , можно написать следующее уравнение:

$$2640 + \frac{6}{760} x + \frac{1}{760} x = x$$

$$x = 2663 \text{ м}^3$$

6. МЕТОД РАСЧЕТА УСТАНОВКИ ДЛЯ ПОЛУЧ. КОНЦ. АЗОТ. КИСЛОТЫ 425

Тогда в отходящем газе будет содержаться следующее количество NO₂:

$$2663 \cdot \frac{1}{760} = 3,5 \text{ м}^3, \text{ или } 7,2 \text{ кг}$$

Соответственно количество HNO₃ в отходящем газе составит:

$$2663 \cdot \frac{6}{760} = 21,0 \text{ м}^3, \text{ или } 59,0 \text{ кг}$$

Состав газа на выходе из поглотительной башни:

	кг	м ³	% объемн.
NO ₂	7,2	3,5	0,115 (0,00127 атм)
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 NO₂):

$$714,2 - 7,2 = 707 \text{ кг}$$

При содержании 25% окислов азота в кислоте расход 98%-ной азотной кислоты составит:

$$707 \cdot \frac{75}{25} = 2120 \text{ кг}$$

Количество HNO₃, добавляемой в цикл для компенсации уноса ее паров с отходящими газами, составит:

$$59,0 - 50,6 = 8,4 \text{ кг}$$

Вместе с добавляемой HNO₃ поступает следующее количество H₂O:

$$8,4 \cdot \frac{2}{98} = 0,17 \text{ кг}$$

Всего добавляется 98%-ной азотной кислоты:

$$8,4 + 0,17 = 8,57 \text{ кг}$$

Общее количество 98%-ной азотной кислоты, подаваемой на поглощение окислов азота, составляет:

$$2120 + 8,57 = 2128,57 \text{ кг}$$

Материальный баланс поглотительной башни

Приход с газом:	кг	м ³
N ₂ O ₄	714,2	174,0
HNO ₃	50,6	18,0
O ₂	192,3	135,0
N ₂	3595,0	2877,6
Всего с газом	4552,1	3204,6
Приход с кислотой (98%-ной):	кг	
HNO ₃	2086,07	
H ₂ O	42,50	
Всего с кислотой	2128,57	

Общий приход 4552,1 + 2128,57 = 6680,67 кг

Расход с газом:	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 с газом	3853,5	3037,1

Расход с раствором окислов азота в азотной кислоте:

N ₂ O ₄	707,0
HNO ₃	2077,67
H ₂ O	42,50
Всего с раствором	2827,17

Общий расход 3853,5 + 2827,17 = 6680,67 кг

Для определения времени τ , необходимого для поглощения окислов азота кислотой на насадке, воспользуемся уравнением:

$$\tau = \frac{p}{K} \ln \frac{p_g^0 - p_i^*}{p_g^* - p_i^0}$$

где p_0 — отношение свободного объема насадки к ее поверхности, см;
 p_g^0 — парциальное давление NO₂ + N₂O₄ в начальном газе до поглощения (0,0597 ата, или в пересчете на NO₂ 0,1194 ата);
 p_g^* — парциальное давление NO₂ после поглотительной башни (0,00127 ата);
 K — коэффициент скорости поглощения, см/сек;
 p_i^0 и p_i^* — парциальные давления паров двуокиси азота над поступающим и выходящим раствором, ата.

6. МЕТОД РАСЧЕТА УСТАНОВКИ ДЛЯ ПОЛУЧ. КОНЦ. АЗОТ. КИСЛОТЫ 427

Для выбранного нами соотношения колец Рашига размером 50 × 50 мм и 25 × 25 мм величина p будет равна:

$$p = \frac{3686}{8903} = 0,414 \text{ см}$$

Коэффициент скорости поглощения окислов азота концентрированной азотной кислотой рассчитываем по уравнению:

$$\lg K = 1,655 + 0,3 \lg \omega - 1,37 \lg T + 0,0149z$$

Находим K для 98%-ной азотной кислоты ($z=98$), температуры $T=263^\circ\text{K}$ и линейной скорости газа $\omega=0,4$ м/сек.:

$$\lg K = 1,655 + 0,3 \lg 0,4 - 1,37 \lg 263 + 0,0149 \cdot 98$$

$$K = 0,48 \text{ см/сек}$$

В нижней части башни при насыщении кислоты окислами азота практически K близок нулю. Принимаем среднее значение коэффициента скорости:

$$K_{\text{ср.}} = \frac{0,48}{2} = 0,24 \text{ см/сек}$$

Парциальное давление паров NO₂ над чистой кислотой близко нулю ($p_i^0=0$), над кислотой, содержащей 25% NO₂, при данных условиях в пересчете на NO₂ величина $p_i^*=0,031$ ата. Подставляя найденные значения в уравнение расчета времени поглощения и заменяя натуральные логарифмы десятичными, получаем:

$$\tau = \frac{0,414}{0,24} \cdot 2,3 \lg \frac{0,1194 - 0,031}{0,00127} = 11,2 \text{ сек.}$$

Найденное время пребывания газа в насадке башни очень хорошо совпадает с практически данными.

Промывная башня. После кислотного поглощения газы содержат пары HNO₃ и частично окислы азота. Во избежание потерь связанного азота газы пропускают через двухступенчатую колонну. В первой ступени газы промываются кислотой, полученной в газом холодильнике, при этом улавливаются основная часть паров HNO₃ и часть NO₂. Во второй ступени газы промываются свежей водой, которую далее направляют на использование в другие цехи, либо частично вводят в цикл для компенсации потерь воды, либо нейтрализуют и выводят из системы.

Определим степень поглощения NO₂ и HNO₃ в первой ступени промывной башни при 0°.

На промывку поступает из газового холодильника:

9,60 кг HNO₃ и 28,63 кг H₂O, всего 38,23 кг

Задаемся концентрацией кислоты в первой ступени — 68% HNO₃.

Тогда парциальные давления H₂O и HNO₃ над данной кислотой при 0° будут равны:

$p_{\text{H}_2\text{O}}$ 0,75 мм рт. ст., или 0,00099 ата
 p_{HNO_3} 0,650 мм рт. ст., или 0,000855 ата

Вспользуемся для расчета уравнением равновесия:

$$3K_1 p_{\text{NO}_2}^3 \rightleftharpoons K_2 p_{\text{NO}_2}^2 + p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 3a + b + 2c$$

Правая часть уравнения относится к входящему газу и, как следует из состава поступающего газа, равна $0,00127 \text{ атм}$. Тогда $K_1=2,05$, $K_2=0,0178$. Подставляя найденные значения в уравнение равновесия, получаем:

$$3 \cdot 2,05 p_{\text{NO}_2}^3 \rightleftharpoons \frac{2}{0,0178} p_{\text{NO}_2}^2 + p_{\text{N}_2\text{O}_4} \rightleftharpoons p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,00127$$

$$p_{\text{NO}_2} = 0,00112 \text{ атм}$$

Откуда

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{K_2} = \frac{0,00112^2}{0,0178} = 0,000071 \text{ атм}$$

Степень поглощения окислов азота:

$$\beta = \frac{b + 2c - (p_{\text{NO}_2} + 2p_{\text{N}_2\text{O}_4})}{b + 2c} = \frac{0,00127 - 0,00126}{0,00127} = 0,0079$$

Степень превращения NO_2 в HNO_3 :

$$\gamma = \frac{2}{3} \beta = \frac{2}{3} \cdot 0,0079 = 0,00526$$

Следовательно, образуется HNO_3 :

$$7,2 \cdot 0,00526 \cdot \frac{63}{46} = 0,052 \text{ кг}$$

поглощается двуокиси азота:

$$7,2 \cdot 0,0079 = 0,057 \text{ кг, или } 0,0280 \text{ м}^3$$

выделяется окиси азота:

$$0,028 \cdot 3 = 0,009 \text{ м}^3, \text{ или } 0,0134 \text{ кг}$$

остается двуокиси азота:

$$7,2 - 0,057 = 7,143 \text{ кг, или } 3,5 \text{ м}^3$$

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 м^3 ($\sim 3016,11 \text{ м}^3$)

6. МЕТОД РАСЧЕТА УСТАНОВКИ ДЛЯ ПОЛУЧ. КОНЦ. АЗОТ. КИСЛОТЫ 429

Общий объем газов на выходе из первой ступени промывной башни обозначим через x , тогда с учетом парциальных давлений паров H_2O и HNO_3 можно написать следующее уравнение:

$$3016,11 + 0,0016x + 0,000748x = x$$

$$x = 3022,0$$

Отсюда находим количество HNO_3 и H_2O , уходящих с газами:

$$\text{HNO}_3 \dots 3022 \cdot 0,000855 = 2,58 \text{ м}^3, \text{ или } 7,27 \text{ кг}$$

$$\text{H}_2\text{O} \dots 3022 \cdot 0,00099 = 3,00 \text{ м}^3, \text{ или } 2,4 \text{ кг}$$

Для компенсации потерь H_2O , унесенной газами из первой ступени промывной башни в количестве $2,4 \text{ кг}$, можно соответственно увеличить количество 5%-ной кислоты, поступающей в первую ступень из второй ступени. На $2,4 \text{ кг H}_2\text{O}$, содержащейся в этой кислоте, будет приходиться $0,12 \text{ кг HNO}_3$. Таким образом, в нижнюю ступень промывной башни всего поступает жидкой фазы:

$$\text{HNO}_3 \dots 9,6 + 0,12 = 9,72 \text{ кг}$$

$$\text{H}_2\text{O} \dots 28,63 + 2,4 = 31,03 \text{ кг}$$

$$\text{Всего} \dots 40,75 \text{ кг}$$

Тогда состав жидкой фазы, выходящей из первой ступени промывной башни, будет следующим:

$$\text{HNO}_3 \dots 9,6 + 59 + 0,052 + 0,12 - 7,27 = 61,50 \text{ кг}$$

$$\text{H}_2\text{O} \dots 28,63 + 2,4 - 2,4 = 28,63 \text{ кг}$$

$$\text{Всего} \dots 90,13 \text{ кг}$$

Концентрация выходящей азотной кислоты составляет: $\frac{61,5}{90,13} \cdot 100 = 68,2\%$.

Найденная и заданная величины концентрации HNO_3 очень хорошо совпадают.

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:

Приход	кг	Расход	кг
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 азота в виде NO , NO_2 и HNO_3 , уходящих с газами после первой ступени промывки, представляет собой потери процесса получения концентрированной азотной кислоты. Это количество распределяется следующим образом:

	Вес, кг	В пересчете на N , кг
NO	0,0134	0,0062
NO_2	7,143	2,17
HNO_3	7,270	1,61
Всего		3,786

Из этого количества возвращается после второй ступени промывки в виде 5%-ной кислоты 0,12 кг HNO_3 , или в пересчете на азот 0,027 кг N . Фактические потери азота составляют:

$$3,786 - 0,027 = 3,759 \text{ кг } (-3,76 \text{ кг})$$

Во второй газовой холодильник поступает (см. стр. 412):

	Вес, кг	В пересчете на N , кг
NO	389	$\frac{14}{30} \cdot 389 = 181,5$
NO_2	149	$\frac{14}{46} \cdot 149 = 45,5$
Всего		227,0

Количество окислов азота, поглощенных в виде NO_2 и HNO_3 , в пересчете на азот, равно:

$$227,0 - 3,76 = 223,24 \text{ кг}$$

Выход по поглощению составляет:

$$\eta_1 = \frac{223,24}{227,00} \cdot 100 = 98,5\%$$

Из этого количества азота должно теоретически получиться HNO_3 в автоклаве:

$$223,24 \cdot \frac{63}{14} = 1007 \text{ кг}$$

Следовательно, при переработке окислов азота в концентрированную азотную кислоту допустимые потери азота не должны превышать 7 кг на 1 мл HNO_3 , т. е. выход по переработке должен быть не ниже 99,2%:

$$\eta_2 = \frac{1000}{1007} \cdot 100 = 99,2\%$$

Количество жидкости, подлежащее переработке в автоклаве в 98%-ную азотную кислоту, приведено в табл. 68.

Таблица 68

Количество жидкости, подлежащее переработке в автоклаве

Аппараты, из которых поступает жидкость	Состав жидкости, кг				Всего кг
	HNO_3	H_2O	N_2O_4		
Окислительные башни	77,2	55,99	—		133,19
Доокислитель	220,5	74,60	—		295,1
Рассольный газовый холодильник	368,9	19,95	39,0		427,85
Нижняя ступень промывной башни	61,5	28,63	—		90,13
Отбелочная колонна	—	—	707,0*		707,0
Всего	728,1	179,17	746,0		1653,27

* Окислы азота после выделения их из раствора.

Автоклав. В автоклаве для получения 1 м товарной HNO_3 необходимо переработать в 98%-ную азотную кислоту 746,0 кг N_2O_4 и 179,17 кг H_2O . Составляем материальный баланс автоклава, исходя из данных, полученных в предыдущих расчетах.

Обозначим через y количество воды, необходимое для образования 100%-ной азотной кислоты. Тогда количество воды, остающееся для разбавления кислоты до 98%-ной концентрации HNO_3 , будет равно $179,17 - y$.

Для определения количества кислоты, получаемой в автоклаве, можно воспользоваться следующим уравнением:

$$\frac{7y + 728,1}{7y + 728,1 + 179,17 - y} \cdot 100 = 98\%$$

$$y = 143 \text{ кг}$$

Количество 100%-ной азотной кислоты, получаемой в автоклаве, будет равно:

$$7y = 7 \cdot 143 \approx 1000 \text{ кг}$$

Количество воды, остающееся на разбавление кислоты до концентрации HNO_3 98%, составит:

$$179,17 - 143 = 36,17 \text{ кг}$$

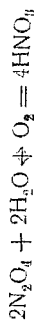
Кроме кислоты, получаемой в автоклаве, в него поступает ранее полученная кислота из другой аппаратуры в количестве 728,1 кг HNO_3 . Проверим концентрацию азотной кислоты, выходящей из автоклава:

$$\frac{1000 + 728,1}{1000 + 728,1 + 36,17} \cdot 100 = 98\%$$

Количество N_2O_4 , расходуемое на получение 1000 кг HNO_3 в автоклаве, составит:

$$1000 \cdot \frac{46}{63} = 730 \text{ кг}$$

Количество кислорода, потребляемого в автоклаве, определяется, исходя из стехиометрического уравнения



и составляет:

$$1000 \cdot \frac{32}{4 \cdot 63} = 127 \text{ кг, или } 89 \text{ м}^3 \text{ 100\%-ного } O_2, \text{ или } 91 \text{ м}^3 \text{ 98\%-ного } O_2$$

Практически расход кислорода достигает 150 м^3 на 1 т HNO_3 . При этом избыток кислорода непрерывно отводится из автоклава и с ним отдувается часть окислов азота и паров азотной кислоты. Следовательно, из общего объема 150 м^3 кислорода (чистота 98% O_2) проходит через автоклав, не вступая в реакцию, следующее количество газа:

O_2	150 · 0,98 = 89,0	= 58,0 м ³
N_2	150 · 0,02 = 3,0	м ³
Всего	61,0 м ³

Принимая концентрацию NO_2 в отдувочных газах равной 6%, найдем количество двуокиси азота, уносимой из автоклава:

$$61 \cdot \frac{6}{94} = 3,90 \text{ м}^3/\text{т } HNO_3$$

Парциальным давлением паров азотной кислоты в данных условиях пренебрегаем из-за сравнительно небольшой его величины.
Средний за операцию состав отдувочных газов:

	м ³	% объема,	кг
O_2	58,0	89	83,0
N_2	3,0	5	3,75
NO_2	3,9	6	8,00
Всего	64,9	100	94,75

Определяем состав сырой смеси, загружаемой в автоклав, исходя из содержания в готовой кислоте 25% избытка N_2O_4 и учитывая потери окислов азота с продувочными газами в количестве 8 кг N_2O_4 .

В конце операции в автоклаве получается $HNO_3 + H_2O$:

$$1000 + 728,1 + 36,17 = 1764,27$$

Тогда количество избыточных окислов азота N_2O_4 должно составить:

$$1764,27 \cdot \frac{25}{75} = 588 \text{ кг}$$

С учетом потерь с отдувочными газами количество окислов азота равно:

$$588 + 8 = 596 \text{ кг } N_2O_4$$

Это дополнительное количество N_2O_4 должно находиться в цикле сверх основного количества N_2O_4 , получаемого из нитрозных газов посредством поглощения концентрированной азотной кислотой. Таким образом, в смеситель надо подать N_2O_4 в количестве $596,0 + 746,0 = 1342,0 \text{ кг}$ и $907,27 \text{ кг}$ разбавленной азотной кислоты из всех аппаратов системы. Эта кислота содержит $728,1 \text{ кг } HNO_3$ и $179,17 \text{ кг } H_2O$.

Окончательный состав сырой смеси (в кг):

N_2O_4	1342,00
HNO_3	728,10
H_2O	179,17
Всего	2249,27

$$\text{Отношение } \frac{N_2O_4}{H_2O} \approx 7,5$$

Баланс автоклава (теоретический, без избытка N_2O_4):

Приход с жидкой фазой	кг
HNO_3	728,10
H_2O	179,17
N_2O_4	746,00
Всего	1653,27

Приход с газовой фазой	кг
O_2	210,00
N_2	3,75
Всего	213,75

Общий приход 1857,02

Расход с жидкой фазой	кг
HNO_3	1728,10
H_2O	36,17
N_2O_4	8,00
Всего	1772,27

Расход с газовой фазой	кг
O_2	83,00
N_2	3,75
NO_2	8,00
Всего	94,75

Общий расход 1867,02 кг

Количество N_2O_4 , которое должно находиться в цикле, равно 596 кг . С белочная кислота. В отбелочной колонне происходит выделение окислов азота из их раствора в азотной кислоте. Выделение производится посредством нагревания раствора паром низкого давления. Через колонну пропускают раствор, полученный в поглотительной башне на холоду, и образовавшуюся в автоклаве сырую азотную кислоту, содержащую до 25% избытка N_2O_4 . В кислоту поступает (в кг):

	Из поглотительной башни	Из автоклава	Всего
N_2O_4	707,00	596,00	1303,00
HNO_3	2077,57	1728,10	3805,77
H_2O	42,50	36,17	78,67
Всего	2827,17	2360,27	5187,44

Принимаем, по практическим данным, температуру отходящих из отбелочного агрегата газов равной 40° и температуру вытекающей кислоты 86°. В этих условиях отходящие пары содержат:

$\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$... 96% объемн.
HNO_3	... 4% объемн.

По предварительному расчету в газах содержится примерно 50% объемн. NO_2 и 50% объемн. N_2O_4 . Обозначив через x вес NO_2 , находим:

$$x + 2x = 1303 \text{ кг}$$

Откуда $x = 434,0$ кг. Следовательно:

	кг ³
NO_2	434,0
N_2O_4	869,0
Всего	1303,0
	422,0

Степень диссоциации N_2O_4 при 40° можно проверить по уравнению:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{K + 4P}}$$

Для данных условий (при содержании $\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4 = 96\%$) константа равновесия $K = 0,4345$ и $P = 0,96$ атм. Подставляя найденные величины в уравнение, получим:

$$\alpha = \sqrt{\frac{0,4345}{0,4345 + 4 \cdot 0,96}} = 0,318, \text{ или } 31,8\%$$

Тогда

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{(1 - \alpha)P}{1 + \alpha} = \frac{(1 - 0,318) \cdot 0,96}{1 + 0,318} = 0,497 \text{ атм}$$

$$P_{\text{NO}_2} = \frac{2\alpha P}{1 + \alpha} = \frac{2 \cdot 0,318 \cdot 0,96}{1 + 0,318} = 0,463 \text{ атм}$$

$$\text{Всего} \dots 0,96 \text{ атм}$$

Количество паров HNO_3 равно

$$422 \cdot \frac{4}{96} = 17,6 \text{ кг, или } 49,4 \text{ кг}$$

Содержанием водяных паров пренебрегаем.

Состав паров на выходе из отбелочного агрегата:

	кг
NO_2	434,0
N_2O_4	869,0
HNO_3	49,4
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

Общий расход кислоты (пары и жидкость):

$$1352,4 + 3835,04 = 5187,44 \text{ кг}$$

В процессе работы отбелочной колонны азотная кислота при перегреве частично разлагается, причём часть окислов азота (~0,1%) остаётся в кислоте. Для упрощения расчёта эти потери связанного азота не учитываются, так как они составляют ничтожную долю в общем балансе.

В табл. 69 (стр. 436, 437) приведен сводный материальный баланс установки в расчёте на 1 т HNO_3 .

Составление теплового баланса установки. Тепловой баланс установки для непосредственного получения концентрированной азотной кислоты составляется на основании выведенного ранее материального баланса. В данном случае также нег необходимо учесть всю аппаратуру без исключения. Поэтому здесь будут рассмотрены только те аппараты, которые определяют тепловую характеристику процесса.

Второй газовый холодильник. Для надёжности расчёта температуру нитрозного газа на входе в водяной холодильник принимаем 100°, что близко к практическим условиям и зависит от расстояния между скоростным холодильником и нитрозными вентиляторами.

П р и х о д т е п л а:

1. Теплосодержание газа на входе в холодильник определяется по уравнению:

$$q_1 = m_1 c_{p1} t + m_2 c_{p2} t + \dots$$

где m — количества составных частей газовой смеси, кг;

c_p — теплоёмкости этих составных частей, ккал/кг·град;

t — температура газа, °С.

В соответствии с составом газа определим теплосодержание его компонентов (в ккал):

$$Q_{\text{NO}} = 389 \cdot 0,23 \cdot 100 = 8960$$

$$Q_{\text{NO}_2} = 149 \cdot 0,20 \cdot 100 = 2730$$

$$Q_{\text{O}_2} = 156 \cdot 7 \cdot 0,221 \cdot 100 = 3460$$

$$Q_{\text{N}_2} = 2797 \cdot 0,245 \cdot 100 = 68500$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = 163 \cdot 0,439 \cdot 100 = 7160$$

$$\Sigma Q = q_1 = 90810$$

2. Тепло окисления NO в NO_2 :

$$q_2 = \frac{226,2 - 149}{2,46} \cdot 29500 = 24750 \text{ ккал}$$

3. Тепло конденсации H_2O :

$$q_3 = 30 \cdot 573,5 = 17200 \text{ ккал}$$

Сводный материальный баланс
(в кг на 1 т HNO₃)

Всего	Второй газовый холодильный аппарат		Первая окислительная башня		Вторая окислительная башня		Доокислитель		Газовый рассольный холодильник	
	приход	расход	приход	расход	приход	расход	приход	расход	приход	расход
3654,7	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	220,50	74,60	368,90
H ₂ O	—	28,63	—	52,5	52,5	55,99	14,97	—	—	19,95
N ₂ O ₄	—	—	—	—	—	—	—	—	—	39,00
Итого	—	38,23	—	114,5	114,5	133,19	750,77	295,10	—	427,85
Газовая фаза	338,7	340,97	340,97	58,77	58,77	29,78	29,78	—	—	—
NO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
N ₂ O ₄	226,2	215,70	215,70	—	—	616,20	616,20	407,00	407,00	—
HNO ₃	—	—	—	—	—	—	—	346,20	346,20	714,2
H ₂ O	163,0	133,0	133,0	20,50	20,50	29,20	29,20	419,50	419,50	50,60
N ₂	129,8	129,8	372,8	210,80	210,80	192,30	192,30	19,95	19,95	—
O ₂	2797,0	2797,0	3595,0	3595,00	3595,00	3595,00	3595,00	3595,00	3595,00	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	220,50	74,60	368,90
H ₂ O	—	28,63	—	52,5	52,5	55,99	14,97	—	—	19,95
N ₂ O ₄	—	—	—	—	—	—	—	—	—	39,00
Итого	—	38,23	—	114,5	114,5	133,19	750,77	295,10	—	427,85
Всего	3654,7	3654,7	4657,47	4657,47	4657,47	4657,47	5275,05	5275,05	4979,95	4979,95

Всего	Полуогригательная башня		Промышленная башня (нижняя ступень)		Автоклав		Отделочная колонна		Конденсатор окислов азота	
	приход	расход	приход	расход	приход	расход	приход	расход	приход	расход
4552,10	4552,10	3853,50	3853,50	3804,18	213,75	94,75	—	1352,40	1352,4	—
Газовая фаза	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NO ₂	—	7,20	—	0,0134	—	—	—	—	—	—
NO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
N ₂ O ₄	714,20	7,20	7,20	7,143	8,0	—	—	—	—	—
HNO ₃	50,60	59,00	59,00	7,27	—	—	—	—	—	—
H ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
O ₂	192,30	192,30	192,30	192,30	210,0	83,0	—	—	—	—
N ₂	3595,00	3595,00	3595,00	3595,00	3,75	—	—	—	—	—
Итого	4552,10	3853,50	3853,50	3804,18	213,75	94,75	—	1352,40	1352,4	—
Жидкая фаза	2086,07	2077,67	9,72	61,50	1728,10	3805,77	3805,77	3756,37	—	—
HNO ₃	42,50	42,50	31,03	28,63	179,17	36,17	78,67	78,67	—	—
H ₂ O	—	—	—	—	604,00*	1303,00*	—	—	—	—
N ₂ O ₄	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
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 506 кг избыточной N₂O₄, находящейся в линке.

4. Тепло образования 100%-ной азотной кислоты:

$$q_4 = 9,6 \cdot \frac{17590}{2,63} = 1340 \text{ ккал}$$

5. Тепло разбавления 100%-ной азотной кислоты до концентрации HNO_3 25%:

$$q_5 = m \cdot \frac{n \cdot 8974}{n + 1,737}$$

где m — количество HNO_3 , кг-моль;

n — количество H_2O , приходящееся на 1 моль HNO_3 , кг-моль;

$$m = \frac{9,6}{63} = 0,152 \text{ кг-мол HNO}_3$$

Количество воды для разбавления:

$$\frac{28,63}{18} = 1,59 \text{ кг-мол}$$

Отсюда

$$n = \frac{1,59}{0,152} = 10,5 \text{ кг-мол}$$

$$q_5 = 0,152 \cdot \frac{10,5 \cdot 8974}{10,5 + 1,737} = 1170 \text{ ккал}$$

Таким образом, приход тепла составляет:

$$Q_{\text{приход}} = 90810 + 24750 + 17200 + 1340 + 1170 = 135270 \text{ ккал}$$

Расход тепла:

1. Тепло, уносимое 25%-ной азотной кислотой при 40°:

$$q_1 = 38,23 \cdot 0,789 \cdot 40 = 1210 \text{ ккал}$$

2. Тепло, уносимое отходящими газами (в ккал):

$$Q_{\text{NO}} = 340,97 \cdot 0,229 \cdot 40 = 3120$$

$$Q_{\text{NO}_2} = 215,70 \cdot 0,130 \cdot 40 = 1120$$

$$Q_{\text{O}_2} = 129,80 \cdot 0,219 \cdot 40 = 1140$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = 133,00 \cdot 0,435 \cdot 40 = 2310$$

$$Q_{\text{N}_2} = 2797,00 \cdot 0,242 \cdot 40 = 27100$$

$$\Sigma Q = q_1 + q_2 = 34790$$

Таким образом, расход тепла составляет:

$$Q_{\text{расход}} = q_1 + q_2 = 1210 + 34790 = 36000 \text{ ккал}$$

6. МЕТОД РАСЧЕТА УСТАНОВКИ ДЛЯ ПОЛУЧ. КОНЦ. АЗОТ. КИСЛОТЫ 439

Количество тепла, составляющее разность между его приходом и расходом, отводится охлаждающей водой:

$$\Delta Q = Q_{\text{приход}} - Q_{\text{расход}} = 135270 - 36000 = 99270 \text{ ккал}$$

Первая окислительная башня. После смешения нитрозных газов с добавочным воздухом количество смеси изменится.

Приход тепла:

1. Теплосодержание газовой смеси при 40° (в ккал):

$$Q_{\text{NO}} = 340,97 \cdot 0,229 \cdot 40 = 3120$$

$$Q_{\text{NO}_2} = 215,70 \cdot 0,130 \cdot 40 = 1120$$

$$Q_{\text{O}_2} = 372,80 \cdot 0,219 \cdot 40 = 3260$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = 133,00 \cdot 0,435 \cdot 40 = 2310$$

$$Q_{\text{N}_2} = 3595,00 \cdot 0,242 \cdot 40 = 34800$$

$$\Sigma Q = q_1 = 44610$$

2. Тепло окисления NO в NO_2 :

$$q_2 = \frac{679,7 - 215,7}{2,46} \cdot 29500 = 149000 \text{ ккал}$$

3. Тепло конденсации H_2O :

$$q_3 = 64,3 \cdot 573,5 = 36800 \text{ ккал}$$

4. Тепло образования 100%-ной азотной кислоты:

$$q_4 = \frac{82,5}{2,63} \cdot 17590 = 11500 \text{ ккал}$$

5. Тепло испарения 20,5 кг азотной кислоты:

$$q_5 = 20,5 \cdot (-115) = -2360 \text{ ккал}$$

6. Тепло разбавления 100%-ной азотной кислоты до концентрации HNO_3 55%:

$$q_6 = m \cdot \frac{n \cdot 8974}{n + 1,737}$$

$$m = \frac{82,5 - 20,5}{63} = 0,983$$

Количество воды для разбавления составляет:

$$\frac{52,5}{18} = 2,92 \text{ кг-мол}$$

Следовательно

$$n = \frac{2,92}{0,983} = 2,97$$

$$2,97 \cdot 8974$$

$$q_6 = 0,983 \cdot 2,97 + 1,737 = 5570 \text{ ккал}$$

Таким образом, приход тепла составляет:

$$Q_{\text{приход}} = 44\,610 + 149\,000 + 36\,800 + 11\,500 - 2\,360 + 5\,570 = 245\,120 \text{ ккал}$$

Расход тепла:

1. Тепло, уносимое отходящей 55%-ной азотной кислотой при 40° :

$$q_1 = 114,5 \cdot 0,65 \cdot 40 = 2980 \text{ ккал}$$

2. Тепло, уносимое отходящими газами (в ккал):

$$Q_{\text{NO}} = 58,77 \cdot 0,229 \cdot 40 = 539$$

$$Q_{\text{NO}_2} = 589,20 \cdot 0,130 \cdot 40 = 3060$$

$$Q_{\text{O}_2} = 210,80 \cdot 0,219 \cdot 40 = 1840$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = 68,70 \cdot 0,435 \cdot 40 = 1190$$

$$Q_{\text{HNO}_3} = 20,50 \cdot 0,440 \cdot 40 = 361$$

$$Q_{\text{N}_2} = 3595 \cdot 0,242 \cdot 40 = 34\,800$$

$$\Sigma Q = q_2 = 41\,790$$

Таким образом, расход тепла составляет:

$$Q_{\text{расход}} = q_1 + q_2 = 2980 + 41\,790 = 44\,770 \text{ ккал}$$

Количество тепла, составляющее разность между его приходом и расходом, отводится охлаждающей водой:

$$Q = Q_{\text{приход}} - Q_{\text{расход}} = 245\,120 - 44\,770 = 200\,350 \text{ ккал}$$

Вторая окислительная башня.

Приход тепла:

1. Теплодержанне газовой смеси:

$$q_1 = 41\,790 \text{ ккал}$$

2. Тепло окисления NO в NO₂:

$$q_2 = \frac{(58,77 - 24,07) \cdot 29\,500}{2 \cdot 30} = 17\,050 \text{ ккал}$$

3. Тепло конденсации воды:

$$q_3 = (68,7 - 61,8) \cdot 573,5 = 3960 \text{ ккал}$$

4. Тепло образования 100%-ной азотной кислоты:

$$q_4 = \frac{23,9}{2 \cdot 63} \cdot 17\,590 = 3330 \text{ ккал}$$

5. Тепло испарения азотной кислоты:

$$q_5 = (29,2 - 20,5) \cdot (-1000) = -1000 \text{ ккал}$$

6. Тепло разбавления 100%-ной азотной кислоты до концентрации HNO₃ 59%:

$$q_6 = m \cdot \gamma = 0,241 \cdot 5250 = 1260 \text{ ккал}$$

$$m = \frac{77,2 - 62}{63} = 0,241 \quad \gamma = \frac{n \cdot 8974}{n + 1,737} = 5250$$

7. Тепло, поступающее с кислотой из первой башни:

$$q_7 \approx 2950 \text{ ккал}$$

Таким образом, приход тепла составляет:

$$Q_{\text{приход}} = 41\,790 + 17\,050 + 3960 + 3330 - 1000 + 1260 + 2950 = 69\,340 \text{ ккал}$$

Расход тепла:

1. Тепло, уносимое отходящей 59%-ной азотной кислотой

$$q_1 = 133,19 \cdot 0,62 \cdot 40 = 3310 \text{ ккал}$$

2. Тепло, уносимое отходящими газами (в ккал):

$$Q_{\text{NO}} = 29,78 \cdot 0,229 \cdot 40 = 273$$

$$Q_{\text{NO}_2} = 616,20 \cdot 0,130 \cdot 40 = 3200$$

$$Q_{\text{O}_2} = 192,30 \cdot 0,219 \cdot 40 = 1690$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = 61,80 \cdot 0,435 \cdot 40 = 1080$$

$$Q_{\text{HNO}_3} = 29,20 \cdot 0,440 \cdot 40 = 514$$

$$Q_{\text{N}_2} = 3595 \cdot 0,242 \cdot 40 = 34\,800$$

$$\Sigma Q = q_2 = 41\,557$$

Таким образом, расход тепла составляет:

$$Q_{\text{расход}} = q_1 + q_2 = 3310 + 41\,557 = 44\,867 \text{ ккал}$$

Количество тепла, составляющее разность между его приходом и расходом, отводится с охлаждающей водой:

$$\Delta Q = Q_{\text{приход}} - Q_{\text{расход}} = 69\,340 - 44\,867 = 24\,473 \text{ ккал}$$

Доокислитель. В доокислителе оставшееся количество NO окисляется 98%-ной азотной кислотой. Этот процесс протекает практически без изменения температуры, так как приход тепла, слагающийся из физического тепла входящих веществ и тепла конденсации водяных паров, тепла полимеризации NO₂ и разбавления HNO₃, компенсируется отрицательным тепловым эффектом реакции раскисления HNO₃ и процесса испарения HNO₃.

Колебания температуры в доокислителе составляют $\pm 2-3^\circ$.

Газовый рассольный холодильник. Газы, выходящие из доокислителя при 40° , в холодильнике охлаждаются рассолом до -10° . В трубопроводе между второй окислительной башней и рассольным холодильником нитрозные газы несколько охлаждаются. Для составления теплового баланса аппарата можно принять температуру газов на входе в холодильник около 35° .

Приход тепла:

1. Теплосодержание газовой смеси (в ккал):

$$\begin{aligned} Q_{\text{NO}_2} &= 407,0 \cdot 0,13 \cdot 35 = 1850 \\ Q_{\text{N}_2\text{O}_4} &= 346,2 \cdot 0,118 \cdot 35 = 1430 \\ Q_{\text{HNO}_3} &= 368,0 \cdot 0,440 \cdot 35 = 5660 \\ Q_{\text{H}_2\text{O}} &= 2,75 \cdot 0,485 \cdot 35 = 42 \\ Q_{\text{O}_2} &= 192,3 \cdot 0,219 \cdot 35 = 1690 \\ Q_{\text{N}_2} &= 3595 \cdot 0,242 \cdot 35 = 30500 \\ \hline \Sigma Q &= q_1 = 41172 \end{aligned}$$

2. Тепло полимеризации NO_2 (принимаем, что при охлаждении до -10° все количество NO_2 полимеризуется в N_2O_4):

$$q_2 = \frac{407}{92} \cdot 13600 = 60300 \text{ ккал}$$

3. Тепло конденсации водяных паров:

$$q_3 = 2,75 \cdot 597 = 1640 \text{ ккал}$$

4. Тепло конденсации паров азотной кислоты:

$$q_4 = (368 - 50,6) \cdot 115 = 317,4 \cdot 115 = 36500 \text{ ккал}$$

5. Тепло конденсации N_2O_4 (8600 ккал/моль, или 93,5 ккал/кг):

$$q_5 = 39,93 \cdot 5 = 3650 \text{ ккал}$$

Общий приход тепла:

$$Q_{\text{приход}} = 41172 + 60300 + 1640 + 36500 + 3650 = 143262 \text{ ккал}$$

Расход тепла:

1. Тепло, уносимое отходящими газами при -10° (в ккал):

$$Q_{\text{N}_2\text{O}_4} = 714,2 \cdot 0,108 \cdot (-10) = -771$$

$$Q_{\text{HNO}_3} = 50,6 \cdot 0,400 \cdot (-10) = -202$$

$$Q_{\text{O}_2} = 192,3 \cdot 0,218 \cdot (-10) = -420$$

$$Q_{\text{N}_2} = 3595 \cdot 0,0,231 \cdot (-10) = -8300$$

$$\Sigma Q = q_1 = -9693$$

Теплосодержанием отходящей жидкости пренебрегаем.
Количество тепла, выделяющегося в холодильнике, равно:

$$\Delta Q = Q_{\text{приход}} - Q_{\text{расход}} = 143262 - (-9693) = 152955 \text{ ккал}$$

Подпиточная башня. В башне имеется три ступени поглощения. Содержание N_2O_4 в растворе в верхней ступени равно 5%, в средней 14—15%, в нижней 25—27%.

Соответственно количеству поглощенных окислов азота в каждой ступени выделяется различное количество тепла. Поэтому количество выделяющегося тепла определяется для каждой ступени отдельно.

Верхняя ступень

На орошение погложительной башни подается 2128,57 кг 98%-ной азотной кислоты. В верхней ступени образуется раствор, содержащий 5% N_2O_4 , в количестве:

$$2128,57 : 0,95 = 2240,0 \text{ кг}$$

Следовательно, количество окислов азота, поглощенных в верхней ступени, составляет:

$$2240,0 - 2128,57 = 111,43 \text{ кг}$$

Приход тепла в верхней ступени:

1. Тепло конденсации N_2O_4 :

$$q_1 = 111,43 \cdot 93,5 = 10400 \text{ ккал}$$

2. Тепло растворения N_2O_4 в азотной кислоте ($\sim 3,07$ ккал на 1 кг образующегося раствора концентрации 5% N_2O_4):

$$q_2 = 2240,0 \cdot 3,07 = 6880 \text{ ккал}$$

Общий приход тепла в верхней ступени:

$$Q_{\text{приход 1}} = q_1 + q_2 = 10400 + 6880 = 17280 \text{ ккал}$$

Средняя ступень

Из средней ступени выходит раствор, содержащий 15% N_2O_4 . Количество раствора:

$$2128,57 : 0,85 = 2506,0 \text{ кг}$$

Следовательно, поглощается N_2O_4 :

$$2506 - 2240 = 266 \text{ кг}$$

Приход тепла в средней ступени:

1. Тепло конденсации N_2O_4 :

$$q_1 = 266,0 \cdot 93,5 = 24900 \text{ ккал}$$

2. Тепло растворения N_2O_4 в азотной кислоте (при повышении концентрации N_2O_4 от 0 до 15% выделяется 7,94 ккал на 1 кг образующегося раствора):

$$q_2 = 2506 \cdot 7,94 = 6880 = 13020 \text{ ккал}$$

Общий приход тепла в средней ступени:

$$Q_{\text{приход 2}} = q_1 + q_2 = 24900 + 13020 = 37920 \text{ ккал}$$

Нижняя ступень

Из нижней ступени выходит раствор следующего состава (см. табл. 69, стр. 437):

	кг
HNO ₃	2077,67
H ₂ O	42,50
N ₂ O ₄	707,00
Всего	2827,17

В двух верхних ступенях поглощено N_2O_4 в количестве:

$$111,43 + 266,0 = 377,43 \text{ кг}$$

Следовательно, в нижней ступени поглощается:

$$707 - 377,43 = 329,57 \text{ кг } N_2O_4$$

1. Тепло конденсации N_2O_4 :

$$q_1 = 329,57 \cdot 93,5 = 30\,800 \text{ ккал}$$

2. Тепло растворения N_2O_4 в азотной кислоте (при повышении концентрации N_2O_4 от 0 до 25% выделяется 10,27 ккал на 1 кг образующегося раствора):

$$q_2 = 2827,17 \cdot 10,27 - 6880 = 13\,020 = 9300 \text{ ккал}$$

Общий приход тепла в нижней ступени:

$$Q_{\text{приход } z} = q_1 + q_2 = 30\,800 + 9300 = 40\,100 \text{ ккал}$$

Общее количество тепла, выделяющегося во всех трех ступенях поглощительной башни, равно:

$$\Sigma Q = 17\,280 + 37\,920 + 40\,100 = 95\,300 \text{ ккал}$$

Это тепло отводится рассолом в выносных холодильниках.

Рассольный холодильник 98%-ной азотной кислоты. Кислота, поступающая для поглощения N_2O_4 , предварительно охлаждается от 35° до -10° в рассольном холодильнике. Для охлаждения 2128,57 кг 98%-ной кислоты требуется отвести тепла:

$$Q = 2128,57 \cdot 0,43 (35 + 10) = 41\,100 \text{ ккал}$$

Отбелочная колонна. Через отбелочную колонну проходит раствор N_2O_4 в азотной кислоте, полученный в поглощительной башне, и автоклавная сырая кислота. При нагревании паром окислы азота отгоняются, 98%-ная азотная кислота, свободная от окислов азота, охлаждается водой. Часть кислоты возвращается в цикл, оставшееся количество передается на склад в виде продукционной кислоты.

П р и х о д т е п л а :

1. Тепло, приносимое раствором из поглощительной башни:

$$q_1 = m c_p t$$

где m — количество раствора N_2O_4 , HNO_3 и H_2O , кг,
 c_p — средняя теплоемкость раствора, ккал/кг·град,
 t — температура, °С.

Для 98%-ной кислоты $m = 2077,67 + 42,50 = 2120,17$ кг (75%).

Отсюда $m = 2827,17$ кг.

Теплоемкость кислоты равна 0,43 ккал/кг·град.

Теплоемкость жидкой N_2O_4 равна 0,477 ккал/кг·град*.

* Г. У. В е б б, Окислы азота, их поглощение и переработка, Изд. техн. лит., Харьков, 1931, стр. 37.

Средняя теплоемкость раствора:

$$c_p = 0,43 \cdot 0,75 + 0,477 \cdot 0,25 = 0,441 \text{ ккал/кг·град}$$

Следовательно

$$q_1 = 2827,17 \cdot 0,441 \cdot (-8) = -10\,000 \text{ ккал}$$

Температуру раствора условно принимаем -8°, допуская некоторое нагревание раствора на пути от поглощительной башни до отбелочной колонны.

2. Тепло, приносимое автоклавной кислотой при 45°:

$$q_2 = (1728,1 + 36,17 + 596) \cdot 0,43 \cdot 0,45 = 2360,27 \cdot 0,43 \cdot 0,45 = 45\,600 \text{ ккал}$$

3. Тепло, приносимое паром, обозначим q_3 .

Общий приход тепла составляет:

$$Q_{\text{приход}} = -10\,000 + 45\,600 + q_3 = 35\,600 + q_3$$

Р а с х о д т е п л а :

1. Тепло выделения N_2O_4 из раствора, равное теплоте ее растворения:

$$q_1 = (2360,27 + 2827,17) \cdot 10,27 = 5187,44 \cdot 10,27 = 53\,300 \text{ ккал}$$

2. Тепло испарения N_2O_4 :

$$q_2 = 1303,93 \cdot 5 = 122\,000 \text{ ккал}$$

3. Тепло диссоциации N_2O_4 с образованием NO_2 (при 40° степень диссоциации составляет ~50%):

$$q_3 = 434 \cdot \frac{13\,600}{92} = 64\,300 \text{ ккал}$$

4. Тепло испарения HNO_3 , увлекаемой газообразными окислами азота в количестве 49,4 кг:

$$q_4 = 49,4 \cdot 115 = 5680 \text{ ккал}$$

5. Тепло, уносимое отходящей 98%-ной азотной кислотой при 86°:

$$q_5 = 3835,04 \cdot 0,45 \cdot 86 = 148\,000 \text{ ккал}$$

6. Тепло, уносимое отходящими газами при 40°:

$$q_6 = (434 \cdot 0,13 + 869 \cdot 0,118 + 49,4 \cdot 0,44) \cdot 40 = 7230 \text{ ккал}$$

Общий расход тепла:

$$Q_{\text{расход}} = 53\,300 + 122\,000 + 64\,300 + 5680 + 148\,000 + 7230 = 400\,510 \text{ ккал}$$

Потребность в греющем паре определяем из уравнения теплового баланса:

$$Q_{\text{приход}} = Q_{\text{расход}}$$

$$35\,600 + q_3 = 400\,510$$

$$q_3 = 364\,910 \text{ ккал}$$

Расход пара (давление пара 1,6 ата, температура 112,7°, тепло конденсации 531,4 ккал/кг):

$$D = \frac{400 \cdot 510}{531,4} = 753 \text{ кг } (\sim 760 \text{ кг})$$

Конденсатор окислов азота. Газы, выходящие из отбелочной колонны, содержат пары NO_2 , N_2O_4 , HNO_3 и могут быть полностью сконденсированы при атмосферном давлении путем охлаждения до 22° (температура сжижения N_2O_4). Однако в связи с тем, что аппаратная работает при небольшом разрежении и через ее неплотности подсаивается воздух, газы разбавляются и для сжижения N_2O_4 приходится охлаждать их до более низкой температуры: до -8 или до -10°.

Конденсация упомянутой выше газовой смеси проводится обычно в две ступени: первый конденсатор охлаждается водой (если начальная температура воды не превышает 18°), второй конденсатор — расолом, имеющим температуру -15°. В соответствии с этим температура газов на выходе из конденсатора первой ступени составляет 22° и на выходе из конденсатора второй ступени понижается до -10°.

Первая ступень

В первой ступени одновременно с охлаждением газов происходит полимеризация части двуокиси азота. Найдем степень диссоциации N_2O_4 при 22° по формуле:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{K+4P}}$$

Здесь $P=0,96$ ата; $K=0,112$.

Тогда

$$\alpha = \sqrt{\frac{0,112}{0,112 + 4 \cdot 0,96}} = 0,168, \text{ или } 16,8\%$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{(1-\alpha)P}{1+\alpha} = \frac{(1-0,168) \cdot 0,96}{1+0,168} = 0,685 \text{ ата (71\% объемн.)}$$

$$P_{\text{NO}_2} = \frac{2\alpha P}{1+\alpha} = \frac{2 \cdot 0,168 \cdot 0,96}{1+0,168} = 0,275 \text{ ата (29\% объемн.)}$$

$$\Sigma P = 0,96 \text{ ата (100\%)}$$

Если объем N_2O_4 принять равным единице, то объем NO_2 составит:

$$29 : 71 = 0,408$$

Тогда

$$\text{вес } \text{N}_2\text{O}_4 = V_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot \frac{92}{22,4}$$

$$\text{вес } \text{NO}_2 = V_{\text{NO}_2} \cdot \frac{46}{22,4}$$

Отсюда общий вес окислов азота с учетом соотношения их объемов можно выразить уравнением:

$$V_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot \frac{92}{22,4} + 0,408 V_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot \frac{46}{22,4} = 1303$$

$$V_{\text{N}_2\text{O}_4} = 263 \text{ м}^3, \text{ или } 1080 \text{ кг}$$

$$V_{\text{NO}_2} = 108 \text{ м}^3, \text{ или } 223 \text{ кг}$$

Следовательно, при охлаждении газов от 40 до 22° полимеризуется:

$$1080 - 869 = 211 \text{ кг } \text{NO}_2.$$

Приход тепла:

1. Тепло газов, охлаждаемых от 40 до 22°:

$$q_1 = (434 \cdot 0,13 + 869 \cdot 0,118 + 49,4 \cdot 0,44) (40 - 22) = 3250 \text{ ккал}$$

2. Тепло полимеризации NO_2 в N_2O_4 :

$$q_2 = \frac{13600}{92} \cdot (434 - 223) = 31200 \text{ ккал}$$

3. Тепло конденсации паров HNO_3 :

$$q_3 = 49,4 \cdot 115 = 5680 \text{ ккал}$$

Общий приход тепла в первой ступени:

$$Q_{\text{приход 1}} = 3250 + 31200 + 5680 = 40130 \text{ ккал}$$

Вторая ступень

1. Тепло, вносимое поступающими газами при 22°:

$$q_1 = (223 \cdot 0,18 + 1080 \cdot 0,118) \cdot 22 = 3690 \text{ ккал}$$

2. Тепло, вносимое жидкой азотной кислотой:

$$q_2 = 49,4 \cdot 0,47 \cdot 22 = 511 \text{ ккал}$$

3. Тепло полимеризации NO_2 в N_2O_4 :

$$q_3 = 223 \cdot \frac{13600}{92} = 32900 \text{ ккал}$$

4. Тепло конденсации N_2O_4 :

$$q_4 = 1303 \cdot 93,5 = 122000 \text{ ккал}$$

Общий приход тепла во второй зоне:

$$Q_{\text{приход 2}} = 3690 + 511 + 32900 + 122000 = 159101 \text{ ккал}$$

Расход тепла во второй ступени состоит из тепла, уносимого жидкими окислами азота с примесями небольшого количества азотной кислоты, при температуре -10°:

$$Q_{\text{расход}} = 1352 \cdot 4 \cdot 0,477 \cdot (-10) = -6450 \text{ ккал}$$

Общий приход тепла во второй ступени конденсации составляет:

$$Q_{\text{приход 2}} - Q_{\text{расход}} = 159101 - (-6450) = 165551 \text{ ккал}$$

Следовательно, при конденсации окислов азота нужно отвести тепла из первой и второй ступени:

$$Q_{\text{приход 1}} + Q_{\text{приход 2}} = 40130 + 165551 = 205681 \text{ ккал}$$

Тепловые расчеты аппаратуры установки. Ниже приведены примеры расчета некоторых наиболее важных аппаратов установки для получения концентрированной азотной кислоты методом прямого синтеза.

Водяной холодильник для охлаждения 58%-ной азотной кислоты при впускной окислительной башне представляет собой теплообменный аппарат кожухотрубного типа. Кислота проходит в нем по трубкам диаметром 27/32 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, принимаем 1,75 м/сек, скорость движения воды в межтрубном пространстве—1,1 м/сек.

Температурный режим:

	Начальная	Конечная	Средняя
Температура кислоты, °C	37	34	35,5
Температура воды, °C	22	25	23,5

Количество отводимого тепла $Q=24\ 473$ ккал/час.

Определены коэффициенты теплопередачи от стенки трубок к охлаждающей воде определяются по формуле Крауссоляда:

$$\alpha_1 = (1190 + 21,5t_{\text{ср.}}) \cdot \frac{\omega^{0,8}}{d^{0,2}} \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град}$$

где ω —скорость воды вдоль трубки, м/сек; $4F$

d —приведенный диаметр трубки, равный $\frac{4F}{S}$;

F —живое сечение межтрубного пространства, м²;

S —смачиваемый периметр трубок, м.

Данные, определяющие величину приведенного диаметра, зависят от конструкции аппарата. При его конструировании этими величинами приходится задаваться. В данном случае принимаем $F=0,0348$ м² и $S=2,82$ м, что соответствует 28 трубкам диаметром 27/32 мм и отношению живых сечений межтрубного и трубного пространства, равному 2,18. Тогда

$$d = \frac{4F}{S} = \frac{4 \cdot 0,0348}{2,82} = 0,0495 \text{ м}$$

Подставляя найденные величины в уравнение Крауссоляда, получаем:

$$\alpha_1 = (1190 + 21,5 \cdot 23,5 - 0,045 \cdot 23,5^2) \cdot 0,0495^{0,2} = 3290 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град}$$

Для определения частного коэффициента теплопередачи от кислоты к стенке трубки воспользуемся этим же уравнением с поправочным коэффициентом φ , учитывающим замену воды кислоты:

$$\alpha_2 = \varphi (1190 + 21,5 \cdot 35,5 - 0,045 \cdot 35,5^2) \cdot \frac{1,75^{0,8}}{0,027^{0,2}} = 5160 \varphi \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град}$$

При наличии холодной воды около 50% этого тепла (~105 000 ккал) можно отводить водой, остальное—рассолом.

Водяной холодильник 98%-ной азотной кислоты. Выходящая из отбелочной колонны 98%-ная азотная кислота охлаждается водой от 86 до 35°.

Приход тепла составляет:

$$Q_{\text{приход}} = 5835,04 \cdot 0,43 \cdot (86 - 35) = 84\ 000 \text{ ккал}$$

В табл. 70 представлен сводный тепловой баланс установки в расчете на 1 т HNO₃.

Таблица 70

Сводный тепловой баланс
(на 1 т HNO₃)

Аппараты	Температура, °C		Количество отводимого тепла, ккал	Хладагент
	на входе	на выходе		
Второй газовый холодильник	100	40	99 270	Вода
Первая окислительная башня	40	40	200 350	»
Вторая окислительная башня	40	40	24 473	»
Газовый рассольный холодильник	35	—10	152 955	Рассол
Поглотительная башня	—10	—10	17 280	»
верхняя ступень	—10	—10	37 920	»
средняя ступень	—10	—10	40 100	»
нижняя ступень	—10	—10		
Итого в поглотительной башне			95 300	
Рассольный холодильник концентрированной азотной кислоты	35	—10	41 100	Рассол
Отбелочная колонна	от 45 до —8	от 40 до 86	400 510	Пар (теплоноситель)
Конденсатор окислов азота	40	22	105 000	Вода
первая ступень	22	—10	100 681	Рассол
вторая ступень				
Итого в конденсаторе			205 681	
Водяной холодильник продукционной азотной кислоты	86	35	84 000	Вода

Таким образом, общее количество тепла, отводимого на установке водой (без учета тепла, отводимого в скоростном холодильнике) составляет ~515 000 ккал.

Общее количество тепла, отводимого рассолом, ~391 000 ккал.

Количество тепла, приносимого греющим паром, достигает ~401 000 ккал.

В случае отсутствия холодной воды расход холода на установке (без учета потерь его в окружающую среду) увеличится вследствие охлаждения первой ступени конденсатора рассолом вместо воды. Тогда расход холода составит:

$$391\ 000 + 105\ 000 = 496\ 000 \text{ ккал}$$

Для определения поправочного коэффициента φ воспользуемся уравнением:

$$\varphi = \left(\frac{\lambda_{\text{HNO}_3}}{\lambda_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^{0,565} \left(\frac{\text{HNO}_3}{\text{H}_2\text{O}} \right)^2 \left(\frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}}}{\mu_{\text{HNO}_3}} \right)^{0,435} c_{p, \text{HNO}_3}$$

где λ_{HNO_3} — теплопроводность азотной кислоты (0,375 ккал/м·час·град в данном случае);

$\lambda_{\text{H}_2\text{O}}$ — теплопроводность воды (0,5 ккал/м·час·град);

μ_{HNO_3} — удельный вес 58%-ной азотной кислоты (1,36 кг/л);

$\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ — удельный вес воды (1 кг/л);

$\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ — динамическая вязкость воды (1 сантипуаз);

μ_{HNO_3} — относительная динамическая вязкость 58%-ной азотной кислоты (2 сантипуаза);

c_{p, HNO_3} — теплоемкость 58%-ной азотной кислоты (0,62 ккал/кг·град).

Подставляя эти данные в уравнение для φ , находим:

$$\varphi = \left(\frac{0,375}{0,5} \right)^{0,565} \left(\frac{1,36}{1} \right)^2 \left(\frac{1}{2} \right)^{0,435} \cdot 0,62 = 0,755$$

Тогда

$$\alpha_2 = 6160 \cdot 0,755 = 4660 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град}$$

Толщина стенки трубы δ равна 0,0025 м, теплопроводность стенки трубы из стали IX18H9T составляет 15 ккал/м·час·град.

С учетом теплового сопротивления металла общий коэффициент теплопередачи будет равен:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}} = \frac{1}{\frac{1}{3290} + \frac{0,0025}{4660} + \frac{1}{15}} = 1440 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град}$$

Средняя разность температур кислоты и воды M :

$$\begin{aligned} \text{Начальная} & \dots 37 - 25 = 12^\circ \\ \text{Конечная} & \dots 34 - 22 = 12^\circ \end{aligned}$$

Необходимая поверхность охлаждения водяного холодильника:

$$F = \frac{Q}{KM} = \frac{24473}{1440 \cdot 12} = 1,42 \text{ м}^2$$

Газовый расстойный холодильник. Холодильник представляет собой трубчатку с диаметром труб 30/34 мм. Задаемся ориентировочной длиной трубок 7000 мм. Отношение живого сечения межтрубного пространства к живому сечению труб для холодильников такого типа составляет 3,93.

Скорость газа в трубках для рабочих условий равна 11,5 м/сек, скорость движения раствора в межтрубном пространстве 0,067 м/сек.

Хладагентом является водный раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, содержащий 35% вес. сухой соли; уд. вес раствора 1,31 г/см³, теплоемкость 0,64 ккал/кг·град, вязкость 3,4 сантипуаза.

Температурный режим:

Температура газов, °С	Начальная	Конечная
Температура раствора, °С	35	—10
	—13	—12

Тепловая нагрузка на холодильник:

$$Q = 152955 \text{ ккал}$$

Определение коэффициента теплопередачи от газа к стенке трубки воспользуемся уравнением Нуссельта:

$$\alpha_1 = \varphi b \cdot 23,7 L^{-0,66} d^{-0,46} (Pr)^{0,79}$$

где φ — поправочный коэффициент, учитывающий переход от воздуха к другому газу;

b — коэффициент, зависящий от температуры (берется по таблицам), для воздуха $b = 0,168$;

L — длина трубки, м;

d — внутренний диаметр трубки, м;

P — давление газа, 1 атм;

w — линейная скорость газа, м/сек.

Поправочный коэффициент φ определяется по формуле:

$$\varphi = \left(\frac{\lambda_r}{\lambda} \right)^{0,21} \left(\frac{c_{pr} \gamma_r}{c_p \gamma} \right)^{0,79}$$

где λ_r — теплопроводность газовой смеси;

λ — теплопроводность воздуха;

c_{pr} — теплоемкость нитрозного газа;

c_p — теплоемкость воздуха;

γ_r — удельный вес нитрозного газа;

γ — удельный вес воздуха.

Из данных материального и теплового балансов находим величины, входящие в эту формулу.

Теплоемкость газа на входе в холодильник:

$$41172$$

$$c_{pr} = \frac{41172}{35 \cdot 4911,25} = 0,24 \text{ ккал/кг} \cdot \text{град}$$

Теплоемкость газа на выходе из холодильника:

$$9698$$

$$c_{pr} = \frac{9698}{10 \cdot 4552,1} = 0,214 \text{ ккал/кг} \cdot \text{град}$$

Средняя теплоемкость нитрозного газа:

$$c_{pr} = \frac{4911,25 \cdot 0,24 + 4552,1 \cdot 0,214}{4911,25 + 4552,1} = 0,228 \text{ ккал/кг} \cdot \text{град}$$

Удельный вес газа на входе в холодильник:

$$\gamma_1 = \frac{4911,25}{3429,22} = 1,39 \text{ кг/м}^3$$

Удельный вес газа на выходе из холодильника:

$$\gamma_2 = \frac{4552,1}{3204,6} = 1,42 \text{ кг/м}^3$$

Средний удельный вес газа:

$$\gamma = \frac{1,39 \cdot 4911,25 + 1,42 \cdot 4552,1}{4911,25 + 4552,1} = 1,4 \text{ кг/м}^3$$

Средняя температура рассола равна:

$$t_{ж} = \frac{-13 + (-12)}{2} = -12,5^{\circ}$$

Принимая температуру стенки трубы равной θ° и подставляя найденные значения температур в уравнение для α_2 , находим:

$$\alpha_2 = 245 \sqrt[3]{\frac{6 + 12,5}{3,4}} = 425 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град}$$

Общий коэффициент теплопередачи с учетом теплового сопротивления стенки трубопровода составит:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}} = \frac{1}{\frac{1}{250} + \frac{1}{425} + \frac{0,002}{15}} = 152 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град}$$

Средняя разность температур газа и рассола:

$$\begin{aligned} \text{Газ} & \dots \dots +35^{\circ} \rightarrow -10^{\circ} \\ \text{Рассол} & \dots \dots -12^{\circ} \rightarrow -13^{\circ} \\ & \dots \dots \dots \dots \dots \dots 47^{\circ} \rightarrow 3^{\circ} \end{aligned}$$

Определяем среднюю температуру газа и рассола:

$$\Delta t = \frac{47 - 3}{47 - 3} = \frac{44}{2,3 \lg \frac{47}{3}} = 2,3 \lg \frac{44}{3} = 16,5^{\circ}$$

Проверяем температуру стенки, ранее принятую равной θ° :

$$t_{ст.} = t_1 - \frac{\Delta t}{\alpha_2} = 13 - 16,5 \cdot \frac{152}{425} \approx 7^{\circ}$$

Получаем вполне приемлемое совпадение.

Определяем необходимую поверхность охлаждения газового рассольного холодильника:

$$F = \frac{Q}{K \Delta t} = \frac{152955}{152 \cdot 16,5} = 61 \text{ м}^2 / \text{час}$$

Отсюда удельная поверхность охлаждения на 1 т HNO₃ в сутки составляет:

$$f = \frac{61}{24} = 2,54 \text{ м}^2$$

Практически удельная поверхность охлаждения этого аппарата колеблется в пределах от 2,5 до 3,0 м² на 1 т HNO₃ в сутки.

Отбелочная колонна. Расчет проводим для колонны вертикального типа с тарельчатой насадкой и обогревом через паровую рубашку. Принимаем внутренний диаметр колонны 350 мм, диаметр рубашки 420 мм, высоту нагреваемой стенки 5340 мм.

Для обогрева применяется насыщенный пар давлением 1,6 атм (температура 112,7°, тепло конденсации 531,4 ккал/кг). Температура отходящих из колонны газов 40°, температура отходящей кислоты 86°. Тепловая нагрузка колонны Q=400 510 ккал.

Средняя температура газа:

$$t_{ср.} = 35 - \left(\frac{35 + 10}{2} \right) = 13^{\circ}$$

При этой температуре теплопроводность воздуха $\lambda = 0,0211 \text{ ккал/м} \cdot \text{час} \cdot \text{град}$. Теплопроводности воздуха, азота и кислорода очень близки между собой и присутствие окислов азота незначительно изменяет величину λ :

$$\lambda_{г} = 0,0211 \cdot \frac{2,5}{2,4} = 0,02 \text{ ккал/м} \cdot \text{час} \cdot \text{град}^*$$

где 2,5 и 2,4 — коэффициенты теплопередачи А для воздуха и окиси азота.

Подставим найденные значения в уравнение для φ :

$$\varphi = \left(\frac{0,020}{0,0211} \right)^{0,21} \left(\frac{0,228 \cdot 1,4}{0,241 \cdot 1,293} \right)^{0,79} \approx 1$$

Как и следовало ожидать, значение φ для нитрозных газов низкой концентрации близко к единице. Для воздуха $\theta = 0,168$.

Определяем частный коэффициент теплопередачи α_1 :

$$\alpha_1 = 1 \cdot 0,168 \cdot 23,7 \cdot 7^{\circ} \cdot 0,06 \cdot 0,03 \cdot 0,16 \cdot (1,11,5)^{0,79} = 47,5 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град}$$

Полученным коэффициентом теплопередачи нельзя воспользоваться без поправки, так как одновременно с охлаждением нитрозных газов происходит конденсация водяных паров и паров азотной кислоты. Кроме того, газы захватывают капли азотной кислоты и воды, которые отделяются на охлаждающей поверхности труб, что улучшает коэффициент теплопередачи. По практическим данным, в холодильнике отделяется до 8—10% жидкой фазы (от веса нитрозных газов). Если по аналогии с процессом конденсации водяного пара в присутствии нитрозных газов принять коэффициент теплопередачи для данных условий равным $\sim 500 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град}$ и ввести поправку, учитывающую переход от воды к азотной кислоте, равную 0,65, то частный коэффициент теплопередачи для газового рассольного холодильника будет равен

$$\alpha_1 = 500 \cdot 0,65 = 325 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град}$$

Для большей надежности следует принять $\alpha_1 = 250 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град}$.

Чтобы определить коэффициент теплопередачи от стенки трубы к рассолу при незначительной скорости движения рассола, воспользуемся следующим уравнением**:

$$\alpha_2 = 245 \sqrt[3]{\frac{t_{ст.} - t_{ж}}{\eta}}$$

где $t_{ст.}$ — температура стенки трубы, °С;

$t_{ж}$ — средняя температура рассола, °С;

η — вязкость рассола (3,4 сантипуаза).

* В. М. Рамм, Теплообменные аппараты, Госхимиздат, 1948, стр. 52, табл. 7.

** А. Г. Касаткин, Основные процессы и аппараты химической технологии, ОНТИ НКТП, 1937, стр. 86.

Определяем среднюю температуру кислой смеси, поступающей в зону отбелки, как среднюю между температурой выходящих паров и температурой кипения 98%-ной азотной кислоты (темп. кип. 86°).

$$t_{\text{ср.}} = \frac{40 + 86}{2} = 63^\circ$$

Тогда средняя разность температур в зоне отбелки составит:

$$M = \frac{49,7 - 26,7}{2,3 \lg \frac{49,7}{26,7}} = \frac{23,0}{2,3 \cdot 0,27} = 37^\circ$$

Находим коэффициент теплопередачи α_1 от кипящей кислоты к стенке. Для кипящей воды $\alpha_1 \approx 2000 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град}$, для перехода к кислоте воспользуемся следующим уравнением:

$$\alpha = \left(\frac{\lambda_{\text{HNO}_3}}{\lambda_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^{0,555} \left(\frac{\rho_{\text{HNO}_3}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^2 \left(\frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}}}{\mu_{\text{HNO}_3}} \right)^{0,435} c_{\rho \text{HNO}_3}$$

Теплопроводность 98%-ной азотной кислоты λ_{HNO_3} определяем по уравнению:

$$\lambda_{\text{HNO}_3} = 1,36 \rho \sqrt{\frac{T}{M}}$$

где c_{ρ} — теплоемкость 98%-ной кислоты (0,43 ккал/кг·град);

μ — удельный вес кислоты (1,512 кг/л);

M — средний молекулярный вес 98%-ной кислоты (63·0,98 + 18·0,02 = 62,06).

Отсюда

$$\lambda_{\text{HNO}_3} = 1,3 \cdot 0,43 \cdot 1,512 \sqrt{\frac{1,512}{62,06}} \approx 0,24$$

Относительная вязкость 98%-ной азотной кислоты μ_{HNO_3} (по отношению к вязкости воды) равна 1,1. Тогда

$$\frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}}}{\mu_{\text{HNO}_3}} = \frac{1}{1,1} = 0,91$$

Подставляем найденные значения в уравнение для α :

$$\alpha = \left(\frac{0,24}{0,50} \right)^{0,555} \left(\frac{1,512}{1} \right)^2 \cdot 0,91^{0,435} \cdot 0,43 = 0,6$$

Отсюда коэффициент теплопередачи α_1 равен:

$$\alpha_1 = 2000 \cdot 0,6 = 1200 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град}$$

6. МЕТОД РАСЧЕТА УСТАНОВКИ ДЛЯ ПОЛУЧ. КОНЦ. АЗОТ. КИСЛОТЫ 455

Для определения коэффициента теплопередачи α_2 от конденсирующегося водяного пара к стенке воспользуемся уравнением:

$$\alpha_2 = \frac{A}{\sqrt{H(t_{\text{п}} - t_{\text{ст.}})}}$$

где A — коэффициент теплопередачи от конденсирующегося пара (берется по таблицам и зависит от температуры пограничного слоя);
 H — высота вертикальной стенки, по которой стекает конденсат (в данном случае 5,34 м);

$t_{\text{п}}$ — температура насыщения пара (112,7°);

$t_{\text{ст.}}$ — температура стенки со стороны пара (принимаем 104°).

Определим вначале температуру пограничного слоя:

$$t_{\text{погр.}} = \frac{112,7 + 104}{2} = 108,3^\circ$$

Для этой температуры $A = 10740 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град}^*$.

Подставим найденные значения в уравнение для α_2 :

$$\alpha_2 = \frac{10740}{\sqrt{5,34(112,7 - 104)}} = \frac{10740}{2,61} = 4110 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град}$$

Общий коэффициент теплопередачи:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}} = \frac{1}{\frac{1}{1200} + \frac{0,008}{175} + \frac{1}{4110}} = 890 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град}$$

где δ — толщина стенки колонны (0,008 м);

λ — теплопроводность стенки из алюминия (175 ккал/м·час·град).

Проверим температуру стенки со стороны пара по уравнению:

$$t_{\text{ст.}} = t_{\text{пар}} - \frac{K}{\alpha_2} \Delta t = 112,7 - \frac{890}{4110} \cdot 37 = 104,7^\circ$$

Эта величина хорошо согласуется с принятой температурой стенки 104°.

Необходимая поверхность нагрева в колонне равна:

$$F = \frac{Q}{K \Delta t} = \frac{400 \cdot 510}{890 \cdot 37} = 12,2 \text{ м}^2/\text{час}$$

Удельная поверхность нагрева на 1 т HNO_3 в сутки составит:

$$f = \frac{12,2}{24} = 0,5 \text{ м}^2$$

* А. Г. К а с а т к и н, Основные процессы и аппараты химической технологии, ОНТИ, НКТП, 1937, стр. 85, табл. 11.

Практически удельная поверхность нагрева в колонне составляет 0,4 м² на 1 т HNO₃ в сутки.

Несколько завышенную расчетную величину удельную поверхность нагрева следует отнести к значению найденного по расчету поправочного коэффициента, учитывающего изменение коэффициента теплопередачи при переходе от воды к кислоте. Можно предполагать, что приведенное выше уравнение, выражающее зависимость φ от характеристик веществ, участвующих в процессе теплопередачи, не всегда точно отражает эту зависимость. Найденная в данном случае величина *числа тарелок отблочной колонны*. Допустим, что смесь, поступающая в колонну, состоит из 700 кг азотной кислоты и 300 кг двуокиси азота.

Зададимся составом отгоняемых нитрозных газов (99% NO₂, 1% HNO₂) и составом остатка (99,9% HNO₃, 0,1% NO₂).

Для решения задачи графическим методом необходимо построить кривую зависимости содержания легколетучего компонента в парах от его содержания в кипящей жидкости. Для построения линии равновесия нужно геревести значения, приведенные в табл. 64 (стр. 326), в молярные проценты.

Обозначим:
 X_A — содержание NO₂ в жидкости, % мол.;
 Y_A — содержание NO₂ в парах, % мол.;
 A — содержание NO₂, % вес.;
 B — содержание HNO₃, % вес.

Тогда содержание NO₂ в жидкости определится из уравнения:

$$X_A = \frac{A}{\frac{A}{46} + \frac{B}{46 + 63}}$$

где 46 — молекулярный вес NO₂;

63 — молекулярный вес HNO₃.

Ниже приводятся найденные таким путем составы паровой и жидкой фаз при давлении 760 мм рт. ст.

Температура кипения, °С	77	68	62	54	51
Содержание NO ₂ в парах, мол. доли	0,665	0,85	0,91	0,94	0,95
Содержание NO ₂ в жидкости, мол. доли	0,054	0,106	0,157	0,207	0,255
Температура кипения, °С	46	42	37	29	24,5
Содержание NO ₂ в парах, мол. доли	0,965	0,972	0,979	0,985	0,99
Содержание NO ₂ в жидкости, мол. доли	0,302	0,348	0,392	0,476	0,52

В прямоугольных координатах $x-y$ проводим диагональ под углом 45° и строим кривую равновесия как функцию Y_A от X_A (рис. 144).

Выразим в молярных долях содержание NO₂ в свежем растворе, в парах, выходящих из колонны, и в отходящей из колонны азотной кислоте:

$$X_p = \frac{\frac{30}{46}}{\frac{30}{46} + \frac{70}{46 + 63}} = 0,370 \text{ мол. доли NO}_2 \text{ в растворе}$$

$$\frac{99}{46}$$

$$X_n = \frac{99}{46} \frac{1}{\frac{99}{46} + \frac{63}{63}} = 0,993 \text{ мол. доли NO}_2 \text{ в выходящих парах}$$

$$X_k = \frac{0,1}{46} \frac{99,9}{46 + \frac{63}{63}} = 0,00137 \text{ мол. доли NO}_2 \text{ в выходящей кислоте}$$

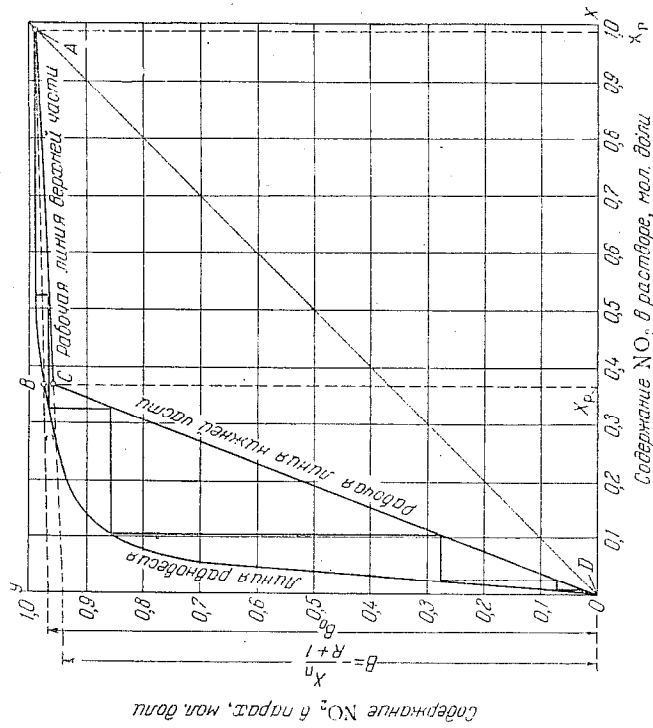


Рис. 144. Диаграмма для определения числа тарелок при термическом разложении раствора HNO₃—NO₂.

Из точек, соответствующих значениям X_k , X_p , X_n , X_p , восстанавливаем перпендикуляры до пересечения с линией равновесия. Получаем соответственно точки пересечения D, B, A.

Для нахождения минимального значения флегмового числа по уравнению

$$R_{\text{мин.}} = \frac{X_n - B_0}{\beta}$$

находим графически значение B_0 , для чего проводим прямую через точки A и B , которая отсекает на оси Y значение B_0 , равное 0,965.

$$R_{\text{мин}} = \frac{0,993 - 0,965}{0,965} = 0,0364$$

Принимаем рабочее значение флегмового числа $R=0,05$. Для построения рабочей линии определим значение B по уравнению

$$B = \frac{X_{II}}{R+1} = \frac{0,993}{0,05+1} = 0,945$$

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 $A-C$ является рабочей линией верхней части колонны (выше места ввода свежего раствора), линия $C-D$ представляет собой рабочую линию нижней части колонны.

Строим прямоугольные треугольники между линиями равновесия и рабочей, начиная от точки A . Для этого проводим сначала горизонтальную линию до пересечения с линией равновесия. Далее опускаем вертикальный отрезок до пересечения с рабочей линией, потом горизонтальный до пересечения с линией равновесия и т. д. В итоге получаем горизонтальные отрезки, число которых $n=5$, что соответствует шести теоретическим тарелкам. Коэффициент полезного действия тарелок не более 0,5, поэтому число рабочих тарелок составит:

$$n_{\text{раб}} = \frac{6}{0,5} = 12$$

Ордината X_p пересекает вторую сверху тарелку; следовательно, свежий раствор окислов азота в азотной кислоте поступает на вторую теоретическую или четвертую рабочую тарелку.

Конденсатор окислов азота. Для расчета конденсатора принимаем следующие условия:

1. Газ состоит на 100% из $\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$.
2. Аппарат представляет собой вертикальную трубку, выполненную из алюминиевых труб диаметром 26/32 мм и длиной 7000 мм. Скорость движения газа в трубах $w_1=3,65$ м/сек, скорость движения раствора в межтрубном пространстве $w_2=0,02$ м/сек.
3. Тепловая нагрузка конденсатора по зонам:

$$\begin{aligned} \text{В I зоне (охлаждение газов)} & \dots \dots \dots Q_1 = 40\,130 \text{ ккал} \\ \text{Во II зоне (конденсация } \text{N}_2\text{O}_4) & \dots \dots \dots Q_2 = 15\,101 \text{ ккал} \end{aligned}$$

При температуре охлаждающей воды $+22^\circ$ (как принималось в расчете водяного холодильника) она непригодна для охлаждения конденсатора окислов азота. В этом случае в качестве хладагента можно применить только рассол при температуре -15° на входе и -12° на выходе из аппарата.

Согласно количеству тепла, выделяющегося по зонам (стр. 447), промежуточная температура рассола при переходе из одной зоны в другую будет равна:

$$t = t_1 - \Delta t = -15 + \left(3 \cdot \frac{165\,551}{165\,551 + 40\,130} \right) = -15 + 2,4 = -12,6^\circ$$

Температурный режим в первой зоне:

$$\begin{array}{l} \text{газы } 43^\circ \rightarrow 22^\circ \\ \text{рассол } -12^\circ \leftarrow -12,6^\circ \\ \hline 52^\circ \qquad \qquad 34,6^\circ \end{array}$$

во второй зоне:

$$\begin{array}{l} \text{газы } 22^\circ \rightarrow -10^\circ \\ \text{рассол } -12,6^\circ \leftarrow -15^\circ \\ \hline 34,6^\circ \qquad \qquad 5^\circ \end{array}$$

Первая зона

Определяем среднюю разность температур:

$$M = \frac{52 - 34,6}{2,31g} = \frac{17,4}{2,3 \cdot 0,176} = 43^\circ$$

Коэффициент теплопередачи α_1 находим по уравнению Нуссельта:

$$\alpha_1 = \varphi b \cdot 23,7 L^{-0,05} d^{-0,16} (P_{\text{ж}})^{0,79}$$

Для определения поправочного коэффициента φ при переходе от воздуха к окислам азота надо знать следующие величины:

Теплоемкость	воздуха	$c_{pv} = 0,241$	ккал/кг·град
	окислов азота	$c_{pr} = 0,18$	ккал/кг·град
Теплопроводность	воздуха	$\lambda_v = 0,0222$	ккал/м·час·град
	окислов азота	$\lambda_r = 0,0325$	ккал/м·час·град
Плотность	воздуха (при 30°)	$\gamma_v = 1,17$	кг/м ³
	окислов азота	$\gamma_r = 3,10$	кг/м ³

Тогда

$$\varphi = \left(\frac{\lambda_r}{\lambda_v} \right)^{0,21} \left(\frac{c_{pr} \gamma_r}{c_{pv} \gamma_v} \right)^{0,79} = \left(\frac{0,0325 \cdot 3,10}{0,0222} \right)^{0,21} \left(\frac{0,18 \cdot 3,10}{0,241 \cdot 1,17} \right)^{0,79} = 1,96$$

Коэффициент теплопередачи α_1 будет равен:

$$\alpha_1 = 1,96 \cdot 0,16 \cdot 23,7 \cdot 7^{-0,05} \cdot 0,026^{-0,16} (1 \cdot 3,65)^{0,79} = 32,9 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град}$$

Коэффициент теплопередачи от рассола к стенке определим по уравнению:

$$\alpha_2 = 245 \sqrt[3]{\frac{t_{\text{ст.}} - t_{\text{ж}}}{\eta}}$$

Средняя температура рассола:

$$t_{\text{ж}} = \frac{-12,6 + (-12)}{2} = -12,3^\circ$$

Температуру стенки принимаем -8° и вязкость рассола $\eta = 3.4$ сантипуаза. Тогда

$$\alpha_2 = 245 \sqrt[3]{\frac{-8 + 12.3}{3.4}} = 265 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град}$$

Общий коэффициент теплопередачи:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{\delta}{\lambda}} = \frac{1}{\frac{1}{32.9} + \frac{1}{265} + \frac{0.003}{175}} = 29.2 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град}$$

Проверим температуру стенки трубы по формуле:

$$t_{ст.} = t_{ж} - \Delta t \frac{K}{\alpha_2} = -12.3 - \left(\frac{29.2}{265} \right) = -12.3 - (-4.7) = -7.6^\circ$$

Эта цифра хорошо совпадает с принятой температурой стенки -8° .

Требуемая поверхность охлаждения для первой зоны:

$$F_1 = \frac{Q}{K \Delta t} = \frac{40130}{29.2 \cdot 43} = 32 \text{ м}^2$$

Вторая зона

Коэффициент теплопередачи от конденсирующихся окислов азота к стенке находим по формуле*:

$$\alpha_1 = 7200 \frac{\lambda}{\eta}$$

где λ — теплопроводность жидкой N_2O_4 при 22° ($0.282 \text{ ккал/м} \cdot \text{час} \cdot \text{град}$); η — вязкость жидкой N_2O_4 при 22° (0.41 сантипуаза)**.

Подставляя найденные значения в уравнение для α_1 , получаем:

$$\alpha_1 = 7200 \cdot \frac{0.282}{0.41} = 4950 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град}$$

Коэффициент теплопередачи от стенки к рассолу принимаем по предыдущему $\alpha_2 = 265 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град}$. Тогда общий коэффициент теплопередачи будет равен:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{\delta}{\lambda}} = \frac{1}{\frac{1}{4950} + \frac{1}{265} + \frac{0.003}{175}} = 244 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град}$$

Средняя разность температур:

$$\Delta t = \frac{34.6 - 5}{2.31g \frac{5}{5}} = \frac{29.6}{2.3 \cdot 0.81} = 15.3^\circ$$

* Л. Ф. Фокни, К. Ф. Павлов, Методы расчета химической аппаратуры, 1932, стр. 29.

** Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, T. 4, Stickstoff, Berlin, 1936, стр. 794—795.

Необходимая поверхность охлаждения для второй зоны:

$$F_2 = \frac{Q}{K \Delta t} = \frac{159101}{244 \cdot 15.3} = 42.5 \sim 43 \text{ м}^2$$

Общая поверхность охлаждения по двум зонам:

$$\Sigma F = 32 + 43 = 75 \text{ м}^2$$

Это соответствует удельной поверхности охлаждения на 1 м HNO_3 в сутки

$$j = \frac{75}{24} = 3.1 \text{ м}^2$$

Практически удельная поверхность охлаждения в конденсаторах окислов азота достигает 3.5 м^2 при использовании в холодное время года воды для охлаждения в первой по ходу газа трубчатке.

Холодильник концентрированной азотной кислоты. Для расчета теплообменной поверхности аппарата принимаем следующие исходные данные:

1. Тепловая нагрузка холодильника $Q = 84000 \text{ ккал/час}$.
2. Аппарат представляет собой эжевик, погруженный в бак с водой. Эжевик выполнен из алюминиевой трубы диаметром 50/60 мм. Скорость движения кислоты в эжевике $w = 0.3 \text{ м/сек}$.

Температурный режим:

$$\begin{array}{l} \text{Азотная 98\%-ная кислота} \dots\dots\dots 86^\circ \rightarrow 40^\circ \\ \text{Охлаждающая вода} \dots\dots\dots 28^\circ \leftarrow 22^\circ \\ \phantom{\text{Охлаждающая вода}} \dots\dots\dots 58^\circ \text{ и } 18^\circ \end{array}$$

Средняя разность температур:

$$\Delta t = \frac{58 - 18}{2.31g \frac{18}{58}} = \frac{40}{2.3 \cdot 0.508} = 34.2^\circ$$

Для выбора формулы подсчета частного коэффициента теплопередачи от кислоты к стенке трубы определен характер гидравлического режима (критерий Рейнгольда):

$$Re = \frac{wd\rho}{\eta} = \frac{wd}{\eta} \cdot \frac{\rho}{g}$$

где w — скорость кислоты (0.3 м/сек);

d — диаметр трубы (0.05 м); 0.0102

ρ — вязкость кислоты ($0.42 \cdot \frac{1}{100} = 0.000428 \text{ кг} \cdot \text{сек} / \text{м}^2$, здесь 0.42 — вязкость 98% HNO_3 в сантипуазах*);

η — удельный вес кислоты (1480 кг/м^3);

g — ускорение силы тяжести (9.81 м/сек^2).

Подставляя в уравнение для Re найденные значения, получаем:

$$Re = \frac{wd\rho}{\eta g} = \frac{0.3 \cdot 0.05 \cdot 1480}{0.000428 \cdot 9.81} = 52800$$

* Техническая энциклопедия, Справочник физ., хим. и техн. величин, т. 10, стр. 89. 92.

При $Re > 10\,000$ наблюдается устойчивое турбулентное движение; следовательно, в данном случае применимо уравнение:

$$\alpha_1 = A \omega^{0.8} d^{-0.2}$$

$$A^* = 0,0225 \cdot 36000^0.8 \frac{1^{0.8} c^{0.2} \lambda^{0.7}}{\eta^{0.5}}$$

где ω — скорость азотной кислоты (0,3 м/сек);
 d — диаметр трубы (0,05 м);
 γ — удельный вес азотной кислоты (1480 кг/м³);
 c_p — теплоемкость 98%-ной кислоты (0,46 ккал/кг·град);
 λ — теплопроводность азотной кислоты;
 η — вязкость 98%-ной кислоты при 55° (0,42·3,6 = 1,51 кг/м·час, 0,42 — вязкость в сантипуазах).

Теплопроводность определяется по уравнению Вебера**:

$$\lambda = 1,3 c_p \eta \sqrt[3]{\frac{\gamma}{M}}$$

где c_p — теплоемкость 98%-ной кислоты;
 η — удельный вес кислоты (1,48 кг/л);
 M — средний молекулярный вес 98%-ной кислоты (0,98·63 + 0,02·18 = 62);
 Находим значение λ :

$$\lambda = 1,3 \cdot 0,46 \cdot 1,48 \cdot \sqrt[3]{\frac{1,48}{62}} = 0,256 \text{ ккал/м·час·град}$$

Находим значение A :

$$A = 0,0225 \cdot 36000^0.8 \cdot \frac{1480^0.8 \cdot 0,46^0.2 \cdot 0,256^0.7}{1,51^0.5} = 1120$$

Определяем частный коэффициент теплопередачи α_1 :

$$\alpha_1 = A \omega^{0.8} d^{-0.2} = 1120 \cdot 0,3^0.8 \cdot 0,05^{-0.2}$$

$$\alpha_1 = 1120 \cdot 0,382 \cdot 1,82 = 780 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час·град}$$

При определении частного коэффициента теплопередачи α_2 от стенки трубы к воде для процесса свободной конвекции можно воспользоваться уравнением Нуссельта:

$$Nu = \frac{\alpha_2 d}{\lambda}$$

при условии, что произведение критериев Грасгофа и Прандтля соответствует неравенству:

$$(Gr \cdot Pr) > 20\,000\,000$$

* В. М. Рамм, Теплообменные аппараты, Госхимиздат, 1948, стр. 45—48, по курсу процессов и аппаратов химической технологии, Госхимиздат, 1959, стр. 157.

Определим значение критериев Прандтля и Грасгофа для данных условий*:

$$Pr = \frac{\eta c_p}{\lambda}$$

$$Gr = \frac{c_p^2 \gamma^2 \Delta T g}{\eta^2}$$

где η — вязкость теплоносителя (воды), кг/м·час;
 c_p — теплоемкость воды, ккал/кг·град;
 λ — теплопроводность воды, ккал/м·час;
 γ — удельный вес воды, кг/м³;
 β — коэффициент объемного расширения воды;
 ΔT — разность температур между стенкой и водой, °С;
 g — ускорение силы тяжести (1,27·10⁸ м/час²).

Отсюда
 Вязкость воды при средней ее температуре 25° равна 0,9 сантипуаза.

$$\eta = 0,9 \cdot 3,6 = 3,24 \text{ кг/м·час}$$

Теплопроводность воды при 25° равна 1,43·10⁻³ ккал/см·сек. Отсюда

$$\lambda = \frac{1,43 \cdot 3600}{10^3} = 0,515 \text{ ккал/м·час}$$

Коэффициент объемного расширения воды в диапазоне температур 22—28° (ср. = 25°) равен 0,00025. Среднюю разность температур принимаем, исходя из температуры стенки, равной 47°. Отсюда $\Delta T = 47 - 25 = 22$. Подставляя найденные значения в формулы критериев Pr и Gr , получаем:

$$Pr = \frac{3,24 \cdot 1}{0,515} = 6,3$$

$$Gr = \frac{0,06^3 \cdot 1000^2 \cdot 0,00025 \cdot 22 \cdot 1,27 \cdot 10^8}{3,24^2} = 14\,400\,000$$

Произведем критериев равно: $Pr \cdot Gr = 6,3 \cdot 14\,400\,000 = 9,07 \cdot 10^7$. Следовательно, можно пользоваться уравнением Нуссельта**:

$$Nu = 0,135 (Pr \cdot Gr)^{0.38} = \frac{\alpha_2 d}{\lambda} = (9,07 \cdot 10^7)^{0.38} \cdot 0,135$$

Подставим в это уравнение значения d и λ и решим его относительно α_2 :

$$\frac{0,2 - 0,06}{0,515} = (9,07 \cdot 10^7)^{0.38} \cdot 0,135 \quad \alpha_2 = 480 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час·град}$$

* В. М. Рамм, Теплообменные аппараты, Госхимиздат, 1948, стр. 44.

** К. Ф. Павлов, П. Г. Романков и др., Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии, Госхимиздат, 1959, стр. 173.

Общий коэффициент теплопередачи будет равен:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{\delta}{\lambda}} = \frac{1}{\frac{1}{780} + \frac{1}{480} + \frac{0,005}{175}} = 285 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град}$$

Необходимая поверхность охлаждения:

$$F = \frac{Q}{K\Delta T} = \frac{84\,000}{285 \cdot 34,2} = 8,6 \text{ м}^2$$

Это соответствует удельной поверхности охлаждения на 1 м³/сутки HNO₃:

$$f = \frac{8,6}{24} = 0,36 \text{ м}^2$$

Практически удельная поверхность холодильника концентрированной азотной кислоты, установленного после отбелочной колонны, составляет 0,35—0,37 м² на 1 м³ HNO₃ в сутки.

7. Элементы себестоимости 1 м³ разбавленной азотной кислоты

Ниже в качестве примера приведена форма калькуляции себестоимости 1 т разбавленной азотной кислоты (в пересчете на HNO₃).

Статьи расхода	Единица измерения	Количество
1. Сырье и материалы (всего)	Руб.	0,287
в том числе:		
аммиак (100%-ный)	т	0,048
платина (безвозвратные потери)	г	
2. Энергетические затраты	Руб.	
в том числе:		
электроэнергия	квт-ч	115
вода (химически очищенная)	м ³	1,15
вода (производственная)	м ³	150
Отходы — пар давлением 11 атм (без учета внутренних нужд установки)	т	0,7
3. Заработная плата с начислениями	Руб.	
4. Амортизационные отчисления	Руб.	
5. Цеховые расходы	Руб.	
Итого цеховая себестоимость 1 т кислоты	Руб.	
6. Заводские расходы	Руб.	
7. Коммерческие расходы	Руб.	
Всего коммерческая себестоимость 1 т кислоты	Руб.	

При составлении калькуляции необходимо учитывать следующее:

1. Амортизационные отчисления слагаются из двух частей: амортизационные отчисления от сметной стоимости технологического оборудования, равные 8,9%; амортизационные отчисления от сметной стоимости строительно-производственных частей, равные 2,7%. Если исходить из среднего процента амортизационных отчислений от общей сметной стоимости, можно принимать 7%.
2. Цеховые расходы слагаются из расходов на содержание административно-технического персонала, затрат на отопление и вентиляцию, стоимости ремонта оборудования и зданий, затрат на подвозку материалов и др.
3. Заводские расходы исчисляются в размере 10% от стоимости переделки, величина которой определяется как разность между цеховой себестоимостью и стоимостью сырья (в данном случае стоимостью аммиака и платины).
4. Коммерческие расходы исчисляются в размере 2,5% от заводской себестоимости продукта.

ЛИТЕРАТУРА

- В. И. Атрощенко, И. И. Гельперин, А. П. Засорин, В. И. Конвисар, А. Я. Крайняя, А. Г. Лейбуш, А. Р. Ястребенек, Методы расчетов по технологии связанного азота, изд. Харьковского университета, 1960 г.
- С. И. Каргин, Некоторые уравнения для расчетов в производстве крепкой азотной кислоты прямым синтезом, Хим. пром., № 6, 503 (1959).

жидкость не станет кипеть. После этого колбы протирают сна-
ружи сухим полотенцем и взвешивают на аналитических весах.

Пробы аммиачно-воздушной (или аммиачно-воздушно-кис-
лородной) 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 шарооб-
разной колбы. Вслед за первой парой проб, не закрывая газо-
ходов, сразу же отбирают вторую пару проб. Отобранные пробы
охлаждают в весовой комнате; когда пробы примут температуру
окружающего воздуха, колбы протирают сухим полотенцем и
взвешивают.

По разности весов до и после отбора проб вычисляют вели-
чину навески отобранных газов.

Шарообразные колбы с пробой аммиачно-воздушной смеси
интенсивно встряхивают для того, чтобы аммиак целиком по-
глотился находящейся в колбе кислотой. После этого в колбы
вводят воздух, шлифы промывают дистиллированной водой, при-
чем промывные воды сливают в колбы. Избыток кислоты от-
титровывают прямо 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
дистиллированной водой. Промывные воды присоединяют к
жидкости в колбах.

Содержимое колб титруют 0,1 н. раствором едкого натрия
(или едкого кали).

Расчет ведут по следующим формулам:

1. Содержание NH_3 в аммиачно-воздушной смеси опреде-
ляют по формуле:

$$\% \text{NH}_3 = 100 \frac{(25K_{\text{H}_2\text{SO}_4} - V_{\text{NaOH}} K_{\text{NaOH}}) \cdot 0,001703}{g}$$

где $K_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ — поправка для 0,1 н. раствора H_2SO_4 ;

V_{NaOH} — объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на
титрование, мл;

K_{NaOH} — поправка для 0,1 н. раствора NaOH;

0,001703 — количество аммиака, соответствующее 1 мл 0,1 н.
раствора H_2SO_4 , г;
g — навеска газа, г.

2. Содержание NH_3 , окисленного до окиси азота, вычисляют
по формуле:

$$\% \text{NH}_3 (\text{ок.}) = 100 \frac{V_{\text{NaOH}} K_{\text{NaOH}} \cdot 0,001703}{g}$$

ГЛАВА IX

КОНТРОЛЬ ПРОИЗВОДСТВА

Для правильного проведения процессов, экономного расхо-
дования материалов и энергии, а также создания безопасных
условий работы необходим тщательный контроль отдельных
стадий производственного процесса.

Контроль процесса производства азотной кислоты осущест-
вляется посредством систематического анализа отбираемых
проб и применения контрольно-измерительных приборов, кото-
рые можно разделить на 2 группы:

1. Приборы, показывающие параметры процесса. Сюда от-
носятся термометры, манометры, расходомеры, счетчики и т. д.

2. Приборы, которые активно участвуют в регулировании
технологического процесса, ограничивают отклонения от нор-
мального технологического режима, предупреждают возмож-
ность аварии и даже, в случае необходимости, останавливают
работу цеха. Сюда относятся предохранительные клапаны, тер-
морегуляторы, регуляторы давления, отсекатели, прекращаю-
щие подачу аммиака в контактный аппарат, и т. д. Все эти при-
боры нашли широкое применение на азотнокислотных заводах.

В настоящей книге контрольно-измерительные приборы не
рассматриваются, излагаются лишь методы химического кон-
троля.

1. Определение степени контактирования

Степень контактирования определяют анализом проб газо-
вой смеси до и после катализатора. Одновременно проводят два
параллельных анализа.

Четыре шарообразные колбы емкостью по 0,5—0,6 л тща-
тельно промывают водой и шлифы их протирают фильтроваль-
ной бумагой. Шлифы и краны смазывают ланолиновой смазкой.
В колбы, предназначенные для отбора аммиака, наливают по
25 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 и добавляют по 2—3 капли рас-
твора индикатора метилового красного. В колбы, предназначен-
ные для отбора нитрозных газов, наливают по 15 мл 3%-ного
нейтрального раствора перекиси водорода. Из всех четырех со-
судов лабораторным вакуум-насосом или водоструйным насо-
сом выкачивают воздух до тех пор, пока находящаяся в них

где V_{NaOH} — объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование, мл;

K_{NaOH} — поправка для 0,1 н. раствора NaOH;

0,001703 — количество аммиака, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора NaOH, г;

g' — навеска газа, г.

3. Для расчета степени контактирования берут средние значения из двух определений (расхождение между параллельными определениями не должно превышать 0,1%).

Степень контактирования (в %) вычисляют по формуле:

$$100 \frac{\% \text{NH}_3(\text{ок.})}{\% \text{NH}_3}$$

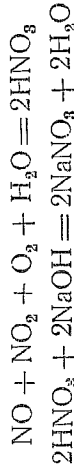
Зная содержание NH_3 в газовой смеси в % вес., можно вычислить его в % объема:

$$\frac{242,75 \cdot \% \text{NH}_3}{142,75 + \% \text{NH}_3}$$

2. Определение содержания окиси азота и кислорода в выхлопных газах

К отводной трубке для выхлопных газов каждого агрегата присоединяют широкогорлую стеклянную банку, закрытую пробкой с проходящими через нее двумя трубками: одна из них доходит до дна и служит для ввода газов, другая кончается сразу же под пробкой и служит для выхода газов. Из банки струя газа поступает в тройник и разделяется на две части: одна направляется в аппарат Орса для определения содержания кислорода; другая 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 титруют раствором едкого натра. При этом протекают реакции:



Для отбора пробы газа применяют круглодонную колбу емкостью 1—1,5 л, плотно закрывающуюся резиновой пробкой со вставленной в нее трубкой, снабженной стеклянным краном.

Колбу предварительно калибруют следующим образом. Из чистой колбы эвакуируют воздух до остаточного давления

60 мм рт. ст. Затем колбу переворачивают, погружают кран в сосуд с водой и открывают кран. Вода засасывается через открытый кран в колбу до тех пор, пока в колбе не установится атмосферное давление. После этого кран закрывают, колбу вытирают и взвешивают на технических весах с точностью до 1 г.

Для отбора газовой пробы из колбы также эвакуируют воздух до остаточного давления 60 мм рт. ст., после чего присоединяют колбу к газоотборной трубке, открывают кран и засасывают в колбу газ до прекращения шума в кране. Затем в колбу засасывают воду и встряхивают смесь для лучшего перемешивания газа с водой и ускорения процессов окисления и поглощения. Затем снова в колбу засасывают воду, повторяя эти операции до тех пор, пока не поглотятся все окислы и не прекратится поступление воды в колбу. После этого колбу взвешивают и 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 метилового красного и титруют 0,1 н. раствором едкого натра.

Из уравнения реакции взаимодействия окислов азота с водой и кислородом видно, что на образование 2 молей азотной кислоты расходуется 3 моля газа.

Следовательно, при образовании 2 молей азотной кислоты объем газа уменьшается в 3 раза (на 1 моль кислоты — в 1,5 раза).

В соответствии с этим для расчета суммарного содержания окислов азота в выхлопных газах применяют следующую формулу:

$$x = \frac{aK \cdot 2,24 \cdot 100}{(G_1 - G_2) + aK \cdot 2,24 \cdot 1,5} = \frac{224aK}{(G_1 - G_2) + 3,36aK}$$

где x — содержание $\text{NO} + \text{NO}_2$ в газе, % объемн.;
 a — объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование, мл;

K — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора NaOH к концентрации точно 0,1 н.;

2,24 — объем газа ($\text{NO} + \text{NO}_2$), соответствующий 1 мл 0,1 н. раствора NaOH, мл;

G_1 — вес колбы с водой при калибровании, г;

G_2 — вес колбы с водой и пробой газа, г;

f — фактор для приведения объема газа к нормальным условиям (760 мм рт. ст. и 0°);

1,5 — коэффициент, учитывающий сокращение объема газа при протекании реакции.

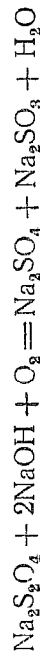
Определение содержания кислорода. Для поглощения кислорода в поглотительную пипетку аппарата Орса наливают щелочной раствор гидросульфита натрия или пирогаллола. Поглотительные пипетки должны быть заполнены раствором до метки; бюретка должна быть заполнена водой.

Приступая к анализу, несколько раз промывают бюретку анализируемым газом, затем заполняют ее газом до метки 100 мл.

Вначале газ из бюретки пропускают несколько раз в поглотительную пипетку (как описано ниже), залитую 30%-ным раствором NaOH (или KOH) для поглощения окислов азота. После этого приступают к определению кислорода.

Открывают кран, ведущий в поглотительную пипетку, и поднимают уравнительную склянку: газ проходит в пипетку, соприкасается там с насадкой, смоченной раствором гидросульфита натрия, поглощающим кислород из газа. Постепенно опускают уравнительную склянку, при этом газ переходит обратно в бюретку, продолжая опускание до тех пор, пока жидкость в пипетке не дойдет до начального уровня. Газ из бюретки перегоняют в поглотительную пипетку от 3 до 6 раз в зависимости от свежести раствора гидросульфита натрия. Затем устанавливают уровень жидкости в пипетке на метке и закрывают кран. Жидкость в бюретке и в уравнительной склянке устанавливают на одном уровне и замеряют по делениям шкалы бюретки уменьшение объема газа. После этого еще раз пропускают газ в пипетку, и если после вторичного поглощения объем газа не изменился, то определение считают законченным. Уменьшение объема газа вследствие поглощения кислорода, измеренное по шкале бюретки, дает непосредственное содержание его в газовой смеси (в % объема).

Щелочной раствор гидросульфита натрия является хорошим поглотителем кислорода, который абсорбируется по реакции:



Для приготовления раствора гидросульфита натрия растворяют 10 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ в 50 мл воды и прибавляют 50 мл 10%-ного раствора NaOH.

Щелочной раствор пирогаллола готовят следующим образом. Смешивают 1 объем 22%-ного водного раствора пирогаллола с 5—6 объемами 60%-ного раствора KOH; 1 мл полученного раствора поглощает 12 мл кислорода. Поглощение идет быстро при 15° и более высоких температурах; кислород поглощается полностью в течение 3 мин.

Вновь собранный или залитый свежими растворами поглотительный прибор Орса необходимо проверить путем определения содержания кислорода в обычном атмосферном воздухе, в котором, как известно, содержится 20,8% кислорода.

Колориметрический способ определения окислов азота в выхлопных газах. Для определения содержания окислов азота в выхлопных нитрозных газах применяют колориметр И. Н. Кузьминых и Э. Я. Турхана. В качестве эталонов служит набор стандартных трубок, наполненных газом с различным известным содержанием NO_2 . Цвет газа в каждой трубке соответствует определенному содержанию в нем окислов азота. Анализируемый газ пропускают через сухую трубку такого же размера, как стандартная, и, сравнивая цвет газа с цветом эталона, определяют содержание двуокиси азота в газе. Наблюдение ведут с торцовой части трубки.

Затем краны трубки закрывают и выжидают, пока содержащаяся в газе окись азота не окислится до NO_2 . Этот последний анализ дает общее содержание окислов азота в пробе газа, первое определение — содержание в газе двуокиси азота. Описанный метод анализа дает хорошие результаты, если в трубках не происходит конденсации паров воды.

3. Анализ щелоков, поступающих на инверсию

Определение углекислого натрия. В колбу емкостью 250 мл вводят при помощи пипетки 5 мл испытываемого щелока и прибавляют его дистиллированной водой до 100 мл. Прибавляют 2—3 капли 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:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1000 \frac{V_{\text{HCl}} K_{\text{HCl}} \cdot 0,0106}{b}$$

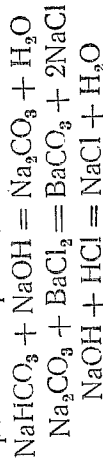
где V_{HCl} — объем 0,1 н. раствора HCl, израсходованного на титрование, мл;

K_{HCl} — поправка для 0,1 н. раствора HCl;

0,0106 — количество Na_2CO_3 (в г), соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора при титровании с фенолфталеином.

Определение двууглекислого натрия. 10 мл испытываемого щелока вводят при помощи пипетки в колбу. В эту же колбу доводят 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 фенолфталеина до обесцвечивания раствора.

При этом протекают реакции:



Содержание NaHCO_3 (в г/л) вычисляют по формуле:

$$\text{NaHCO}_3 = 1000 \frac{(K_{\text{NaOH}} \cdot 20 - K_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}) \cdot 0,0084}{10}$$

где K_{NaOH} — поправка для 0,1 н. раствора NaOH ;

K_{HCl} — поправка для 0,1 н. раствора HCl ;

V_{HCl} — объем 0,1 н. раствора HCl , израсходованного на титрование избытка едкого натра, мл;

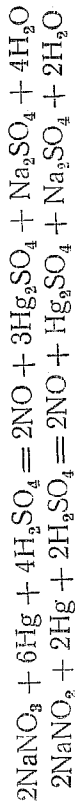
0,0084 — количество NaHCO_3 , соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора, г.

Определение азотнокислого и азотистокислого натрия. При определении азотнокислого и азотистокислого натрия вводят 5 мл испытываемого щелоча в стакан емкостью 250 мл, туда же добавляют 30—50 мл баритовой воды для осаждения CO_2 в виде углекислого бария. Осаждение ведут в горячем растворе. Раствор фильтруют в мерную колбу емкостью 250 мл, полученный осадок тщательно промывают. Промытый осадок высыпают, фильтрат вместе с промывными водами разбавляют в колбе до метки дистиллированной водой. В этом растворе далее определяют общее содержание азота и трехвалентный азот.

Определение общего содержания азота. Общее содержание азота определяют посредством разложения азотнокислого и азотистокислого натрия до окиси азота. Как разложение солей, так и замер объема окиси азота производят в нитрометре, состоящем из градуированной бюретки с краном и воронкой и уравнительной трубки, соединенных между собой снизу резиновой трубкой.

Тщательно промытый нитрометр заполняют совершенно чистой ртутью так, чтобы бюретка была заполнена до краев, а в уравнительной трубке уровень ртути был не ниже 5 см от резиновой трубки. Бюретку и трубку закрепляют в штативе, в воронку нитрометра наливают из колбы 5 мл приготовленного раствора. Осторожным поворотом крана раствор вводят в бюретку. Воронку промывают 1—2 мл дистиллированной воды, которую также сливают в бюретку. После этого в нитрометр вводят 5 мл серной кислоты (уд. в. 1,84 г/см³). При введении бюретку пробы, промывной воды и кислоты необходимо следить, чтобы вместе с жидкостью туда не попадали пузырьки воздуха. Затем бюретку вынимают из штатива и интенсивно встряхивают для более полного соприкосновения реагентов.

Реакции протекают по следующей схеме:



Образующаяся в ходе реакции окись азота собирается в бюретке над жидкостью. Реакцию считают законченной, когда объем газа в бюретке больше не изменяется. Затем бюретку укрепляют в штативе 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 вода в нее не поступала и чтобы газ не выходил через воду в атмосферу. При этом положенный замеряют объем газа в бюретке.

Измеренный объем газа приводят к нормальным условиям по формуле:

$$V_0 = V \frac{P}{763(1 + 0,00367t)}$$

где V_0 — объем при нормальных условиях (0° и 760 мм рт. ст.), мл;

V — измеренный объем, мл;

P — атмосферное давление, мм рт. ст.;

t — температура окружающей атмосферы, °С.

Содержание NaNO_3 и NaNO_2 в пересчете на NaNO_3 (в г/л) вычисляют по формуле:

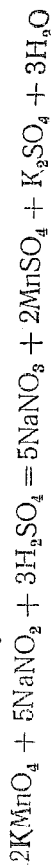
$$\text{NaNO}_3 = \frac{V_0 \cdot 0,00379 \cdot 250 \cdot 1000}{5 \cdot 5}$$

где V_0 — объем окиси азота при нормальных условиях, мл;

0,00379 — количество NaNO_3 , соответствующее 1 мл газобразной окиси азота, г.

Определение содержания азотистокислого натрия. 10 мл испытываемого раствора (из отобранной пробы) переносят пипеткой в мерную колбу емкостью 500 мл, доливают содержимое колбы дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Этот раствор далее ведут титрование. В конечную 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. Этот раствор нагревают до 40° и при этой температуре и постоянном перемешивании титруют приготовленным раствором азотистокислого натрия до исчезновения окраски перманганата.

Азотистокислый натрий взаимодействует с марганцевокислым калием по реакции:



Содержание NaNO_2 (в г/л) вычисляют по формуле:

$$\text{NaNO}_2 = \frac{0,00345 \cdot 20 \cdot K \cdot 500 \cdot 1000}{10a} = \frac{3450K}{a}$$

где K — поправка для 0,1 н. раствора KMnO_4 ;

0,00345 — количество NaNO_2 , соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 , г;

a — объем разбавленного нитрит-нитратного раствора, израсходованного на титрование, мл.

Полученный результат умножают на коэффициент 1,23 и зычитают из найденного по показателям нитрометра количества азотнокислого натрия. Таким образом находят истинное содержание азотнокислого натрия в испытуемом щелоче.

4. Анализ азотной кислоты

Разбавленная (слабая) азотная кислота, согласно техническим условиям ТУ АУ-112—56, должна удовлетворять следующим требованиям:

	1-й сорт	2-й сорт	3-й сорт
Содержание HNO_3 , %, не менее	55	47	45
Содержание окислов азота в пересчете на N_2O_5 , %, не более	0,2	0,2	0,2
Содержание твердого остатка (прокаленно-го), %, не более	0,05	0,1	0,1

Кислота может быть бесцветной или иметь слегка желтоватый оттенок и не должна содержать осадка.

Качество концентрированной азотной кислоты регламентируется ГОСТ 701—58:

Внешний вид	1-й сорт	2-й сорт
Бесцветная или желтоватая оттенком жидкость		
Содержание азотной кислоты HNO_3 , %, не менее	98	97
Содержание окислов азота в пересчете на N_2O_5 , %, не более	0,3	0,4
Содержание твердого остатка, %, не более	0,03	0,05
Содержание серной кислоты H_2SO_4 , %, не более	0,08	0,12

Определение концентрации азотной кислоты ареометром. Если пробу отбирают из аппарата, то первую порцию кислоты, оставшуюся в пробоотборной трубке, сливают, чтобы была уверенность в том, что проба кислоты отобрана непосредственно из аппарата. Затем в цилиндр набирают столько кислоты, чтобы при погружении ареометра он был заполнен кислотой до краев. При отборе пробы необходимо обязательно надевать резиновые перчатки и очки. В цилиндр с пробой кислоты погружают ареометр и термометр. Показания по термометру и ареометру отчитывают, когда установится температура, причем ареометр и термометр не должны соприкасаться между собой и касаться стенок цилиндра. Отсчет производят по верхнему краю мениска. Концентрацию кислоты находят по таблицам, приведенным в Приложениях (стр. 498 и сл.).

Определение общей кислотности. Стеклянную ампулку с длинным оттянутым 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 в ампулку 2—3 г кислоты, кончик ампулки обтирают фильтровальной бумагой и запаивают на горелке. Ампулку с кислотой взвешивают. Навеску кислоты находят как разность между результатами второго и первого взвешивания.

Взвешенную ампулку помещают в банку бесцветного стекла, в которую предварительно налито 100—150 мл дистиллированной воды, и раздавливают стеклянной палочкой ампулку. Тщательно дробят все кусочки капилляра и интенсивно перемешивают. Затем добавляют избыток 1 н. раствора NaOH (при навеске кислоты 2 г требуется 35 мл раствора щелочи), несколько капель раствора метилового оранжевого и оттитровывают избыток щелочи 1 н. раствором HCl . Делают два параллельных определения. Общую кислотность вычисляют по формуле:

$$\% \text{HNO}_3 = 100 \frac{(V_{\text{NaOH}} K_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}} K_{\text{HCl}}) \cdot 0,063}{g}$$

где V_{NaOH} — объем 1 н. раствора NaOH , взятого для титрования, мл;

K_{NaOH} — поправка для 1 н. раствора NaOH ;

V_{HCl} — объем 1 н. раствора HCl , израсходованного на обратное титрование, мл;

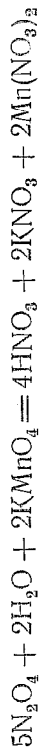
K_{HCl} — поправка для 1 н. раствора HCl ;

0,063 — количество HNO_3 , соответствующее 1 мл 1 н. раствора, г;

g — навеска анализируемой кислоты, г.

Расхождение между параллельными определениями не должно превышать 0,3%.

Определение содержания окислов азота. В коническую колбу наливают около 100 мл воды и 20 мл 0,1 н. раствора $KMnO_4$ и нагревают до 40—50°. Анализируемую кислоту набирают в пипетку Лунге—Рей и взвешивают ее на аналитических весах. Затем 10—12 г кислоты выливают из пипетки в колбу с раствором $KMnO_4$. При этом протекает следующая реакция:



Пипетку снова взвешивают. Разность между весами пипетки до и после выливания кислоты дает навеску кислоты, взятую для анализа. После остывания раствора добавляют 20 мл 20%-ного раствора KJ , при взаимодействии которого с избытком марганцевоокислого калия выделяется свободный йод по реакции:



Выделившийся йод оттитровывают 0,1 н. раствором $Na_2S_2O_3$, добавляя в конце титрования 1—2 мл раствора крахмала.

Содержание окислов азота в пересчете на N_2O_4 вычисляют по формуле:

$$\% N_2O_4 = 100 \frac{(V_{KMnO_4} K_{KMnO_4} - V_{Na_2S_2O_3} K_{Na_2S_2O_3}) \cdot 0,0046}{g}$$

где V_{KMnO_4} — объем 0,1 н. раствора $KMnO_4$, взятого для анализа, мл;

K_{KMnO_4} — поправка для 0,1 н. раствора $KMnO_4$;

$V_{Na_2S_2O_3}$ — объем 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на обратное титрование, мл;

$K_{Na_2S_2O_3}$ — поправка для 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$;

0,0046 — количество N_2O_4 , соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора, г;

g — навеска кислоты, г.

Определение содержания серной кислоты. Набирают анализируемую кислоту в пипетку Лунге—Рей и взвешивают ее на аналитических весах с точностью до 0,1 мг; выпускают 8—10 г кислоты из пипетки в фарфоровую чашку и снова пипетку взвешивают. Разность весов дает навеску кислоты. Кислоту в чашке упаривают на водяной бане до удаления основного количества азотной кислоты, после чего добавляют по каплям раствор формалина до полного прекращения выделения бурых паров. При этом протекают следующие реакции:



Затем нагревание продолжают еще 10—15 мин. для удаления избытка формалина. Остаток в чашке смывают дистиллированной водой в стакан, добавляют несколько капель раствора метилового оранжевого и титруют 1 н. раствором $NaOH$.

Содержание H_2SO_4 вычисляют по формуле:

$$\% H_2SO_4 = 100 \frac{V_{NaOH} K_{NaOH} \cdot 0,049}{g}$$

где V_{NaOH} — объем 1 н. раствора $NaOH$, израсходованного на титрование, мл;

K_{NaOH} — поправка 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 (% HNO_3)_{общ.} и содержания H_2SO_4 , по формуле:

$$\% HNO_3 = (\% HNO_3)_{общ.} - 1,29 \cdot \% H_2SO_4$$

5. Анализ серной кислоты

Определение содержания серной и азотной кислоты в органической кислоте. Набирают в цилиндр столько кислоты, чтобы после погружения ареометра он был заполнен кислотой до краев. Затем погружают в цилиндр ареометр и термометр. Когда температура установится, делают отчет показаний, при этом ареометр не должен касаться термометра и стенок цилиндра. Отсчет производят по верхнему краю мениска. Удельный вес приводят к 15° по следующей формуле:

$$d_{15} = d_t + a(t - 15)$$

где d_{15} — удельный вес при 15°;

d_t — удельный вес, измеренный при температуре t ;

a — температурный коэффициент для серной кислоты данного удельного веса.

Ниже приведены значения температурного коэффициента a для серной кислоты различного удельного веса:

Уд. вес, г/см ³	a	Уд. вес, г/см ³	a
1,46—1,48	0,00080	1,61—1,64	0,00015
1,48—1,55	0,00085	1,64—1,69	0,00100
1,55—1,61	0,00090		

По рассчитанному таким образом удельному весу при 15° по таблице 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 сравняется с окраской по шкале-эталонной. По эталону, окраска которого соответствует окраске испытуемой пробы, определяют содержание азотной кислоты в исследуемой отработанной кислоте.

При содержании в отработанной кислоте более 0,5% HNO_3 пробы перед анализом разбавляют серной кислотой, не содержащей HNO_3 , до тех пор, пока азотной кислоты в пробе будет менее 0,5%. В этом случае полученное содержание умножают на разбавление.

Приготовление эталонных растворов. Серная кислота для приготовления эталонов 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 .

Соль Мора. Растворяют 130 г соли Мора в 850 мл дистиллированной воды, прокипяченной и охлажденной до 70°. Раствор охлаждают до 20—40°, добавляют 20 мл серной кислоты (1 : 4), фильтруют и разбавляют водой до 1 л. Шкала эталонов состоит из 14 пробирок бесцветного стекла с одинаковым диаметром. В каждую пробирку наливают 8,5 мл серной кислоты, добавляют 1,5 мл раствора соли Мора и перемешивают. Затем в каждую пробирку добавляют 0,5 мл соответствующего стандартного раствора нитрозы, пробирки сразу запечатывают и перемешивают их содержимое.

Стандартные растворы нитрозы готовят с содержанием азотной кислоты 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 .

Прозрачные вначале эталонные растворы вскоре мутнеют вследствие выпадения сернокислых солей, но через 15—20 час. соли оседают и эталоны становятся пригодными к употреблению.

Определение концентрации купоросного масла. В сухой предварительно взвешенный стаканчик наливают 1,5—2 г купоросного масла и быстро взвешивают на аналитических весах. Навеску купоросного масла определяют по разности весов стаканчика с кислотой и пустого стаканчика.

В стакан или колбу наливают 100—150 мл дистиллированной воды, опускают туда стаканчик с купоросным маслом, размешивают, добавляют несколько капель раствора метилового красного 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} — поправка 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 концентрирования азотной кислоты, вып. 11, Госхимиздат, 1958; Контроль в цехе производства концентрированной азотной кислоты методом прямого синтеза, ч. 1 и 2, вып. 12, Госхимиздат, 1959.

Автоклав. При обработке жидких окислов азота кислотом в автоклаве в случае попадания в него масла из редуктора мешалки либо в результате неаккуратного ремонта аппарата может произойти взрыв.

Кроме того, при случайном смешении жидких окислов азота с маслом и особенно с дихлорэтаном, применяемым иногда для обезжиривания деталей, может образоваться смесь, способная взрываться. Взрыв или самовозгорание могут также произойти при соприкосновении с азотной кислотой или меланжем древесной стружки, опилок, соломы, кусков древесины, тряпок, чухотаминных материалов. Промасленные и даже сухие хлопчатобумажные материалы могут возгораться при попадании чистого газообразного кислорода или воздуха, обогащенного кислородом, в атмосферу производственных помещений.

Таким образом, в атмосфере производственных помещений с возможностью возникновения пожаров и взрывов, а также травматизма обслуживающего персонала. Однако при строгом соблюдении технологического режима, инструкции по технике безопасности и высокой культуре производства азотной кислоты создаются вполне 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 нельзя производить ремонт на ходу, следует отключить аппарат, освободить его от содержимого, промыть водой или паром паром или газообразным азотом и, наконец, воздухом. Только после такой подготовки можно приступить к ремонту аппарата, получив предварительно письменное разрешение начальника цеха, начальника смены и других лиц (согласно инструкции).

На период ремонта вывешиваются соответствующие объявления, запрещающие во избежание аварии включать насосы и другое оборудование.

2. На паровых котлах, танках с жидким аммиаком, кислородных или воздушных ресиверах, на нагревательных линиях от насосов и других участках должны быть установлены предохранительные клапаны, которые подвергают систематической проверке. Не разрешается перегрузка клапанов добавочным грузом или ограничением их действия каким-либо другим способом.

3. На перечисленных аппаратах и на линиях от компрессоров должны быть установлены манометры с нанесенной на

ГЛАВА X

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ И ОХРАНА ТРУДА

В производстве азотной кислоты употребляются аммиак, окислы азота, серная кислота, кислород и другие вещества как в чистом виде, так и в виде различных смесей. Многие из этих веществ обладают токсическими свойствами либо являются огнеопасными (как, например, азотная кислота при соприкосновении с древесной, соломенной и другими органическими веществами), либо образуют взрывчатые смеси (как, например, смесь аммиака с воздухом или кислородом, смесь жидких окислов азота с жидким аммиаком или органическими ненасыщенными соединениями).

В атмосфере газообразного кислорода возможно самовозгорание органических материалов. Жидкий аммиак, азотная кислота, серная кислота обладают обжигающим действием; особенно сильное обжигающее действие производят жидкий аммиак и кислоты при попадании на слизистые оболочки. Наибольшей опасности в этом случае подвергаются глаза.

Взрывоопасными участками в производстве азотной кислоты являются:

Отделение конверсии аммиака. При увеличении концентрации аммиака в смеси с воздухом в зоне катализатора могут происходить взрывы, разрушительное действие которых распространяется на смежную аппаратуру.

Котел-утилизатор, который при перегреве, недостатке воды или по другим причинам может взорваться.

Нитрозные вентиляторы. В улитках и на лопатках нитрозных вентиляторов, установленных перед кислотными башнями, иногда наблюдается отложение аммонийных солей азотной кислоты; соприкосновение вращающихся частей ротора с такими отложениями на статоре может привести к взрыву с разрушением агрегата.

Образование и накопление этих солей могут происходить в период затяжного пуска контактного аппарата, когда возможно просоки аммиака через катализатор и последующее образование солей азотной кислоты при пониженных температурах. Под действием центробежной силы соли отлагаются и накапливаются в улитке и на лопатках вентиляторов.

шкалу контрольной чертой красного цвета. Повышение давления сверх отмеченного красной чертой не допускается.

4. Щиты управления и штурвалы вентиля и задвижек необходимо располагать в местах, не затесненных аппаратурой и коммуникациями, и устанавливать на высоте, удобной для обслуживания.

5. Проходы между аппаратурой, 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: для защиты от окислов азота и паров азотной кислоты — противогаз марки В с коробкой желтого цвета, для защиты от паров аммиака — противогаз марки К с коробкой зеленого цвета. Аппаратчик должен быть снабжен также резиновыми перчатками и защитными очками.

7. При неисправности установленных автоматических приборов пуск агрегата не разрешается.

8. В случае аварийного прекращения подачи электроэнергии, воды или сырья работа агрегата, отделения или цеха прекращается. Последующий пуск агрегатов, потребляющих ток высокого напряжения, производится дежурным электриком. При пользовании лампочками переносного освещения они должны питаться током напряжением не выше 12 в.

9. Все движущиеся части машин и строительные проемы должны иметь ограждения. Подъемные краны и другие механизмы должны содержаться в исправности и проверяться перед использованием. Обтирочный материал разрешается хранить только в специальных металлических ящиках. В цехе должны быть развешены сухие огнетушители и поставлены ящики с песком, сооружены ванны и души для быстрого обмыва пострадавших водой, а также должны иметься аптечки для оказания первой помощи.

Аппаратчики допускаются к работе только после проверочных испытаний на знание инструкции по технике безопасности.

Предельно допустимые концентрации токсичных газов и паров в воздухе рабочих помещений:

Вещества	Концентрация мг/л
Аммиак	0,02
Керосин (в пересчете на углерод)	0,3
Окислы азота (в пересчете на N ₂ O ₅)	0,005
Окись углерода	0,02
Ртуть металлическая	0,00001
Серная кислота и серный ангидрид	0,001

Вещества	Концентрация мг/л
Сероводород	0,01
Спирт метиловый	0,05
Спирт этиловый	1,00
Хлористый водород и соляная кислота (в пересчете на хлористый водород)	0,01
Дихлорэтан	0,01

2. Противопожарные мероприятия

При возникновении пожара в действующем цехе обслуживающий персонал обязан немедленно принять меры к ликвидации пожара. Одновременно вызывается заводская пожарная команда.

Для облегчения работ по ликвидации возникшего пожара необходим свободный доступ к местам расположения пожарного инвентаря, которым пользуются до приезда пожарной команды. Поэтому не разрешается загромождать проходы между аппаратами, подходы к лестницам и дверям посторонними предметами.

Подъезд к производственному зданию всегда должен быть свободен.

В связи с этим ремонт подземных коммуникаций, сопряженный с раскопкой грунта и, следовательно, с нарушением целостности подъездных дорог, производится только с разрешения пожарной охраны и в самые сжатые сроки.

Сварочные работы при ремонте аппаратуры или коммуникаций внутри цеха производятся 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 специальных изолированных помещениях, использованные обтирочные материалы — в металлических ящиках, установленных в стороне от рабочих мест.

Внутренние противопожарные водопроводные краны не следует применять в случае возгорания электрических установок, находящихся под напряжением, а также сильно разогретых машин и аппаратов. В этих случаях для тушения пожара рекомендуется пользоваться азотом из баллонов.

Для ликвидации горения газа, выходящего из аппарата или коммуникации в помещении, применяют также азот. При малом очаге горения можно пользоваться баллоном с азотом. В цехах с большей вероятностью возгорания газов предусматривается специальная противопожарная сеть, в которую подается азот с центрального пункта.

В тех случаях, когда для тушения нельзя использовать воду, применяют ручные пенные огнетушители. При возгорании небольших количеств пролитых жидкостей для тушения рекомендуется пользоваться сухим песком, засыпая им очаг горения.

Небольшие очаги загорания могут быть ликвидированы путем набрасывания тяжелых тканей, одежды, асбестового полотна. После ликвидации пожара очаг загорания обливают водой (если тушение водой допустимо) и убирают остатки.

3. Меры первой помощи

При ожогах азотной кислотой необходимо немедленно обильно пораженное место большим количеством воды, затем промыть 2%-ным раствором NaHCO_3 , после чего 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 раздеваться следует под душем или в ванне с помощью других людей.

При попадании на кожу концентрированной серной кислоты необходимо осторожно снять кислоту ватным тампоном, после чего промыть обожженное место водой, затем 2%-ным раствором соды и, смазав вазелином, наложить повязку.

В случае вдыхания газообразных окислов азота или паров азотной кислоты пострадавшего прежде всего надо вынести на свежий воздух, дать выпить возможно большее количество молока, а в случае надобности применить кислородное дыхание. При поражении дыхательных путей аммиаком рекомендуется выйти на свежий воздух и принять внутрь разбавленный раствор винной или лимонной кислоты с сахаром.

При термических ожогах обгоревшую одежду пострадавшего следует разрезать и осторожно снять, не касаясь обожженных мест. На ожог накладывают компресс из 1%-ного раствора марганцевокислого калия (компресс без бумаги). Смазывать такие ожоги маслом или вазелином не следует.

4. Обезвреживание отходов производства

В производстве азотной кислоты неизбежны потери некоторого количества сырья (аммиак, растворы соды, извести и др.) и азотной кислоты, а также выхлопных окислов азота.

При промывке аппаратуры, в случае подготовки ее к ремонту, или при внезапных пропусках кислоты через неплотности коммуникаций агрессивные вещества могут проникнуть

в общую канализационную систему и далее в водоемы или же в трубопроводы, выполненные из углеродистой стали, и вызвать их коррозию. Во всех случаях присутствие в отработанной воде химически агрессивных реагентов причиняет значительный ущерб как внутризаводскому хозяйству, так и фауне и флоре близлежащих местностей.

Аналогичный вред причиняют отводимые в атмосферу выхлопные окислы азота, газы из электрофильтров, содержащиеся туман серной кислоты, сернистый газ и серный ангидрид, а также проникающий в воздух газообразный аммиак и другие агрессивные пары и газы.

Обезвреживание жидких и газообразных отходов производства в последнее время уделяется особенно большое внимание. В связи с этим следует упомянуть о некоторых способах обезвреживания, получивших распространение в промышленности.

Обычно для сбора азотной кислоты, вытекающей при промывке аппаратуры или внезапных утечках, устанавливают приемники, в которые кислота сливается через трубопроводы или открытые каналы. Из этих сборников кислота после соответствующей обработки возвращается в производственный цикл. Таким образом стараясь не допустить проникания кислоты в канализационную систему. Если этого не удается избежать в отработанная вода сильно подкисляется, ее перед сбросом в водоем обрабатывают известью, после чего фильтруют на вакуум-фильтрах, отделяя от шлама.

Для обезвреживания выхлопных газов, содержащих окислы азота, применяют увеличенную по объему щелочную абсорбцию. В последнее время предложен способ сжигания выхлопных газов в смеси с метаном или другим горючим газом на катализаторе с использованием выделяющегося тепла для получения водяного пара.

Процесс основан на восстановлении окислов азота до свободного азота с образованием CO_2 и H_2O при сжигании горючего газа на катализаторе. Одномеренно происходит окисление части метана свободным кислородом, содержащимся в выхлопных окислах азота:



Сущность технологической схемы сводится к следующему. Выхлопные газы, предварительно подогретые до 480° , смешиваются с горючим газом и поступают на катализатор (платина, родий, палладий, никель), где вследствие выделения тепла реакция температура повышается до 870° . Тепло нагретых газов используется в котле-утилизаторе для получения пара, остаточное тепло газов используется в турбине расширения.

В газах, выбрасываемых в атмосферу, визуальное определение окислов азота локализует их отсутствие.

Установка работает под давлением 6,5—7 атм.

Содержание избыточного кислорода в выхлопных газах азотнокислотных установок, работающих при повышенном давлении, составляет 3—4%, содержание окислов азота 0,2—0,3%. Следовательно, расход метана определяется главным образом содержанием кислорода в газах, а на восстановление окислов азота расходуется избыток метана в количестве 5—10%.

При содержании 4% кислорода в выхлопных газах расходные коэффициенты и выработка пара составляют:

	На 1 т HNO ₃	На 1 т азота
Метан, м ³	67	~300
Вода (для питания котла), м ³	1,106	4,98
Выработка пара, т	0,95	4,28

ЛИТЕРАТУРА

Н. В. Соловьев, П. И. Ермилов, Н. А. Стрельчук, Основы техники безопасности и противопожарной техники в химической промышленности, Госхимиздат, 1960.

ГЛАВА XI

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АППАРАТУРЫ, ПРИМЕНЯЕМОЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

В производстве азотной кислоты аппаратура работает в условиях воздействия сильно агрессивных сред, а иногда при высоких температурах и давлениях. В производстве разбавленной и концентрированной азотной кислоты употребляются такие вещества, как аммиак, кислород, нитрозные газы, азотная кислота, окислы азота, серная кислота, смеси серной и азотной кислот, растворы щелочей и солей.

В связи с многообразием сред и условий, возникающих при производстве азотной кислоты, для изготовления аппаратуры и коммуникаций требуется применение самых разнообразных материалов.

Сравнительная оценка коррозионной стойкости металлов производится по следующей шкале (ГОСТ 5272—50):

Группа стойкости металлов	Скорость коррозии мм/год	Балл
I. Совершенно стойкие	менее 0,001	0
II. Весьма стойкие	свыше 0,001 до 0,005	1
	» 0,005 » 0,01	2
III. Стойкие	» 0,01 » 0,05	3
	» 0,05 » 0,1	4
IV. Пониженно стойкие	» 0,1 « 0,5	5
	» 0,5 » 1,0	6
V. Малостойкие	» 1,0 » 5,0	7
	» 5,0 » 10,0	8
VI. Нестойкие	» 10,0	9

1. Углеродистые стали и чугуны

Содержание углерода в углеродистой стали колеблется от 0,2 до 2,3%, плотность стали 7,8 г/см³, температура плавления лежит в пределах 1350—1500°. В чугунах содержание углерода находится в пределах 2,5—5%, температура их плавления

1100—1200°. Из углеродистой стали изготавливают трубы, фланцы, болты и аппаратуру для аммиака. Углеродистая сталь нестойка к действию азотной кислоты:

Концентрация азотной кислоты, %	Потери веса г/час.м ²	Концентрация азотной кислоты, %	Потери веса г/час.м ²
0,51	7,27	27,1	Бурное растворение
1,20	19,72	40,5	8,39
6,1	96,49	63,2	2,73
17,1	551,30	88,8	0,84

состав испытаний стали: 0,19% С, 0,14% Si, 0,43% Mn, 0,02% P, 0,017% S; температура испытания 25°.

Из чугуна изготавливают трубы, вентили, центробежные насосы, станины под оборудование, арматуру и отдельные детали аппаратуры.

С повышением содержания HNO₃ свыше 40,5% коррозия стали резко замедляется. Поэтому для хранения меланжа применяют исключительно стальную аппаратуру. Ниже приведены данные о действии на сталь азотной кислоты и меланжа с различным содержанием воды:

Жидкая фаза	Потери веса, г/час.м ² в жидкой фазе над жидкой фазой
Азотная кислота 99%-ная	0,51
Меланж (91% HNO ₃ , 7,4% H ₂ SO ₄)	0,15
То же + 10% воды	0,11
То же + 30% воды	0,45
То же + 50% воды	0,99

Водные растворы серной кислоты, содержащие свыше 69% H₂SO₄, слабо воздействуют на углеродистые стали:

Концентрация H ₂ SO ₄ , %	Потери веса, г/час.м ²		
	при 20°	при 40°	при 60°
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 применяют центробежные насосы, хранилища для купоросного масла и меланжа, изготовленные из углеродистой стали и чугуна. Жидкие окислы азота можно надежно хранить в стальных баллонах из-под кислорода или в обычных железнодорожных цистернах, предназначенных для перевозки жидкого аммиака. Однако

аппаратуру для производства жидкой четырехоксида азота, в которую может проникнуть вода, следует выполнять из алюминия или специальных сталей.

2. Нержавеющие и жаростойкие стали

Специальные стали получили в азотной промышленности исключительно широкое применение. Из этих сталей различных марок изготавливается вся аппаратура азотнокислотных установок, работающих под повышенным давлением, начиная от смесителя аммиака с воздухом и кончая выхлопной трубой. На азотнокислотных установках, работающих при атмосферном давлении, из этих сталей изготавливают всю аппаратуру, начиная от газового холодильника до аппаратуры отделения щелочной абсорбции.

Согласно ГОСТ 5632—51 специальные стали этих марок можно разделить на три группы:

I группа — нержавеющая и кислотостойкая сталь. Нержавеющей называется сталь, обладающая стойкостью к атмосферной коррозии, кислотостойкой — сталь, хорошо сопротивляющаяся коррозии под действием различных агрессивных сред.

II группа — окалинностойкая и жароупорная сталь. Окалинстойкой называется сталь, не образующая окалинны (стойкость к газовой коррозии) при высокой температуре, жаропрочной — сталь, сохраняющая достаточную прочность и окалинностойкость при высокой температуре.

III группа — сплавы с высоким омическим сопротивлением, т. е. обладающие высоким удельным электрическим сопротивлением и одновременно окалинностойкие при рабочих температурах.

Наибольшее применение для изготовления аппаратуры производства азотной кислоты получили стали следующих марок:

Сталь	Марки	Химический состав, %									
		C	Si	Mn	Cr	Ni	Ti	S	P		
Хромистая	X17	<0,12	<0,8	<0,7	16—18	<0,6	—	0,03	0,035		
Хромоникелевая	1X18H9	<0,14	<0,8	<2,0	17—20	8—11	—	0,03	0,035		
Хромоникелетитановая	1X18H9T	<0,12	<0,8	<2,0	17—20	8—11	до 0,8	0,03	0,03		
Хромоникелевый сплав	X20H80	<0,15	<0,5	<1,5	20—23	75—78	Fe	0,025	0,03		

Стали марок X17, 1X18H9, 1X18H9T относятся к I группе, сплав марки X20H80 — к III группе.

Физические и механические свойства сталей некоторых марок приведены ниже:

Марка	Сопротивление разрыву кг/мм ²	Удлинение %	Твердость по Бринеллю
X17	56—125	30—12	150—228
IX18H9	60—75	45	150—180
IX18H9T	56—75	45	145—160
X20H80	63	35	130—220

Хромоникелевая сталь марки IX18H9 имеет температуру плавления 1400°, теплоемкость стали 0,12 кал/г, теплопроводность 0,039 кал/см·сек·град.

При введении в сталь до 10% хрома металл приобретает стойкость к атмосферной коррозии (нержавеющая сталь), повышение содержания хрома до 15% придает стали устойчивость к действию азотной кислоты. Однако коррозионная стойкость металла сильно зависит также от условий термической обработки. Для стали, содержащей 17% хрома (сталь X17), оптимальной температурой термической обработки является 760—780°. Повышение температуры обработки до 1000° приводит к уменьшению коррозионной стойкости стали, которая становится при этом непригодной к применению в аппаратуре, содержащей кислоту 50—60%-ную азотную кислоту. При изготовлении из такой стали аппаратуры методом электросварки металл должен быть отожжен при 760—780°, чтобы сварной шов и прилегающая к нему кромка приобрели устойчивость к коррозии.

Некоторая крупногабаритная аппаратура не может быть подвергнута отжигу и изготовляется на заклепках. Заклепки выполняются из стали, также содержащей 17% хрома, перед употреблением выдерживаются в течение 30 мин. в электрических печах при 740—780° и быстро расклепываются в горячем состоянии. Клепка не должна заканчиваться при низкой температуре. Нагревание заклепок более одного раза недопустимо.

Присадка никеля к сплаву железа с хромом придает стали большую пластичность, благодаря чему сталь более удобно применять при изготовлении аппаратуры. Хромоникелевые стали относятся к немагнитным сталям и имеют аустенитную структуру. Аппаратура, изготавливаемая методом сварки из стали марки IX18H9, как и аппаратура из стали марки X17, нуждается в термической обработке, которая в данном случае проводится при 1050—1150° с последующим быстрым охлаждением в воде.

В состав нержавеющей сталей в качестве присадки вводят также титан, количество которого должно примерно в 5 раз превышать количество углерода, содержащегося в сплаве. При-

сутствующий в стали титан соединяется в первую очередь с углеродом, образуя карбиды, поэтому хром, повышающий химическую стойкость стали, не расходуется на образование карбидов. Из стали, содержащей титан, можно изготовлять аппаратуру путем электросварки без последующей термообработки. Благодаря этому сталь марки IX18H9T получила более широкое применение в аппаратуростроении по сравнению с хромистыми и хромоникелевыми сталями, не содержащими титана. Однако следует отметить, что введение титана в нержавеющей сталь типа IX18H9T хотя и предотвращает возможность возникновения интеркристаллитной коррозии 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, предпочтительнее использовать сталь без присадок титана.

Для изготовления некоторых деталей аппаратуры, работающих при высоких температурах (колосники и другие внутренние детали конвертора и котла), применяются сплавы хрома и никеля. Наибольшее применение для этих целей в азотной промышленности получил сплав марки X20H80. Он обладает пониженной теплопроводностью и высоким коэффициентом расширения. Чтобы предотвратить разрушение деталей из такого сплава, их изготовляют тонкостенными и в процессе эксплуатации стремятся избегать резких температурных колебаний.

Вследствие высокого содержания никеля хромоникелевые сплавы при высоких температурах обладают пониженной коррозионной стойкостью в среде газов, содержащих соединения серы. В окислительной среде эти сплавы отличаются высоким сопротивлением газовой коррозии.

3. Железозкремнистые сплавы

Сплав железа и кремния с небольшим содержанием марганца, фосфора и серы или других добавок, называют ферросилицием. В химической промышленности нашли применение сплавы, содержащие 10—15% кремния. Состав этих сплавов, согласно ГОСТ 5163—49, приведен ниже (в %):

	Марка Сп15	Марка Сп10
Si	13,1 (и более)	9—13
Mn, не более	3,0	3,0
P, »	0,2	0,2
S, »	0,04	0,04

Устойчивость алюминия к действенно азотной кислоты характеризуется следующими данными:

Концентрация HNO ₃ , %	Потери веса, г/дм ² ·час					
	A00		A0		A00	
3,0	При 25°		При 40°		При 75°	
	0,52	0,68	1,46	—	—	—
22,8	0,81	1,38	2,37	3,33	—	—
	0,89	1,17	2,55	—	20,2	30,40
44,3	1,05	1,05	2,70	—	23,9	23,30
	0,72	0,78	0,44	0,72	5,95	7,20
50,2	0,17	0,02	0,12	—	0,90	1,27
	0,02	—	—	—	—	—

Из таблицы видно, что с повышением чистоты алюминия, он становится более устойчивым в среде азотной кислоты, причем устойчивость возрастает с увеличением концентрации кислоты. Поэтому из алюминия марок A00 и A0 изготавливают следующую аппаратуру, применяемую в производстве концентрированной азотной кислоты: доокислители нитрозных газов, промежуточные сборники и хранилища готовой кислоты, погложительные колонны, холодильники, мешалки для сырой смеси. Внутренние реакционные стаканы и насадку автоклавы, а также отбелочные колонны, работающие при повышенных температурах, изготавливают из алюминия марки A00. По отношению к растворам аммиака, щелочей и серной кислоты алюминий неустойчив. Алюминий хорошо сваривается, но при этом надо соблюдать специальные требования в отношении метода сварки и обмазок электродов.

5. Химическая стойкость металлов и сплавов

Металл	Среда и температурные условия	Коррозионная стойкость
Сталь углеродистая	Растворы аммиака до температуры кипения	Устойчива
	Газообразный аммиак при 50°	Неустойчива
	Окислы азота	Удовлетворит. устойчива
	сухой газ при 20°	Неустойчива
	влажный газ	Устойчива
	Серная кислота 80%-ная до 50°	То же
Растворы NaNO ₃ + NaNO ₂ (при наличии свободного Na ₂ CO ₃)	Кислород при температуре окружающей среды	Удовлетворит. устойчива
	Растворы соды любой концентрации и при любой температуре	То же

Ферросилиций устойчив к действию азотной и серной кислот и их смесей любых концентраций и при различной температуре, вплоть до температуры кипения кислоты. Благодаря этому он незаменим при изготовлении дистилляционных колонн, конденсаторов и испарителей, применяемых в процессе концентрирования азотной кислоты при помощи серной кислоты.

Из ферросилиция изготавливаются также центробежные насосы, вентили и краны, пригодные к эксплуатации в условиях воздействия на них самых разнообразных химически агрессивных сред.

Недостатком ферросилиция являются высокая твердость, затрудняющая обработку изделий, и большая хрупкость, вследствие которой необходимо избегать резких температурных колебаний при эксплуатации ферросилициевых изделий во избежание их растрескивания.

Ферросилициевые детали изготавливаются исключительно методом литья, причем отливка крупных деталей сложного профиля затруднительна.

Аппаратура, изготовленная из ферросилиция, довольно тяжела, ее сборка выполняется только на фланцах, так как этот материал нельзя сваривать. При нормальной эксплуатации и аккуратном обращении ферросилициевая аппаратура является долговечной.

4. Алюминий

Алюминий представляет собой металл белого цвета, уд. вес 2,5—2,7 г/см³, темп. плавл. 660°, теплопроводность 0,5 кал/см·сек·град, теплоемкость 0,21 ккал/кг·град.

На воздухе алюминий быстро окисляется кислородом и покрывается прочной окисной пленкой, хорошо защищающей металл от дальнейшей коррозии. Аналогичное действие на алюминий оказывает азотная кислота, в связи с чем этот металл получил широкое применение при изготовлении аппаратуры, используемой в производстве концентрированной азотной кислоты.

Наиболее распространенные марки алюминия (ГОСТ 3549—55):

Состав, %	Марка ABO	Марка A00	Марка A0	Марка A1
Al, не менее	99,93	99,70	99,60	99,50
Fe, не более	0,04	0,16	0,25	0,30
Si, »	0,04	0,16	0,20	0,30
Fe+Si, не более	—	0,26	0,36	0,45
Cu, не более	0,010	0,01	0,01	0,015
Всего примесей, не более	0,07	0,30	0,40	0,50

Продолжение табл.

Металл	Среда и температурные условия	Коррозионная стойкость
Сталь хромоникелевая	Растворы аммиака при любой температуре	Устойчива
	Азотная кислота при 70° до 70—90% HNO ₃	Удовлетворительно устойчива
	95% HNO ₃	Неустойчива
	Серная кислота любой концентрации при нагревании	То же
	Растворы NaNO ₃ + NaNO ₂ любой концентрации	Устойчива
	Кислород (при температуре окружающей среды)	То же
	Окислы азота (сухой и влажный газ)	»
	Азотная кислота (до 40% HNO ₃) при кипении	»
	Серная кислота любой концентрации при нагревании	Неустойчива
	Ферросилид	Азотная кислота любой концентрации до температуры кипения
Алюминий	Аммиак жидкий и газообразный, влажные пары, растворы (до 1% NH ₃) при температуре выше 100°	То же
	Окислы азота сухой газ при 20° влажный газ	Неустойчив
	Азотная кислота до 80—90% HNO ₃ при температуре до 60°	То же
	свыше 90% HNO ₃ до температуры кипения	Удовлетворительно устойчив
	Растворы NaNO ₃ + NaNO ₂ любой концентрации и при любой температуре	Неустойчив
Нержель	Растворы аммиака разбавленные	Устойчив
	концентрированные	Неустойчив
Медь	Окислы азота при 200°	То же
	Азотная кислота (растворы)	»
Бронза, латунь	Аммиак (в различных условиях)	Неустойчива
	Кислород (при температуре окружающей среды)	Удовлетворительно устойчив
Свинец	Серная кислота 23—90% H ₂ SO ₄ до 20°	Устойчив
	80% H ₂ SO ₄ (1% N ₂ O ₅) до 100°	То же

Благодаря хорошему антикоррозионным свойствам пластмассы нашли широкое применение в химической промышленности в качестве прокладочных материалов в соединениях коммункаций на фланцах, для защиты от коррозии внутренних поверхностей аппаратуры простой геометрической формы, для изготовления трубопроводов, центробежных насосов и запорной аппаратуры к ним, а также вентиляторов и газодувок с большим напором. Рассмотрим наиболее важные из этих материалов.

Фторопласты. Фторопластами называются полимеры производных этилена, в молекуле которого все атомы водорода заменены атомами галогенов. Полимер состава (CF₂=CF₂)_n, названный фторопласт-4, представляет собой материал белого или сероватого цвета, уд. вес 2,1—2,3 г/см³. При температуре, близкой к 327°, фторопласт-4 становится мягким, но не изменяет первоначальной формы. При увеличении температуры до 400° он разлагается с выделением фторсодержащих газов. При пониженных температурах полимер сохраняет пластичность и не крошится. При обычной температуре он выдерживает давление до 30 кг/см².

Вследствие того, что углерод в макромолекуле данного полимера соединен с активными 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, смеси азотной кислоты и окислов азота, кипящие растворы щелочей и др. Фторопласт-4 сохраняет коррозионную стойкость при температурах до 250°.

Фторопласт-3 соответствует формуле (CF₂=CFCl)_n, уд. вес материала 2,14 г/см³. Этот полимер более прочен, чем фторопласт-4, но уступает ему по химической устойчивости и термостойкости. При нагревании фторопласт-3 размягчается с изменением формы, а при 210° плавится.

Материал выпускается в виде труб, листов, лент, стержней. Трубы из фторопласта-3 диаметром 30/33 мм выдерживают давление до 15 ат. Они соединяются на фланцах, так как этот полимер плохо склеивается. Фторопласт-3 применяется преимущественно в качестве материала для уплотнительных деталей.

Винилпласт. Винилпластом называется пластическая масса, получаемая путем термической пластификации поливинилхлорида. Материал не горит, но обугливается, при 150—200° разлагается. Удельный вес винилпласта 1,35—1,4 г/см³. Предел его

прочности при растяжении составляет 400—500 кг/см², относительное удлинение при разрыве 10—20%, теплопроводность 0,00038 ккал/м·час·град. Винилпласт устойчив к действию кислот при сравнительно низких температурах:

Кислоты °С

Кулоросное масло	До 20
Серная кислота, 40%-ная	» 60
Азотная кислота, 50%-ная	» 50

Он устойчив также в водных растворах аммиака и нейтральных солей при обычной температуре.

Фаялит. Этот материал представляет собой пластмассу на основе феноло-формальдегидной смолы, содержащей кислотостойкие наполнители — асбест, графит, песок. Удельный вес фаялита 1,8 г/см³, предел прочности при растяжении 175—200 кг/см², теплопроводность 0,27—0,42 ккал/м·час·град.

Материал не стоек к действию азотной кислоты, устойчивость его в среде растворов серной кислоты характеризуется следующими данными:

Концентрация H ₂ SO ₄ , %	Температура °С	Коррозионная стойкость
40	40	Устойчив
50	100	Неустойчив
80	160	Малоустойчив
95	30	Устойчив

7. Прокладочные материалы

Материал	Среда	Температура °С	Срок службы мес.
Асбест	Азотная кислота (до 60% HNO ₃) Нитрозные газы	130 900	До 1 1—3
Асбестовый шнур, пропитанный горным воском	Азотная кислота (до 60% HNO ₃)	35—40	6—12
Асбестовое полотно, покрытое пленкой фторпласта	Азотная кислота (до 98% HNO ₃)	130	До 2
Паронит	Азотная кислота (до 60% HNO ₃) То же Азотная кислота (до 98% HNO ₃) То же Раствор N ₂ O ₄ в концентрированной HNO ₃ Нитрозные газы	30—55 130 80 130 80 300	6—12 До 1 » 6 » 1 » 1 2—3

Продолжение табл.

Материал	Среда	Температура °С	Срок службы мес.
Винилпласт	Азотная кислота (до 60% HNO ₃) Нитрозные газы	30—55 До 60	Годы 3—6
Фторопласт-3	Азотная кислота (до 98% HNO ₃) Раствор N ₂ O ₄ в концентрированной HNO ₃	80 80	До 12 » 12

ЛИТЕРАТУРА

Справочник по машиностроительным материалам: т. I, Сталь, т. II, Цетные металлы и их сплавы, т. III, Чугун, Магиз, 1959; т. IV, Неметаллические материалы, Магиз, 1960.
Д. Д. Чегодаев, З. К. Наумова, Ц. С. Дунаевская, Фторопласты, Госхимиздат, 1950.
Н. А. Бакианов, Г. З. Вашии, Химическое оборудование из винилпласта, Госхимиздат, 1956.
И. А. Егоров, Применение фаялита в химической промышленности, Госхимиздат, 1957.
И. Я. Клинов, Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы, Магиз, 1960.

Продолжение табл.

Концентрация HNO ₃			Концентрация HNO ₃			Плотность				
% вес.	г/л	% мол.	% вес.	г/л	% мол.	г/см ³	% вес.	г/л	% мол.	г/см ³
31	367,9	11,38	81	1179	54,93	1,187	81	1179	54,93	1,456
32	381,9	11,86	82	1196	56,57	1,193	82	1196	56,57	1,459
33	396,1	12,35	83	1214	58,27	1,200	83	1214	58,27	1,462
34	410,4	12,84	84	1231	60,03	1,207	84	1231	60,03	1,466
35	424,9	13,34	85	1248	61,84	1,214	85	1248	61,84	1,469
36	439,4	13,85	86	1266	63,72	1,2205	86	1266	63,72	1,472
37	454,0	14,38	87	1283	65,68	1,227	87	1283	65,68	1,475
38	468,7	14,91	88	1300	67,71	1,234	88	1300	67,71	1,477
39	483,6	15,46	89	1317	69,82	1,240	89	1317	69,82	1,480
40	498,5	16,01	90	1334	72,02	1,246	90	1334	72,02	1,483
41	513,6	16,58	91	1351	74,30	1,253	91	1351	74,30	1,485
42	528,8	17,16	92	1368	76,68	1,259	92	1368	76,68	1,487
43	544,2	17,74	93	1385	79,16	1,266	93	1385	79,16	1,489
44	559,6	18,34	94	1402	81,75	1,272	94	1402	81,75	1,491
45	575,2	18,96	95	1419	84,45	1,278	95	1419	84,45	1,493
46	591,0	19,59	96	1435	87,28	1,285	96	1435	87,28	1,495
47	606,8	20,23	97	1452	90,24	1,291	97	1452	90,24	1,4975
48	622,8	20,88	98	1471	93,34	1,298	98	1471	93,34	1,501
49	639,0	21,54	99	1491	96,59	1,304	99	1491	96,59	1,5055
50	655,0	22,23	100	1513	100,0	1,310	100	1513	100,0	1,513

II. Плотность водных растворов азотной кислоты при различной температуре

Концентрация HNO ₃ %	Плотность, г/см ³									
	5°	10°	15°	20°	30°	40°	60°	80°	100°	
1	1,0057	1,0054	1,0047	1,0037	1,0009	0,9973	0,9882	0,9767	0,9632	
2	1,0116	1,0112	1,0105	1,0093	1,0064	1,0027	0,9934	—	—	
5	1,0290	1,0282	1,0270	1,0256	1,0222	1,0182	1,0084	0,9965	0,9829	
6	1,0349	1,0340	1,0326	1,0312	1,0277	1,0236	—	—	—	
8	1,0471	1,0458	1,0442	1,0427	1,0389	1,0345	—	—	—	
9	1,0532	1,0518	1,0501	1,0485	1,0446	1,0400	1,0294	—	—	
10	1,0594	1,0578	1,0561	1,0543	1,0503	1,0455	1,0347	1,0221	1,0083	
14	1,0846	1,0825	1,0803	1,0782	1,0736	1,0682	1,0564	—	—	
15	1,0909	1,0887	1,0865	1,0842	1,0794	1,0739	1,0619	1,0485	1,0341	
17	1,1041	1,1017	1,0993	1,0965	1,0920	1,0862	1,0737	—	—	
18	1,1109	1,1083	1,1057	1,1031	1,0978	1,0918	1,0791	—	—	
20	1,1234	1,1206	1,1178	1,1150	1,1094	1,1031	1,0899	1,0754	1,0598	
21	1,1308	1,1279	1,1250	1,1215	1,1158	1,1093	1,0958	—	—	
24	1,1509	1,1477	1,1445	1,1406	1,1344	1,1272	1,1128	—	—	
25	1,1569	1,1536	1,1503	1,1469	1,1406	1,1332	1,1185	1,1027	1,0857	
27	1,1713	1,1677	1,1642	1,1605	1,1538	1,1463	—	—	—	
28	1,1782	1,1744	1,1708	1,1672	1,1603	1,1524	—	—	—	
30	1,1917	1,1876	1,1838	1,1800	1,1727	1,1645	1,1482	1,1307	1,1122	
31	1,1989	1,1947	1,1908	1,1869	1,1794	1,1711	—	—	—	

ПРИЛОЖЕНИЯ

I. Плотность водных растворов азотной кислоты при 20° и концентрации в различных размерностях

% вес.	Концентрация HNO ₃		Плотность г/см ³	Концентрация HNO ₃		Плотность г/см ³
	г/л	% мол.		% вес.	г/л	
1	10,04	0,29	1,004	671,2	22,93	1,316
2	20,18	0,58	1,009	687,4	23,64	1,322
3	30,44	0,88	1,015	703,7	24,38	1,328
4	40,80	1,18	1,020	720,1	25,13	1,3335
5	51,28	1,48	1,026	736,3	25,90	1,339
6	61,87	1,79	1,031	753,1	26,68	1,345
7	72,58	2,11	1,037	769,8	27,48	1,351
8	83,42	2,42	1,043	786,5	28,30	1,356
9	94,37	2,75	1,0485	803,2	29,15	1,361
10	105,4	3,08	1,054	820,0	30,02	1,367
11	116,6	3,41	1,060	836,9	30,90	1,372
12	127,9	3,75	1,066	853,7	31,81	1,377
13	139,4	4,09	1,072	870,5	32,74	1,382
14	150,9	4,45	1,078	887,4	33,70	1,387
15	162,6	4,80	1,084	904,3	34,68	1,391
16	174,4	5,17	1,090	921,3	35,69	1,396
17	186,4	5,53	1,0965	938,3	36,73	1,400
18	198,5	5,91	1,103	955,3	37,79	1,405
19	210,7	6,29	1,109	972,3	38,89	1,409
20	223,0	6,67	1,115	989,4	40,02	1,413
21	235,5	7,06	1,1215	1006	41,16	1,418
22	248,1	7,46	1,128	1024	42,35	1,422
23	260,8	7,87	1,134	1041	43,59	1,426
24	273,7	8,28	1,141	1058	44,88	1,430
25	286,7	8,70	1,147	1075	46,16	1,434
26	299,9	9,13	1,153	1093	47,52	1,4375
27	313,2	9,56	1,1605	1110	48,90	1,441
28	326,6	10,01	1,167	1127	50,34	1,445
29	340,3	10,46	1,173	1144	51,82	1,449
30	364,0	10,91	1,180	1162	53,36	1,452

Продолжение табл.

Концентрация HNO ₃ %	Плотность, г/см ³									
	5°	10°	15°	20°	30°	40°	60°	80°	100°	
33	1,2131	1,2086	1,2044	1,2003	1,1923	1,1837	—	—	—	
34	1,2198	1,2151	1,2108	1,2066	1,1983	1,1895	—	—	—	
35	1,2275	1,2227	1,2183	1,2140	1,2055	1,1966	1,1784	1,1591	1,1390	
36	1,2342	1,2293	1,2248	1,2205	1,2118	1,2029	—	—	—	
39	1,2547	1,2495	1,2447	1,2400	1,2309	1,2211	—	—	—	
40	1,2613	1,2560	1,2511	1,2463	1,2370	1,2270	1,2069	1,1858	1,1638	
42	1,2749	1,2694	1,2643	1,2593	1,2496	1,2392	—	—	—	
45	1,2947	1,2890	1,2836	1,2783	1,2680	1,2570	1,2350	1,2119	1,1879	
46	1,3016	1,2958	1,2903	1,2849	1,2744	1,2632	—	—	—	
49	1,3214	1,3153	1,3096	1,3040	1,2929	1,2811	—	—	—	
50	1,3277	1,3215	1,3157	1,3100	1,2987	1,2867	1,2628	1,2377	1,2118	
54	1,3522	1,3458	1,3396	1,3335	1,3214	1,3087	—	—	—	
55	1,3583	1,3518	1,3455	1,3393	1,3270	1,3141	1,2883	1,2615	1,2339	
60	1,3868	1,3801	1,3734	1,3667	1,3533	1,3398	1,3124	1,2839	1,2547	
62	1,3975	1,3906	1,3837	1,3768	1,3630	1,3493	—	—	—	
65	1,4128	1,4055	1,3984	1,3913	1,3770	1,3630	—	—	—	
70	1,4362	1,4285	1,4210	1,4134	1,3983	1,3837	—	—	—	
72	1,4449	1,4372	1,4295	1,4217	1,4064	—	—	—	—	
74	1,4534	1,4455	1,4382	1,4298	1,4142	—	—	—	—	
75	1,4573	1,4494	1,4415	1,4327	1,4180	—	—	—	—	
76	1,4610	1,4531	1,4451	1,4375	1,4217	—	—	—	—	
80	1,4764	1,4683	1,4601	1,4521	1,4357	—	—	—	—	
82	1,4835	1,4752	1,4670	1,4588	1,4423	—	—	—	—	
83	1,4869	1,4786	1,4703	1,4621	1,4455	—	—	—	—	
85	1,4936	1,4852	1,4769	1,4686	1,4518	—	—	—	—	
86	1,4968	1,4883	1,4799	1,4716	1,4547	—	—	—	—	
87	1,4999	1,4914	1,4829	1,4746	1,4576	—	—	—	—	
88	1,5030	1,4944	1,4858	1,4774	1,4604	—	—	—	—	
89	1,5058	1,4971	1,4885	1,4800	1,4630	—	—	—	—	
90	1,5085	1,4997	1,4911	1,4826	1,4656	—	—	—	—	
91	1,5112	1,5023	1,4936	1,4851	1,4680	—	—	—	—	
92	1,5137	1,5048	1,4960	1,4874	1,4703	—	—	—	—	
93	1,5156	1,5067	1,4979	1,4892	1,4721	—	—	—	—	
94	1,5177	1,5088	1,4999	1,4912	1,4741	—	—	—	—	
95	1,5198	1,5109	1,5019	1,4932	1,4761	—	—	—	—	
96	1,5210	1,5124	1,5040	1,4953	1,4781	—	—	—	—	
97	1,5224	1,5139	1,5062	1,4975	1,4803	—	—	—	—	
98	1,5260	1,5176	1,5094	1,5009	1,4837	—	—	—	—	
99	1,5310	1,5227	1,5140	1,5055	1,4887	—	—	—	—	
100	1,5378	1,5293	1,5211	1,5126	1,4948	—	—	—	—	

III. Парциальное давление паров азотной кислоты P_{HNO₃} и воды P_{H₂O} и общее давление паров P над водными растворами азотной кислоты (давление в мм рт. ст.)

Температура °C	Концентрация HNO ₃ , % вес.											
	20				25				30			
	P _{HNO₃}	P _{H₂O}	P	P	P _{HNO₃}	P _{H₂O}	P	P	P _{HNO₃}	P _{H₂O}	P	P
0	—	4,1	4,1	3,8	—	3,8	3,8	3,8	—	—	—	3,6
5	—	5,7	5,7	5,4	—	5,4	5,4	5,4	—	—	—	5,0
10	—	8,0	8,0	7,6	—	7,6	7,6	7,6	—	—	—	7,1
15	—	10,9	10,9	10,3	—	10,3	10,3	10,3	—	—	—	9,7
20	—	15,2	15,2	14,2	—	14,2	14,2	14,2	—	—	—	13,2
25	—	20,6	20,6	19,2	—	19,2	19,2	19,2	—	—	—	17,8
30	—	27,6	27,6	25,7	—	25,7	25,7	25,7	—	—	—	23,8
35	—	36,5	36,5	33,8	0,04	33,8	33,8	33,8	0,07	31,1	31,2	31,2
40	—	47,5	47,5	44,1	0,06	44,1	44,1	44,1	0,11	41,0	41,1	41,1
45	0,05	62	62	57,5	0,09	57,5	57,5	57,5	0,17	53,0	53,2	53,2
50	0,07	80	80	75	0,13	75	75	75	0,25	69	69	69
55	0,09	100	100	94	0,18	94	94	94	0,35	87	87	87
60	0,13	128	128	121	0,28	121	121	121	0,51	113	114	114
65	0,19	162	162	151	0,40	151	151	151	0,71	140	141	141
70	0,27	200	200	187	0,54	187	188	188	1,00	174	175	175
75	0,38	250	250	234	0,77	234	235	235	1,36	217	218	218
80	0,53	307	307	308	1,05	287	288	288	1,87	267	269	269
85	0,74	379	379	380	1,44	332	353	353	2,53	325	328	328
90	1,01	458	458	459	1,95	426	428	428	3,38	393	396	396
95	1,37	555	555	556	2,62	517	520	520	4,53	478	483	483
100	1,87	675	675	677	3,50	628	632	632	6,05	580	586	586
105	2,50	800	800	803	4,65	745	750	750	7,90	690	698	698

Продолжение табл.

Температура °C	Концентрация HNO ₃ , % вес.											
	35				40				45			
	P _{HNO₃}	P _{H₂O}	P	P	P _{HNO₃}	P _{H₂O}	P	P	P _{HNO₃}	P _{H₂O}	P	P
0	—	3,3	3,3	3,0	—	3,0	3,0	3,0	—	—	—	2,6
5	—	4,6	4,6	4,2	—	4,2	4,2	4,2	—	—	—	3,6
10	—	6,5	6,5	5,8	—	5,8	5,8	5,8	—	—	—	5,1
15	—	8,9	8,9	8,9	0,07	8,0	8,0	8,0	0,10	6,9	7,0	7,0
20	—	12,0	12,0	10,9	0,09	10,8	10,9	10,9	0,15	9,4	9,5	9,5
25	0,07	16,2	16,3	14,7	0,12	14,6	14,7	14,7	0,23	12,7	13,0	13,0
30	0,09	21,7	21,8	19,7	0,17	19,5	19,7	19,7	0,33	16,9	17,2	17,2
35	0,13	28,3	28,4	25,7	0,25	25,5	25,7	25,7	0,48	22,3	22,8	22,8
40	0,20	37,9	37,9	34,0	0,36	33,6	34,0	34,0	0,68	29,3	30,0	30,0
45	0,28	48,0	48,3	43,7	0,52	43,2	43,7	43,7	0,95	38,0	39,0	39,0
50	0,42	63	63	56,8	0,75	56,0	56,8	56,8	1,35	49,5	50,8	50,8
55	0,59	79	80	72	1,04	71	72	72	1,83	62,5	64	64

Продолжение табл.

Температура °C	Концентрация HNO ₃ , % вес.					
	35			45		
	ρ_{HNO_3}	ρ_{H_2O}	P	ρ_{HNO_3}	ρ_{H_2O}	P
60	0,85	102	103	1,48	90	92
65	1,18	127	128	2,05	114	116
70	1,63	159	161	2,80	143	146
75	2,26	198	200	3,80	178	182
80	3,07	243	245	5,10	218	223
85	4,15	297	301	6,83	268	275
90	5,50	359	365	9,0	325	334
95	7,32	436	443	11,7	394	406
100	9,7	530	540	15,5	480	495
105	12,7	631	644	20,0	573	593
110	16,5	755	772	25,7	688	714
115	21,2	897	918	32,5	810	843

Продолжение табл.

Температура °C	Концентрация HNO ₃ , % вес.					
	55			60		
	ρ_{HNO_3}	ρ_{H_2O}	P	ρ_{HNO_3}	ρ_{H_2O}	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	2,50	28	30,5
50	2,18	42,5	45	3,41	36,3	39,7
55	2,95	54	57	4,54	46,0	51
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	47,4	331	378
105	43,0	463	506	58,5	400	459
110	54,5	560	615	73	485	558
115	67	665	732	90	575	665
120	84	785	869	110	685	795
125	—	—	—	—	—	—

Продолжение табл.

Температура °C	Концентрация HNO ₃ , % вес.					
	65			70		
	ρ_{HNO_3}	ρ_{H_2O}	P	ρ_{HNO_3}	ρ_{H_2O}	P
0	0,41	0,9	1,31	0,76	0,62	1,38
5	0,60	1,3	1,9	1,10	0,92	2,02
10	0,86	1,9	2,8	1,57	1,36	2,9
15	1,21	2,8	4,0	2,20	1,97	4,2
20	1,68	3,9	5,6	3,08	2,83	5,9
25	2,32	6,4	8,7	4,10	5,1	9,2
30	3,17	8,8	12,0	5,50	7,4	12,9
35	4,26	11,6	15,9	7,30	9,8	17,1
40	5,70	15,5	21,2	9,65	12,8	22,5
45	7,55	20,0	27,6	12,6	16,7	29,3
50	10,0	26,0	36	16,5	21,8	38,3
55	12,8	33,0	46	21,0	27,3	48
60	16,8	43,0	60	27,1	35,3	62
65	21,7	54,5	76	34,5	44,5	79
70	27,5	68	96	43,3	56	99
75	35,0	86	121	54,5	70	124
80	43,5	106	150	67,5	86	154
85	54,5	131	186	83	107	190
90	67,5	160	228	103	130	233
95	83,5	195	279	125	158	283
100	103	238	341	152	192	344
105	124	288	412	183	231	414
110	152	345	497	221	270	491
115	181	410	591	262	330	592
120	218	490	708	312	393	705
125	260	580	840	372	469	841

Продолжение табл.

Температура °C	Концентрация HNO ₃ , % вес.					
	90			100		
	ρ_{HNO_3}	ρ_{H_2O}	P	ρ_{HNO_3}	ρ_{H_2O}	P
0	7,8	0,08	7,9	2,9	0,27	3,2
5	10,7	0,13	10,8	3,7	0,41	4,4
10	14,5	0,20	14,7	4,9	0,62	6,2
15	19,5	0,31	19,8	6,4	0,92	8,6
20	26,0	0,46	26,5	8,7	1,4	11,8
25	29	0,8	29,8	12,0	2,7	14,9
30	36	1,3	37	18,5	4,0	18,5
35	47	1,8	49	24,5	5,5	24
40	62	2,4	64	32	7	32
45	80	8	83	41	9,5	42
50	103	4	107	52	12	53
55	127	5	132	67	15	67
60	157	6,5	163	86	20	87

Продолжение табл.

Температура °C	Концентрация HNO ₃ , % вес.			
	90		100	
	P _{HNO₃}	P _{H₂O}	P	P _{HNO₃}
65	192	8	200	385
70	232	10	242	450
75	282	13	295	540
80	338	16	354	625
85	405	20	425	720
90	480	24	504	820
95	570	29	599	—
100	675	35	710	—
105	790	42	832	—

IV. Общее давление паров P над водными растворами азотной кислоты

Концентрация HNO ₃ % мол.	P, мм рт. ст.				
	0°	5°	10°	15°	20°
0	4,58	6,54	9,21	12,79	17,53
5	4,18	5,82	8,20	11,45	15,78
10	3,52	5,06	7,11	9,90	13,66
15	2,90	4,18	5,92	8,16	11,34
20	2,26	3,22	4,55	6,44	8,97
25	1,715	2,42	3,43	4,96	6,90
30	1,31	1,88	2,72	3,94	5,60
35	1,10	1,60	2,36	3,46	5,02
40	1,23	1,82	2,60	3,76	5,34
45	1,64	2,30	3,32	4,66	6,60
50	2,16	3,18	4,54	6,33	8,82
55	3,06	4,40	6,12	8,57	11,85
60	4,22	5,96	8,20	11,38	15,56
65	5,62	7,82	10,66	14,60	19,62
70	7,08	9,78	13,40	18,12	24,30
75	8,57	11,86	16,28	21,7	29,10
80	10,0	13,84	19,92	25,20	33,6
85	11,46	15,75	22,46	28,57	38,15
90	12,62	17,36	23,50	31,40	41,95
95	13,37	18,68	25,20	33,75	45,1
100	14,15	19,8	26,55	35,5	47,4

V. Состав паров над водными растворами азотной кислоты при кипении под атмосферным давлением (по данным S. Ellis и J. Thwaites)

Температура кипения °C	Концентрация HNO ₃ в жидкогн		Концентрация HNO ₃ в парах	
	% мол.	% вес.	% мол.	% вес.
104,0	6,1	18,5	0,36	1,25
106,4	9,6	27,1	0,95	3,25
107,8	11,7	31,6	1,50	5,06
109,4	13,9	36,1	2,11	7,00
111,8	17,5	42,6	4,23	13,40
112,3	18,3	44,0	5,10	15,80
114,8	22,5	50,4	8,95	25,60
116,85	26,6	55,9	13,60	35,50
117,5	27,7	57,4	15,99	40,00
119,4	34,1	64,5	25,90	55,00
120,05	38,32	68,2	37,45	68,10
116,10	48,50	77,0	73,00	90,40
113,40	52,10	78,5	81,08	93,80
110,8	54,7	80,8	85,00	95,00
102,9	65,1	86,8	94,20	98,00
96,1	71,9	90,0	97,20	99,10
92,0	76,5	91,8	98,75	99,60
88,4	81,6	94,0	99,30	99,80
83,4	100	100	100	100

VI. Теплоемкость водных растворов азотной кислоты

Концентрация HNO ₃ %	Теплоемкость, кал/г-град				Концентрация HNO ₃ %	Теплоемкость, кал/г-град			
	20°		60°			20°		60°	
	2°	40°	2°	60°		2°	40°	2°	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					

VII. Теплопроводность водных растворов азотной кислоты*

Концентрация HNO ₃ %	Теплопроводность, ккал/м·час·град					
	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

* Н. Б. Варгафтик, Ю. П. Осминин, Теплоэнергетика, № 7, II (1956).

VIII. Энтальпия системы HNO₃—H₂O при 0—20°
(по данным А. Potier)

Концентрация HNO ₃ % мол.	Энтальпия, ккал/моль		Концентрация HNO ₃ % мол.	Энтальпия, ккал/моль		Смесь HNO ₃ +H ₂ O
	HNO ₃	H ₂ O		HNO ₃	H ₂ O	
5	-7995	—	70	-274	-3590	-1229
10	-6755	—	75	-139	-4028	-1073
15	-5769	—	80	-38	-4456	-875
20	-4897	—	82	—	-4654	-768
25	-3957	-688	84	—	-4840	-691
30	-3244	-926	86	—	-5053	-602
35	-2518	-1222	88	—	-5244	-533
40	-2020	-1476	90	+72	-5355	-452
45	-1573	-1774	92	—	-5329	-366
50	-1174	-2112	94	—	-5220	-283
55	-962	-2455	96	—	-5084	-199
60	-612	-2815	100	0	—	0
65	-422	-3093				

IX. Плотность растворов окислов азота в безводной азотной кислоте

Концентрация NO ₂ %	Плотность, г/см ³			Концентрация NO ₂ %	Плотность, г/см ³		
	0°	12,5°	25°		0°	12,5°	25°
0	1,5472	1,5245	1,5018	28	1,6340	1,6106	
2	1,5549	1,5323	1,5105	30	1,6393	1,6160	
4	1,5626	1,5402	1,5193	32	1,6433	1,6200	
6	1,5707	1,5482	1,5276	34	1,6464	1,6232	
8	1,5787	1,5564	1,5361	36	1,6486	1,6253	
10	1,5867	1,5646	1,5443	38	1,6500	1,6268	
12	1,5947	1,5725	1,5525	40	1,6503	1,6273	
14	1,6027	1,5806	1,5606	42	1,6503	1,6275	
16	1,6109	1,5887	1,5683	44	1,6492	1,6249	
18	1,6190	1,5970	1,5760	46	1,6477	1,6225	
20	1,6274	1,6054	1,5838	48	1,6454	1,6196	
22	1,6353	1,6132	1,5910	50	1,6421	1,6160	
24	1,6425	1,6207	1,5982	52	1,6430	1,6160	
26	1,6494	1,6278	1,6047	54	1,6354	1,6080	

X. Плотность растворов окислов азота в 19 н. и 16 н. растворах азотной кислоты

Концентрация NO ₂ %	Плотность, г/см ³			Концентрация NO ₂ %	Плотность, г/см ³		
	0°	12,5°	25°		0°	12,5°	25°
0	1,4918	1,4711	1,4530	1,4530	1,4284	1,4096	
1	1,4940	1,4735	1,4549	1,4549	1,4294	1,4105	
2	1,492	1,4759	1,4570	1,4570	1,4302	1,4115	
3	1,4987	1,4784	1,4592	1,4592	1,4311	1,4126	
4	1,5014	1,4809	1,4615	1,4615	1,4322	1,4137	
5	1,5041	1,4835	1,4640	1,4640	1,4334	1,4152	
6	1,5070	1,4861	1,4664	1,4664	1,4348	1,4168	
7	1,5098	1,4885	1,4687	1,4687	1,4363	1,4186	
8	1,5124	1,4913	1,4712	1,4712	1,4383	1,4204	
9	1,5149	1,4938	1,4735	1,4735	1,4402	1,4222	
10	1,5172	1,4961	1,4757	1,4757	1,4421	1,4238	
11	1,5193	1,4983	1,4777	1,4777	1,4440	1,4255	
12	1,5214	1,5004	1,4796	1,4796	1,4458	1,4272	
13	1,5227	1,5023	1,4814	1,4814	1,4476	1,4288	
14	1,5255	1,5042	1,4831	1,4831	1,4491	1,4306	
15	1,5279	1,5061	1,4850	1,4850	1,4512	1,4323	
16	—	—	—	—	1,4530	1,4340	

ПРОДОЛЖЕНИЕ ТАБЛ. (по данным А. Potier)

% вес.	Концентрация N ₂ O ₄		Энтальпия при 0—20°, ккал/моль		смесь HNO ₃ +N ₂ O ₄
	% моль.	HNO ₃	HNO ₃	N ₂ O ₄	
10	6,96	—1,2	—2179	—145,3	
15	10,80	—10,5	—2059	—213,4	
20	14,63	—29,5	—1802	—278,5	
25	18,58	—80,1	—1675	—361	
30	22,73	—97	—1608	—430,1	
35	26,90	—154,2	—1492	—497	
40	31,33	—216,3	—1270	—528,6	
45	35,90	—379,7	—912	—560,6	
50	40,5	—602,5	—428,6	—569,4	
54	44,55	—970(p)	—27,3	—543,3	

XIII. Теплота растворения жидкой N₂O₄ в растворах HNO₃+NO₂ при 0°

Концентрация NO ₂ , % вес.	Теплота растворения		Концентрация NO ₂ , % вес.	Теплота растворения	
	дифференциальная, ккал/г раствора	интегральная, ккал/г раствора		дифференциальная, ккал/г NO ₂	интегральная, ккал/г раствора
0	59,1	0	30	25,8	13,35
5	56,0	2,89	35	19,2	14,45
10	51,4	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	—

XIV. Теплопроводность газов λ при атмосферном давлении

Температура, °C	λ, 10 ⁷ , ккал/см·сек·град				
	кислород	азот	воздух	водяной пар	окись азота
—200	130	162	—	—	—
—150	270	287	300	—	—
—100	385	384	396	—	—
—70	442	442	452	—	419
—50	480	480	487	—	—
0	570	568	577	—	555
+20	610	601	611	—	—
50	660	646	662	—	—
100	743	718	743	578	—
150	825	781	822	—	—
200	898	835	898	788	—
250	965	888	968	—	—
300	1036	935	1036	—	—
400	1150	1030	1170	—	—
500	1295	1120	1295	1810	—
600	1360	1200	1415	—	—
700	1460	1290	1530	—	—
800	1550	1370	1650	—	—

XI. Общее давление паров NO₂+N₂O₄+HNO₃ над растворами N₂O₄ в азотной кислоте (по данным А. Potier)

Концентрация N ₂ O ₄ , % вес.	Давление, мм рт. ст.				
	—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	8,353	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	32,95	45,90
19,72	14,59	21,43	30,48	42,53	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	34,35	47,43	65,20	88,72	119,40
37,90	44,45	62,30	87,10	118,30	159,60
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	131,80	180,30	235,00	305,20
53,50	143,93	185,90	243,60	318,20	411,60
Рассеяние	148,1	192,90	253,5	330,9	424,2
97,6	148,1	192,3	254,7	333,0	427,2
98,5	149,1	195,0	258,0	337,2	432,0
100,0	149,95	198,95	262,6	344,0	442,5

XII. Энтальпия растворов окислов азота в азотной кислоте

Температура, °C	Концентрация N ₂ O ₄ , % вес.								
	0%	5%	10%	15%	20%	25%	30%	35%	40%
—10	—1,38	—1,67	—1,96	—2,07	—2,34	—2,46	—2,51	—2,50	—2,45
0	—0,94	—1,23	—1,51	—1,62	—1,89	—2,01	—2,05	—2,00	—2,00
+10	—0,49	—0,78	—1,03	—1,17	—1,44	—1,56	—1,61	—1,59	—1,50
21	0,00	—0,29	—0,57	—0,68	—0,95	—1,06	—1,11	—1,11	—1,05
25	0,18	—0,11	—0,39	—0,61	—0,77	—0,88	—0,93	—0,93	—0,87
30	0,40	+0,11	+0,17	—0,54	—0,65	—0,65	—0,70	—0,70	—0,64
35	0,63	0,34	0,06	—0,16	—0,32	—0,42	—0,47	—0,46	—0,40
40	0,85	0,56	0,29	+0,07	—0,08	—0,18	—0,23	—	—
45	1,08	0,79	0,52	0,31	+0,16	+0,06	—	—	—
50	1,30	1,02	0,75	0,55	0,41	—	—	—	—
55	1,53	1,25	1,00	0,81	—	—	—	—	—
60	1,75	1,49	1,25	—	—	—	—	—	—
65	1,97	1,74	—	—	—	—	—	—	—
70	2,20	2,60	—	—	—	—	—	—	—
75	2,43	—	—	—	—	—	—	—	—
80	2,66	—	—	—	—	—	—	—	—
84	2,84	—	—	—	—	—	—	—	—

XV. Энтальпия газов
(H и ΔH в кал/г-мол)

Температура, °C	Водород		Кислород		Азот		Окись углерода	
	H	ΔH	H	ΔH	H	ΔH	H	ΔH
0	0	693	0	707	0	685	0	688
100	693	695	707	728	685	701	688	705
200	1388	700	1435	749	1386	716	1393	722
300	2088	703	2184	767	2102	729	2115	737
400	2791	707	2951	784	2831	744	2852	752
500	3498	712	3735	800	3575	756	3604	766
600	4210	718	4535	814	4331	769	4370	779
700	4928	724	5349	826	5100	779	5149	791
800	5652	731	6175	837	5879	791	5940	802
900	6383	738	7012	847	6670	801	6742	812
1000	7121	745	7859	854	7471	810	7554	821
1100	7866	754	8713	861	8281	819	8375	830
1200	8620	763	9574	865	9100	826	9205	836
1300	9383	772	10439	869	9926	835	10041	844
1400	10155	782	11308	870	10761	841	10885	849
1500	10937	793	12178	871	11602	846	11734	854
1600	11730	804	13049	869	12448	852	12588	857
1700	12534	815	13918	867	13300	857	13445	860
1800	13349	828	14785	861	14157	860	14305	862
1900	14177		15646		15017		15167	

Продолжение табл.

Температура, °C	Двуокись углерода		Метан		Водяной пар		Аммиак		Окись азота	
	H	ΔH	H	ΔH	H	ΔH	H	ΔH	H	ΔH
0	0	935	0	873	0	791	0	864	0	692
100	935	1001	873	1020	791	822	864	939	692	715
200	1936	1064	1893	1160	1613	852	1803	1013	1407	731
300	3000	1120	3053	1291	2465	880	2816	1081	2138	749
400	4120	1172	4344	1412	3345	908	3897	1149	2887	764
500	5292	1220	5756	1528	4253	936	5046	1209	3651	781
600	6512	1261	7284	1633	5189	963	6255	1268	4432	793
700	7773	1299	8917	1731	6152	989	7523	1324	5225	807
800	9072	1331	10648	1821	7141	1014	8847	1379	6032	818
900	10403	1358	12409	1901	8155	10226	10226	1425	6850	835
1000	11761	1381	14370	1973	9194	1039	11651	—	7675	836
1100	13142	1397	16343	2037	10258	1064	—	—	8511	843
1200	14539	1411	18380	2094	11344	1086	—	—	—	—
1300	15950	1418	20474	2141	12453	1109	—	—	—	—
1400	17368	1420	22615	2178	13585	1132	—	—	—	—
1500	18788	1418	24793	2210	14738	1153	—	—	—	—
1600	20206	1410	27003	2233	15911	1173	—	—	—	—
1700	21616	1399	29236	2246	17105	1194	—	—	—	—
1800	23015	1380	31482	2251	18318	1213	—	—	—	—
1900	24395		33733		19549	1231	—	—	—	—

XVI. Вязкость газов η при атмосферном давлении

Температура, °C	г. 10 ⁷ , пуазы				
	воздух	азот	кислород	водяной пар	аммиак
-200	510	485	530	—	—
-150	842	830	970	—	—
-100	1150	1135	1285	—	—
-50	1445	1400	1610	—	716
0	1708	1665	1910	—	907
+50	1955	1877	2180	—	1090
100	2180	2085	2437	1285	1279
150	2390	2280	2675	1470	1465
200	2588	2460	2897	1647	1546
300	2940	2800	3310	2010	2090
400	3275	3110	3685	2358	2337
500	3567	3390	4030	2705	2640
600	3840	3665	4350	3360	2926
700	4110	3900	4650	3410	3210
800	4365	4128	4940	3765	3480
900	4610	4260	5210	4108	3740
1000	4850	4560	5470	4460	3990

Температура, °C

воздух

азот

кислород

водяной пар

аммиак

окись азота

XVIII. Свойства насыщенного водяного пара

Температура, °C	Давление, кг/см ²	Удельный объем, см ³ /г		Удельный вес, кг/м ³		Энтальпия, ккал/кг	
		пар	жидкая фаза	пар	жидкая фаза	пар	жидкая фаза
0	0,00623	206310	1,0002	0,005	999,9	597,3	0
10	0,01251	106410	1,0004	0,009	999,6	601,6	10,04
20	0,02383	57824	1,0018	0,017	998,2	606,9	20,03
30	0,04325	32922	1,0044	0,030	995,6	610,2	30,00
40	0,07520	19543	1,0079	0,051	992,2	614,5	39,98
50	0,12578	12045	1,0121	0,083	988,0	618,9	49,95
60	0,20312	7678,3	1,0171	0,130	983,2	623,1	59,94
70	0,31775	5046,3	1,0228	0,198	977,7	627,3	69,93
80	0,48292	3409,2	1,0290	0,293	971,8	631,4	79,95
90	0,71491	2361,5	1,0359	0,424	965,3	635,3	89,98
100	1,03323	1673,2	1,0435	0,598	958,3	639,1	100,04
120	2,0245	891,66	1,0603	1,121	943,1	646,2	120,26
140	3,6848	508,93	1,0798	1,97	926,1	652,7	140,64
160	6,3023	306,76	1,1021	3,26	907,4	658,5	161,26
180	10,225	193,80	1,1275	5,16	886,9	663,3	182,18
200	15,857	127,18	1,1565	7,86	864,7	666,8	203,49
220	23,659	86,070	1,1900	11,6	837,0	669,0	225,29
240	34,140	59,684	1,2291	16,8	809,0	669,4	247,72
260	47,866	42,149	1,2755	23,7	799,2*	667,8	270,97
280	65,457	30,122	1,3321	33,2	—	663,6	295,30
300	87,611	21,625	1,4036	46,20	712,5	656,1	320,98
340	148,96	10,764	1,6408	93,0	—	625,6	380,69
360	190,42	6,963	1,9066	144,0	572,0**	592,9	420,8
374	225,22	3,648	2,790	288	—	523,3	488,0

* При 250° и 40,76 атм.

** При 350° и 163,63 атм.

XVII. Физические параметры сухого воздуха при атмосферном давлении

Температура, °C	Удельный вес, кг/м ³	Теплоемкость, ккал/кг·град	Темлопроводность, $\lambda \cdot 10^5$, ккал/м·час·град	Динамическая вязкость, $\mu \cdot 10^6$, кг·сек/м ²	Кинематическая вязкость, $\nu \cdot 10^6$, м ² /сек	Температуропроводность, $a \cdot 10^4$, м ² /час
-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	2,32	23,78	11,80
120	0,870	0,245	2,75	2,46	26,20	12,90
160	0,789	0,246	2,96	2,66	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	49,9	24,80
350	0,549	0,252	3,93	3,21	57,5	28,4
400	0,508	0,253	4,17	3,36	64,9	32,4
500	0,450	0,256	4,64	3,69	80,4	40,0
600	0,400	0,260	5,00	4,00	98,1	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

Продолжение табл.

Водяной пар

Температура, °С	Давление атмос.	Теплоемкость ккал/кг-град	Теплопроводность λ · 10 ³ ккал/м-час-град	Динамическая вязкость τ · 10 ⁶ кг-сек/м ²	Кинематическая вязкость ν · 10 ⁶ м ² /сек	Температуропроводность α · 10 ³ м ² /час
100	1,03	0,48	2,08	1,23	20,15	72,5
110	1,46	0,49	2,23	1,30	15,43	55,1
120	2,02	0,50	2,37	1,36	11,88	42,7
130	2,75	0,52	2,40	1,40	9,17	30,9
150	4,85	0,57	2,59	1,51	5,80	17,4
170	8,08	0,62	2,75	1,60	3,80	10,75
190	12,80	0,69	2,98	1,67	2,59	6,75
210	19,46	0,77	3,22	1,78	1,82	4,37
230	28,53	0,87	3,44	1,88	1,32	2,83
250	40,56	1,01	3,88	1,98	0,974	1,92
270	56,14	1,19	4,31	2,10	0,732	1,29
300	87,61	1,65	5,40	2,29	0,487	0,71
350	168,63	4,00	9,20	2,82	0,243	0,203

Продолжение табл.

Жидкая фаза

Температура, °С	Давление атмос.	Теплоемкость ккал/кг-град	Теплопроводность ккал/м ² -час-град	Динамическая вязкость η · 10 ⁶ кг-сек/м ²	Кинематическая вязкость ν · 10 ⁶ м ² /сек	Температуропроводность α · 10 ⁴ м ² /час
10	1	1,006	0,494	133,0	1,300	4,9
30	1	1,003	0,531	87,7	0,805	5,3
50	1	1,003	0,557	56,0	0,556	5,6
70	1	1,006	0,574	41,4	0,415	5,8
90	1	1,009	0,585	32,1	0,326	6,0
100	1,03	1,010	0,587	28,8	0,295	6,1
120	2,02	1,015	0,590	23,5	0,244	6,2
140	3,69	1,025	0,589	20,0	0,212	6,2
160	6,30	1,040	0,587	17,7	0,191	6,2
180	10,22	1,057	0,583	15,6	0,173	6,2
200	15,86	1,078	0,570	14,1	0,160	6,1
250	40,56	1,160	0,531	11,2	0,137	5,7
300	87,61	1,38	0,464	9,3	0,128	4,7
350	168,63	2,20	0,344	7,4	0,127	2,7

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсорбционные колонны 183, 231, 232, 246 сл., 251 сл., 351, 352
- Азот
- определение в щелоках 472
- связанный, маشاбы производ-ства 10, 11
- погребление 9, 10
- теплопроводность 509
- энтальпия 510
- Азотистая кислота
- образование 138, 143
- равновесная концентрация 140
- разложение 139 сл., 336
- Азотистокислый натрий см. Натрий азотистокислый
- Азотная кислота
- абсорбция окислов азота 158 сл., 171 сл., 319 сл., 319 сл., 335
- анализ 474 сл.
- вязкость 168
- давление паров 166, 320, 321, 325, 327, 501 сл.
- калькуляция себестоимости 464
- конденсация 279, 280
- контроль производства 466 сл.
- концентрация в абсорбционных ко-лоннах 171 сл.
- конденсата 184, 185
- концентрированная см. Концентри-рованная азотная кислота
- методы производства 12 сл.
- обезвреживание отходов производ-ства 484
- образование 139, 143, 144
- скорость 154 сл., 334, 336, 337
- огнеопасность 480
- окисление окиси азота 310
- определение содержания 477, 478
- отбелка 307, 308, 324 сл., 343, 359, 361, 363, 365, 367, 370
- плотность растворов 169, 498 сл.
- помощь при ожогах его 484
- применение 9, 10
- разбавленная см. Разбавленная азотная кислота
- свойства 164 сл., 498 сл.
- синтез из аммиака 21 сл.
- прямой 306 сл.
- состав паров 267, 268, 505
- Абсорбционные колонны 183, 231, 232, 246 сл., 251 сл., 351, 352
- материальный баланс 384 сл.
- показатели работы 182
- расчет 155, 395 сл., 424 сл., 442 сл.
- режим орошения 176
- щелочные 202 сл.
- Абсорбционный объем 121, 178, 181, 187
- Абсорбция кислорода растворами окислов азота 333
- Абсорбция окислов азота
- автоматизация процесса 264 сл.
- азотной кислотой 158 сл., 171 сл., 319 сл., 335
- влияние давления 179 сл., 206
- скорости газа 205
- водой 139, 142 сл.
- переходные области 159
- при добавлении кислорода 119 сл.
- расчет 155, 380 сл., 424 сл., 442 сл.
- скорость 154 сл., 163, 191 сл.
- температурный режим 173 сл.
- щелочами 187 сл., 191 сл., 200
- Автоклавы 344, 481
- периодического действия 355
- расчет 431 сл.
- тарельчатые непрерывного дей-ствия 338, 340, 357 сл.
- Автоматизация процессов
- абсорбции окислов азота 264 сл.
- концентрирования азотной кисло-ты 288 сл.
- производства разбавленной азот-ной кислоты 262 сл.
- Адсорбция
- активированная 27 сл., 34
- газов на платине 31, 32, 34 сл.
- Азот
- вязкость 512
- окисление 14 сл.
- взрывное 17, 18
- в электрических разрядах 16, 19, 20
- в ядерном реакторе при высо-кой температуре 20
- окислы см. Окислы азота

- Азотная кислота
степень разложения 170
температура кипения растворов 165, 267 сл., 505
теплемкость растворов 167, 505
теплопроводность растворов 169, 506
условия безопасности производ-
ства 481 сл.
электропроводность 168
энтальпия 506, 508
- Азотнокислый натрий см. Натрий азотнокислый
- Азотные удобрения 9
комбинирование производства 211 сл.
Активность катализаторов 29 сл.
Алюминий 492
Аммиак
активированная адсорбция 27 сл., 34 сл.
взрывчатые свойства 60 сл., 370
воспламенение смесей с кислоро-
дом 59 сл., 480
вязкость 512
диффузия 56
концентрация оптимальная 46 сл.
— равновесная 83
окисление контактное см. Кон-
тактное окисление аммиака
— преждевременное 85
очистка 72, 220, 237
синтез 13
смешение с воздухом 85, 226, 237,
244, 245
теплопроводность 509
энтальпия 511
- Аммиачная селитра 9
Аммиачно-воздушные смеси
взрывчатые свойства 59 сл., 480
обогащение кислородом 78, 119 сл.
окисление см. Контактное окисле-
ние аммиака
очистка 72, 236
получение 85, 237
содержание аммиака 46 сл., 76 сл.,
220, 237
- Анализ
азотной кислоты 474 сл.
инверсионных щелоков 471 сл.
нитрозных газов 468 сл.
серной кислоты 476 сл.
Аноргеа, работы по связанному азо-
ту 21 сл.
Асбест 496
- Баланс
материальный см. Материальный
баланс
тепловой см. Тепловой баланс
- Башни см. Колонны
- Боденштейна уравнение 112
- Валентинера метод получения азот-
ной кислоты 13
- Вентилаторы 234, 480
- Взрываемость газовых смесей 59 сл.,
480
- Винилласт 495 сл.
Водород
влияние на окисление аммиака 82
энтальпия 510
Водяной пар, свойства 511 сл.
Воздух
очистка 71 сл., 220, 236
смещение с аммиаком 85
Физические параметры 512 сл.
- Воспламенение аммиачно-кислород-
ных смесей 59 сл., 480
- Восстановление окислов азота 485
Время
контактирования 43, 51 сл., 55, 57,
77 сл.
образования азотной кислоты 211,
212
окисления окиси азота 107, 109,
199, 201
работы катализатора 51
- Выхлопные газы
анализ 468 сл.
обезвреживание 485
объем при добавлении кислорода
121
- Вязкость
водяного пара 514
газов 512
растворов азотной кислоты 168
- Газовые смеси см. Аммиачно-воз-
душные смеси
- Газы
адсорбция на платине 31, 32, 34 сл.
нитрозные см. Нитрозные газы
выхлопные см. Выхлопные газы
вязкость 512
теплопроводность 509
токсичные, предельные концен-
трации 482, 483
энтальпия 510, 511
- Гетерогенный катализ 28 сл.
Гидролиз
двуокиси азота 138, 307
нитрозилсерной кислоты 272

- Двуокись азота
адсорбция азотной кислотой
158 сл., 319, 322, 323
— водой 144
гидролиз 138, 307
диссоциация 101
определение в газах 471
полимеризация 123 сл.
лучение 310 сл.
растворимость 319
свойства 127
степень превращения в HNO_3 144,
147
строение 138, 139
- Двуокись углерода, энтальпия 511
- Денитраты серной кислоты 272, 273
- Диаграмма
кипения растворов
азотной кислоты 268
серной кислоты 295
смесей азотной и серной кис-
лоты 269
кристаллизации системы HNO_3 —
 H_2O 164
определения числа тарелок колон-
ны 457
растворимости систем окислы азо-
та—вода 129, 130
состояния систем
 HNO_3 — H_2O — H_2SO_4 270
 NO — NO_2 95
- Диссоциация
азотистой кислоты 139 сл., 336
двуокиси азота 101
четырёхокиси азота 124, 125, 136
Дистилляция окислов азота 326 сл.
Диффузия
аммиака 56
в каталитических процессах 29, 31
четырёхокиси азота 138
Доокислитель нитрозных газов 349
сл., 441
расчет 419 сл.
- Дуговой метод связывания азота 13,
14, 17
- Жаростойкие стали 489 сл.
Железистые сплавы 491
Железохромоникелевые сплавы 490
- Закись азота 25, 33
- Изохоры уравнение 14
- Инертные нитриг-нитратных щелоков
206 сл., 361 сл.
Инертгоры 209
определенные в газах 470
- Интенсификация
азотнокислотных систем 119
прямого синтеза азотной кислоты
347
щелочной абсорбции 202
- Ионная концентрация азотистой кис-
лоты 141, 142
- Испарители азотной кислоты 278, 279
- Калий азотистокислый, инверсия 208
Калькуляция себестоимости азотной
кислоты 464
Кальций
азотистокислый, инверсия 207
дидамид 13
Камеры скрубберные 204
Капельное концентрирование серной
кислоты 304, 305
Катализаторы 36 сл.
активность 29 сл.
двухступенчатый 42
железные 21, 41
кабирательное действие 26
кобальтовые 41, 42
марганцевый 30
напряженность 50, 54, 55, 58, 77
на силикатной основе 42
неплатиновые 21, 30, 41, 42
образование комплексов 27, 28
окисления окиси азота 110
окисные 41
отравление 70 сл.
платиновые 21, 37, 39, 40, см.
также Платина и Сетки ката-
лизаторные
потери 63 сл., 78
пробег 51
регенерация 74
свободный объем 51
срок службы 50, 69
форма 36, 88
Катализ гетерогенный 28 сл.
Кислород
адсорбция растворами окислов
азота 333
адсорбция на платине 31, 32,
34 сл.
влияние концентрации на окисле-
ние NO 113
— на реакционный объем 118
вязкость 512
использование в производстве азот-
ной кислоты 78, 119 сл.
— в процессе инверсии щелоков
209
определенные в газах 470

- Кислород
расход в прямом синтезе азотной кислоты 336, 338
смеси с аммиаком 47, 48, 59 сл.
теплопроводность 509
электролитический 78
энгальпия 510
- Колоидна (ы)
абсорбционные см. Абсорбционные колонны
- дистилляционная 327
инверсионная 209
концентрационная 280 сл., 404 сл.
окислительная 310, 313, 349, 414 сл., 439 сл.
отбелочная 352, 353, 433 сл., 444, 453 сл., 456 сл.
промывная 353, 427 сл.
щелочные 202 сл., 395 сл.
- Колориметрическое определение окислов азота 471
- Конденсатор
азотной кислоты 246, 278, 279
окислов азота 350, 351
расчет 446 сл., 458 сл.
- Конденсация
азотной кислоты 278, 280
воды из нитроновых газов 308
окислов азота 314 сл.
- Константы
диссоциации окислов азота 101, 123
- равновесия реакции
аммиака с окисью азота 59
двуокиси азота с водой 145 сл.
образования азотистой кислоты 139, 140
— трехокиси азота 131, 132, 135
окисления аммиака 26
— окиси азота 97
полимеризации двуокиси азота 123, 124
скорости абсорбции двуокиси азота 161, 162, 323, 324
скорости реакции
диссоциации двуокиси азота 101
образования азотистой кислоты 338
— окиси азота 15, 18
окисления окиси азота 101 сл., 311, 312
окислов азота с азотной кислотой 340
разложения окиси азота 15, 16, 18
- Конструкционные материалы азотно-кислотных установок 487 сл.
- Контактирование
время 43, 51 сл., 55, 57, 77 сл.
степень 37, 45, 47 сл., 54, 55, 77 сл.
— определение 466 сл.
температурные условия 43 сл., 75, 78
- Контактное окисление аммиака 13, 21, 25 сл.
аппаратура 86, см. также Контактные аппараты
взрывное 32
в присутствии водяных паров 80 сл.
— газových примесей 81, 82
катализаторы см. Катализаторы, Платина, Сетки катализаторные
кислородно-паровой смесью 365 сл.
механизм процесса 25, 32 сл.
побочные реакции 25, 83 сл.
под давлением 78 сл.
преждевременное 85
при повышенной концентрации газов 76 сл.
промежуточные соединения 32
скорость газа 52 сл.
— реакции 50 сл., 57, 59
состав газа, расчет 44
степень см. Контактирование, степень
- температурный режим 43 сл., 75, 78
- тепловой эффект 44
- энергетическое состояние реакции 27
- Контактные аппараты 21, 22, 45, 81, 86 сл., 227 сл., 242 сл.
производительность 50, 88, 227, 229, 244
расчет размеров 375
теплототери 45, 46
Контактный узел 87, 90, 480
расчет 373 сл.
материальный баланс 374
тепловой баланс 376, 377
- Контроль производства азотной кислоты 466 сл.
- Концентратор серной кислоты 299, 300
Концентрация динамического равновесия 159
- Концентрирование
азотной кислоты
автоматизация 288 сл.
аппаратура 278 сл.

- Концентрирование
азотной кислоты
в присутствии нитрата магния 293
— — серной кислоты 269 сл.
— — четырехокиси азота 291
перетонкой 267
расходные коэффициенты 275, 278, 411
расчет 404 сл.
схемы установок 274 сл.
нитрит-нитратных щелоков 214 сл.
серной кислоты 294 сл.
в трубах Вентури 304, 305
- Концентрированная азотная кислота, производство
аппаратура 347 сл.
из разбавленной азотной кислоты см. Концентрирование азотной кислоты
обезвреживание отходов 484
противопожарные мероприятия 483
прямым синтезом из окислов азота 306 сл.
из инверсионных газов 361 сл.
под давлением 359, 360
при атмосферном давлении 341 сл.
при окислении аммиака кислородно-паровой смесью 365
расходные коэффициенты 345, 363, 365, 368, 370, 371
расчет установок 411 сл.
совместно с разбавленной азотной кислотой 368 сл.
— с серной кислотой 370, 371
сравнение методов 371
техника безопасности 277, 292, 293, 295, 304, 342, 360, 362, 364, 366, 369
- Котел-утилизатор 229, 230, 245, 480
расчет количества пара 378
- Коэффициент (ы)
абсорбции двуокиси азота 160
— окиси азота 96
диффузии четырехокиси азота 133
полезного действия тарелок колонны 156
расходные см. Расходные коэффициенты
скорости абсорбции 192 сл., 203, 335
теплопередачи 449, 451 сл., 454, 459 сл.
- Кристаллизация системы $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ 164
- Критическая температура смешивания 129
- Купоросное масло
определение концентрации 478
применение 269 сл.
- Материалы конструкционные 487 сл.
Материальный баланс
абсорбционного узла 379 сл.
автоклава 433
колонны абсорбционной 426
— концентрационной 404 сл., 409 сл.
контактного узла 374
производства разбавленной азотной кислоты 399 сл.
установки прямого синтеза азотной кислоты 411 сл., 436, 437
- Металлы, коррозионная стойкость 487, 488, 491, 493, 494
- Метан
окисление 485
энгальпия 511
- Напряженность катализатора 50, 54, 55, 58, 77
- Насадка колонн 176, 177, 202, 203
- Насос двухкамерный 345 сл.
- Натриевая селитра см. Натрий азотнокислый
- Натрий
азотнокислый
концентрирование растворов 214 сл.
определение в щелоках 473 сл.
получение 198, 218
растворимость 215, 216
азотнокислый
время образования 212
концентрирование растворов 214 сл.
определение в щелоках 472
получение 198, 206, 210, 211
разложение 12
растворимость 216
двууглекислый, определение 471
углекислый
определение в щелоках 471
растворимость 215, 216
- Нержавеющие стали 489 сл.
- Нитрат натрия см. Натрий азотнокислый
- Нитрит натрия см. Натрий азотнокислый

- Нитрит-нитратные щелока анализ 471 сл.
инверсия 206 сл., 361 сл.
концентрирование 214 сл.
- Нитрозилированная кислота, гидролиз 272
- Нитрозные газы анализ 466 сл.
выделение воды 308
— четырехокиси азота 319
использование тепла 89, 90
концентрация в процессе абсорбции 171 сл.
объем в абсорбционной системе 121
разбавление аммиачно-кислородных смесей 81, 82
— воздухом 115, 117
— кислородом 117
состав 49, 50
— равновесный 312
- Нограмма определения времени окисления NO 106
расчета тарцеального давления NO₂ 152—153
соотношений окислов азота над HNO₃ 150
- Окисление азота см. Азот, окисление
аммиака см. Контактное окисление аммиака 485
окиси азота см. Окись азота, окисление
цианистого водорода 82
четыреокиси азота 136
Окислительная колонна 310, 313, 349
расчет 414 сл., 439 сл.
- Окислы азота
определение в азотной кислоте 476
— в газах 471
плотность растворов 322, 507
помощь при отравлении ими 484
пятоокись 136, 137
температура кипения растворов 326, 327
треохокись 130 сл.
четыреохокись см. Четыреохокись азота
энтальпия 508, 509, 511
- Окись азота
абсорбция азотной кислотой 335
влияние концентрации на реакционный объем 116 сл.
на скорость окисления 114, 118
выход 38, 53, 54, 80
вязкость 512
диссоциация 101
образование 94 сл.
окисление 49, 101, 162, 163, 199, 201, 310
максимальная скорость 112 сл.
степень 98 сл.
определение в газах 468
прямой синтез 19, 20, 255 сл.
равновесные концентрации 14, 16, 83
разбавление аммиачно-кислородных смесей 81
растворимость 96, 97, 335
свойства 96, 509, 511
- Окись углерода, энтальпия 510
- Орошение абсорбционных колонок 176
- Отбелка азотной кислоты 307, 308, 324 сл., 343, 359, 361, 363, 365, 367, 370
- Отбелочная колонна 352, 353
расчет 433 сл., 444, 453 сл., 456 сл.
- Отравление катализатора 70 сл.
- Очистка аммиака 72, 220, 237
воздуха 71 сл., 220, 236
- Паровой котел-утилизатор 229, 230, 245, 480
- Паронит 496
- Пенные аппараты 302, 303
- Печь для окисления азота 16, 17
- Пластические массы 495
- Платина адсорбционная способность 31
давление паров 67
каталитическая активность 36, 39
- Платина потерн при контактировании 63 сл.
пыль, размеры частиц 67
сплавы 36, 37, 39, 40
улавливание 68, 70
- Плотность орошения 177, 203
растворов азотной кислоты 169, 498 сл.
— окислов азота 322, 507
- Подогреватели воздуха 230, 246
- Полимеризация двуокиси азота 123 сл.
- Поролитовые фильтры 72
- Пределы взрываемости газовых смесей 60 сл.
- Пробег катализатора 51
- Производительность абсорбционной системы 119
контактных аппаратов 50, 88, 227, 229, 244
- Промоторы 29, 30
- Пятиокись азота 136, 137
- Разбавленная азотная кислота, производство
автоматизация 262 сл.
аппаратура 226 сл., 242 сл.
из окиси азота, полученной из воздуха 255 сл.
калькуляция себестоимости 464
капиталовложения 260, 261
комбинированные способы 249 сл., 255
материальный баланс 399 сл.
обезвреживание отходов 484
под давлением 236 сл.
показатели систем 259 сл.
по схеме фирмы «Монтекатиини» 241
при атмосферном давлении 220 сл.
противопожарные меры 483
пуск и остановка систем 234 сл., 248
расход материалов 260 сл.
расходные коэффициенты 223, 226, 238, 241, 257, 259, 370
совместно с концентрированной азотной кислотой 368 сл.
— с серной кислотой 370, 371
техника безопасности 480 сл.
технологические схемы 221, 224, 236, 239, 250, 256, 258, 263, 265
энергозатраты 260
Разбрызгиватель 204
- Растворимость двуокиси азота 319
нитрата натрия 216
нитрита и карбоната натрия 215, 216
окиси азота 96, 97, 335
треохокиси азота 130
четыреохокиси азота 129
Расходные коэффициенты
производства азотной кислоты
концентрированной 345, 363, 365, 368, 370, 371
разбавленной 223, 226, 238, 241, 257, 259, 370
процесса концентрирования азотной кислоты 275, 278, 411
- Расчет (ы)
абсорбционного узла 379 сл.
автоклава 431 сл.
башни окислительной 414 сл., 439 сл.
— промывной 427 сл.
— щелочной 395 сл.
доокислителя 419 сл.
количества пара из котла-утилизатора 378
колоны абсорбционной 155, 424 сл., 442 сл.
— концентрационной 404 сл.
— отбелочной 433 сл., 444, 453 сл.
кондсатора окислов азота 446 сл., 458 сл.
контактного узла 373 сл.
коэффициентов теплопередачи 449, 451 сл., 454, 459 сл.
материальные см. Материальный баланс
объема абсорберов 155
процесса абсорбции по тарелкам 385 сл.
равновесия окислов азота над HNO₃ 149, 151 сл.
равновесной концентрации окислов азота 132 сл.
размеров контактного аппарата 375
расстояния между тарелками колонны 157
скорости окисления окислов азота 111
состава контактных газов 44
степени диссоциации N₂O₄ 124, 125
— конденсации окислов азота 314, 315
— полимеризации NO₂ 126
тепловые см. Тепловой баланс

- Расчет (ы)
установки прямого синтеза азотной кислоты 411 сл.
холодильников газовых 412 сл., 422 сл., 435, 438, 441
— кислотных 444, 448, 449 сл., 461 сл.
числа тарелок отбелочной колонны 456 сл.
Регенерация катализатора 74
Рекуперация энергии сжатых газов 239
- Себестоимость азотной кислоты, калькуляция 464
анализ 476 сл.
денитрация 272, 273
концентрирование 294 сл., 304, 305
определение в азотной кислоте 476
— в отработанной кислоте 477
помощь при ожогах ею 484
совместное производство с азотной кислотой 370, 371
Сетки катализаторные 36 сл.
активация 37, 38
потери веса 64, 65, 68, 70, 78
размеры 88
разогрев 76
регенерация 74
Сжигание окислов азота 313 сл.
Скрубберы 204
Смесители:
аммиака с воздухом 85, 86, 226, 244, 245
сырой автоклавной жидкости 354
Смещение аммиака с воздухом 85, 226, 237, 244, 245
Сплавы
железоземные 491
железохромоникелевые 490
платины 36, 37, 39, 40
Сталь
нержавеющая и жаростойкая 489 сл.
углеродистая 487, 488
- Стелень
абсорбции окислов азота 149, 151, 187, 188, 190, 192, 194 сл., 203, 213
диссоциации N_2O_4 125
конденсации окислов 314, 318
концентрирования 37, 47 сл., 54, 55, 77 сл., 466 сл.
окисления аммиака 48, 49
— окисн азота 98 сл.
- Степень
полимеризации NO_2 126
превращения NO_2 в HNO_3 146, 147, 149
разложения азотной кислоты 170
— аммиака 84
Температура
кипения растворов азотной кислоты 165, 267 сл., 505
окислов азота 326, 327
контактирования 43 сл.
критическая смешивания 129
Температуропроводность
водяного пара 514
воздуха 512
Тепловой баланс
абсорбционного узла 382
колонны абсорбционной 394
— концентрационной 404 сл., 409 сл.
контактного узла 376, 377
теплообменника 378
установки прямого синтеза азотной кислоты 435 сл., 448
Теплоемкость
водяного пара 514
воздуха 512
газов 44, 127
растворов азотной кислоты 167, 505
Теплообменники
контактного узла 90 сл.
тепловой баланс 378
Теплопередачи коэффициенты 449, 451 сл., 454, 459 сл.
Теплопроводность
водяного пара 514
воздуха 512
газов 509
растворов азотной кислоты 169, 506
Теплота
нейтрализации HNO_3 и HNO_2 198
образования, испарения, плавления окислов азота 127, 136
разбавления азотной кислоты 166, 167
растворения четырехоксида азота 509
Техника безопасности в производстве азотной кислоты 480 сл.
Тонка концентратора 298, 299
Трехокись азота 130 сл.
Трубы Вентури 304 сл.
Турбокомпрессоры 241, 248, 254

- Удельный объем абсорбционной системы 121
Улавливание
платины 68, 70
сернохлорного тумана 301 сл.
Ультразвук, разложение азотистой кислоты 336
Углеродистая сталь 487, 488
- Фасолит
Ферросилиций 491
Фильтры
комбинированный 73
поролитовые 72
Фторопласты 495, 497
- Химическая стойкость
металлов 487, 488, 491, 493, 494
пластических масс 495 сл.
прокладочных материалов 496, 497
Холодильник (и)
барботажный 349
газовые 231
расчеты 412 сл., 422 сл., 435, 438, 441
кислотные 233, 234, 303, 348
расчеты 444, 448, 449 сл., 461 сл.
поверхность теплообмена 175, 176
скоростные 309, 347
Хордовая насадка 203
Хранилища азотной кислоты 356
Хромоникелевая и хромоникелевая новая стали 489 сл.
- Цианамидный метод связывания азота 13
Цианстый водород, получение и окисление 82
- Четырехокись азота
взаимодействие с водой 328 сл.
диссоциация 124, 125, 136
диффузия 138
окисление 136
получение 307, 319
свойства 123, 127 сл.
строение 139
теплота растворения 509
условия образования 81, 123, 136
Цисло тарелок отбелочной колонны, расчет 456 сл.
Чугун 487, 488
- Щелоча нитрит-нитратные см. Нитрит-нитратные щелоча
Щелочная абсорбция окислов азота 187 сл., 191 сл., 200
Щелочные колонны 202 сл.
расчет 395 сл.
- Электропроводность растворов азотной кислоты 168
Электрофильтры 301 сл.
Энергия активации
адсорбции кислорода 34
влияние на скорость реакции 27, 28
образования и разложения окислов азота 18
окисления аммиака 34
— окисн азота 102
Энергия связи N—N 139
Энтальпия
водяного пара 513
газов 510, 511
растворов азотной кислоты 506, 508
— окислов азота 508, 509, 511
Яды катализаторные 70, 71

Расчет (ы)
устан(о)
ной
холод
422
— ки
461
числа
ны
Регелера
Рекулера
239
Себестон
куляц
Серная к
анали:
денит
конце
опред
— в с
помощ
совмес
но?
Сетки ка
актив
потер
размер
разогр
регене
Сжижен
Скруббер
Смесител
аммиа
244
сырой
226, 2
Сплавы
желез
желез
платин
Сталь
нержа
489
углеро
Стель
абсорб
187
213
диссоц
конден
контак
55,
окисле
— окис

Василий Иванович Атрошенко, Степан Иванович Каргин

ТЕХНОЛОГИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Редактор И. С. Чулкова
Техн. редактор В. Ф. Зазульская

Т14739. Подписано к печати 19/ХII 1961 г.
Формат 60 × 90/16 = 16,5 б. л. — 32,75 п. л. + 1 вкл.
Учтно-авт. л. 30,31
Тираж 7000 экз.
Цена 1 р. 21 коп. Зак. 2763.

Типография Госхимиздата, Москва, 88, Угренская

Опечатки

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
26	4 сверху	$K_2 = \frac{\rho_{\text{NH}_3}^4 \cdot \rho_{\text{O}_2}}{\rho_{\text{O}}^2 \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}^6}$	$K_2 = \frac{\rho_{\text{NH}_3}^4 \cdot \rho_{\text{O}_2}}{\rho_{\text{N}_2\text{O}}^2 \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}^6}$
105	16 сверху	$2a = \frac{9,92 \cdot 273 \cdot 8}{100^2 \cdot 4 \cdot 2 (273 + 30)}$	$2a = \frac{9,92 \cdot 273 \cdot 8}{100 \cdot 22,4 (273 + 30)}$
127	20 сверху	477	0,477
152	8 снизу	$\frac{2 \cdot 0,0385^2}{0,128}$	$\frac{2 \cdot 0,0385^2}{0,128}$
178	9 сверху	нитрозных грузов	нитрозных газов
179	18 снизу	28,93	23,93
184	14 сверху	Q — концентрация продукционной кислоты, %	Q — нагрузка системы, мг HNO ₃ в сутки;
191	табл. 39 первая графа 4 сверху	· 10 ³ общий	к · 10 ³ общий
363	17 сверху	Пар низкого давления (>2,5 атм), т	Пар низкого давления (<2,5 атм), т
375	12 снизу	$S = \frac{100 \cdot V_0 \cdot T_{\text{к}}}{1,1 \text{ мдрк} \cdot 273 (1 - 57 d \sqrt{p_{\text{H}}})}$	$S = \frac{100 \cdot V_0 \cdot T_{\text{к}}}{1,1 \text{ мдрк} \cdot 273 (1 - 1,57 d \sqrt{p})}$
488	11 сверху	состав испытаний стали:	состав испытанной стали:

Зак. 2763. Атрошенко В. И., Каргин С. И.