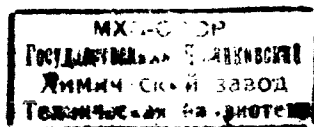


1986 В. И. АТРОЩЕНКО и С. И. КАРГИН

661.26
А.92

ТЕХНОЛОГИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Допущено Министерством высшего образования СССР
в качестве учебного пособия для
технологических вузов и факультетов



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

МОСКВА

1949

ЛЕНИНГРАД

Книга освещает основы теории и техники окисления аммиака и получения из окислов азота разбавленной и концентрированной азотной кислоты и азотсодержащих солей.

Она предназначена в качестве учебного пособия для студентов технологических вузов и факультетов, а также может быть использована в качестве руководства для инженерно-технических работников химической промышленности.

К ЧИТАТЕЛЮ

Издательство просит присылать Ваши замечания и отзывы об этой книге по адресу: Москва, 12, Новая площадь 10, Госхимиздат.

Редактор Г. П. Лучинский Техн. редакторы: М. С. Лурье, Г. Г. Андреев

Сдано в набор 3/VIII 1949 г.	Подписано к печати 5/X 1949 г.	А 12220	Формат 60×92 ¹ / ₁₆
Печатных листов 23,5	Уч.-издательских листов 27,8	Типогр. зн. в 1 печ. л. 47284	
Тираж 5000 экз.	Цена 14 р. 50 к.	Заказ № 5187.	

4-я типография им. Евг. Соколовой Главполиграфиздата при Совете Министров СССР.
Ленинград, Измайловский пр., 29.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	6
Введение	7
Роль и значение азотной кислоты в народном хозяйстве	0
Методы производства азотной кислоты	17
Глава I. Контактное окисление аммиака	19
1. Общие условия и механизм окисления аммиака	19
2. Катализаторы	26
3. Температурные условия окисления аммиака на платиновом катализаторе	31
4. Оптимальное содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси	34
5. Скорость реакции окисления аммиака	37
6. Воспламенение аммиачно-кислородных смесей и пути избежания взрывов	44
7. Потери катализатора и методы их уменьшения	48
8. Отравление и регенерация катализатора. Очистка газа	54
9. Методы поддержания оптимального температурного режима	57
10. Контактное окисление при повышенном содержании аммиака и кислорода в газовой смеси	58
11. Окисление аммиака под давлением	60
12. Окисление аммиака кислородом в присутствии паров воды и других газов	62
13. Побочные реакции при окислении аммиака и пути их устранения	64
14. Смешение аммиака с воздухом	67
15. Аппараты контактного узла	67
Глава II. Окисление окиси азота	70
16. Образование высших окислов азота	70
17. Свойства окиси азота	71
18. Равновесие и скорость реакции окисления окиси азота	72
19. Образование и диссоциация четырехокиси азота	86
20. Образование трехокиси азота	92
21. Пятиокись азота	97
Глава III. Переработка окислов азота в разбавленную азотную кислоту	99
22. Реакции, протекающие при поглощении окислов азота водой	99
23. Равновесие реакции взаимодействия двуокиси азота с водой	104
24. Скорость поглощения окислов азота и образования азотной кислоты	112
25. Физические свойства водных растворов азотной кислоты	117
26. Изменение концентрации интродных газов и кислоты в поглотительных башнях	122
27. Температурный режим при поглощении окислов азота	125
28. Режим орошения	127
29. Объемы поглотительных аппаратов	129
30. Влияние давления на поглощение окислов азота	130

Глава IV. Использование окислов азота для получения солей . .	134
31. Целесообразность улавливания остатков окислов азота после кислотного поглощения растворами щелочей	134
32. Скорость поглощения окислов азота растворами щелочей . .	135
33. Соотношение скоростей окисления окиси азота и поглощения окислов азота щелочами	144
34. Насадка в щелочных башнях и плотность орошения	148
35. Влияние линейной скорости газа и давления на скорость поглощения окислов азота	149
36. Инверсия растворов азотистокислых солей	150
37. О комбинировании производств азотной кислоты и азотно-кислых удобрений	156
38. Условия получения растворов азотистокислых и азотнокислых солей высокой концентрации	158
39. Получение азотистокислого натрия	161
Глава V. Схемы производства разбавленной азотной кислоты . .	164
40. Системы, работающие под атмосферным давлением	164
41. Аппаратура цехов разбавленной азотной кислоты	173
42. Пуск и остановка систем, работающих под атмосферным давлением	181
43. Системы, работающие под повышенным давлением	182
44. Аппаратура цехов, производящих азотную кислоту под давлением	187
45. Пуск и остановка системы, работающей под давлением . . .	193
46. Комбинированный способ производства азотной кислоты . . .	194
47. Сравнительная характеристика различных систем	197
Глава VI. Концентрирование азотной кислоты	200
48. Условия предварительного концентрирования разбавленной азотной кислоты	200
49. Концентрирование азотной кислоты при помощи водоотнимающих веществ	201
50. Условия денитрации серной кислоты	204
51. Промышленные схемы концентрирования азотной кислоты . .	205
52. Аппаратура для концентрирования азотной кислоты	211
53. Пуск установки для концентрирования азотной кислоты . . .	215
54. Концентрирование отработанной серной кислоты	215
Глава VII. Получение концентрированной азотной кислоты непосредственно из окислов азота	223
55. Общие условия получения концентрированной азотной кислоты из окислов азота	223
56. Окисление окиси азота азотной кислотой	225
57. Условия получения жидких окислов азота	227
58. Выделение четырехоксида азота из нитрозных газов растворением ее в концентрированной азотной кислоте	231
59. Скорость отгонки окислов азота из их раствора в азотной кислоте	234
60. Скорость взаимодействия жидких окислов азота с водой . . .	237
61. Производство концентрированной азотной кислоты из нитрозных газов, полученных под атмосферным давлением	243
62. Аппаратура и показатели работы установки для непосредственного производства концентрированной азотной кислоты .	247

63. Производство концентрированной азотной кислоты из нитрозных газов, полученных под давлением	256
64. Производство концентрированной азотной кислоты с применением инверсионных газов	256
65. Производство концентрированной азотной кислоты с применением аммиачно-кислородо-паровой смеси	262
66. Одновременное производство концентрированной и разбавленной азотной кислоты	264
67. Сравнительная оценка методов производства концентрированной азотной кислоты	267
Глава VIII. Методы расчетов	269
68. Метод расчета контактного узла	269
69. Метод расчета поглотительного узла	276
70. Метод расчета щелочных башен	290
71. Метод расчета концентрационной колонны для азотной кислоты	294
72. Метод расчета установки для непосредственного получения концентрированной азотной кислоты	301
Глава IX. Контроль производства	341
73. Определение степени контактирования	341
74. Определение содержания окиси азота и кислорода в выхлопных газах	343
75. Анализ щелоков, поступающих на инверсию	345
76. Анализ азотной кислоты	348
77. Анализ серной кислоты	351
Рекомендуемая литература	353
Приложения	
I. Сравнение единиц концентрации растворов азотной кислоты при 20°	354
II. Плотность водных растворов азотной кислоты при различных температурах	355
III. Парциальное давление паров азотной кислоты и воды и полное давление паров над водными растворами азотной кислоты	356
IV. Теплоемкость водных растворов азотной кислоты	359
V. Полное давление паров NO_2 , N_2O_4 и HNO_3 над растворами окислов азота в безводной азотной кислоте	360
VI. Плотность растворов окислов азота в безводной азотной кислоте	360
VII. Плотность растворов окислов азота в 19 н. и 16 н. растворах азотной кислоты	361
VIII. Теплосодержание растворов окислов азота в азотной кислоте	361
IX. Теплосодержание различных газов	362
X. Теплосодержание насыщенных паров над раствором окислов азота в азотной кислоте	364
IX. Плотность воздуха, содержание в нем влаги и давление водяных паров	364
XII. Свойства насыщенного водяного пара	365
XIII. Теплопроводность некоторых газов при атмосферном давлении и различной температуре	365
XIV. Вязкость некоторых газов	366
XV. Материалы для аппаратуры в производстве азотной кислоты	366
Предметный указатель	371

ПРЕДИСЛОВИЕ

За истекшее десятилетие проведено много научных исследований в области технологии производства синтетической азотной кислоты. Достигнуты большие успехи в интенсификации производства разбавленной азотной кислоты. Разработаны и внедрены в промышленность новые способы получения концентрированной азотной кислоты.

Значительная часть этих работ опубликована в периодической литературе. Учебная же литература по азотной кислоте, вышедшая в свет еще 10—15 лет тому назад, в значительной мере устарела и не отвечает требованиям высших учебных заведений и запросам инженерно-технических работников заводов.

Задачи, поставленные перед советским народом в послевоенный период, требуют максимального использования последних достижений науки и техники и обеспечения дальнейшего развития химической и, в частности, азотнокислотной промышленности. Стране нужны кадры, владеющие новой техникой и двигающие ее вперед.

Это побудило нас написать книгу по технологии азотной кислоты, которая могла бы служить учебным пособием для студентов технологических вузов и факультетов и практическим руководством для работников химической промышленности. В книге изложены методы расчетов основных процессов, причем расчеты по производству концентрированной азотной кислоты приведены наиболее полно в связи с тем, что этот вопрос недостаточно освещен в литературе.

Четыре главы этой книги, а именно пятая, шестая, седьмая, девятая, а также расчеты по производству концентрированной азотной кислоты написаны С. И. Каргиным. Остальные главы написаны В. И. Атрощенко.

Выражаем благодарность А. Я. Крайней за подбор ряда материалов и помощь в подготовке рукописи. Выражаем глубокую благодарность также проф. Д. А. Эпштейну, В. П. Маркову и Е. И. Бомштейну за ценные замечания и предложения по содержанию книги.

Авторы

ВВЕДЕНИЕ

Роль и значение азотной кислоты в народном хозяйстве

Азотная кислота по масштабу производства занимает второе место среди различных кислот после серной. Большой масштаб производства азотной кислоты объясняется тем, что азотная кислота и ее соли приобрели в народном хозяйстве весьма существенное значение. Главнейшими потребителями продуктов азотнокислотной промышленности являются сельское хозяйство и промышленность взрывчатых веществ. В сельском хозяйстве для удобрения почв используют соли азотной кислоты, а в промышленности взрывчатых веществ в качестве основных исходных материалов применяют как соли, так и непосредственно азотную кислоту.

Известно, что на урожай сельскохозяйственных культур среди прочих факторов влияет наличие в почве соединений азота. Количество азота, уносимого ежегодно с 1 га почвы урожаем различных растений, составляет от 30 до 50 кг. Лишь небольшая часть этого азота вновь возвращается в почву. Вследствие вымывания солей из почвы и процесса денитрификации, связанного с образованием элементарного азота, почва непрерывно теряет соединения азота.

Азот является составной частью белков, играющих столь большую роль в жизни растений и животных. Без азота растения не могут синтезировать белковые вещества. Для повышения урожайности требуется систематическое внесение в почву азотных удобрений.

В сельском хозяйстве в настоящее время широко применяется биологический метод связывания атмосферного азота посредством разведения азотобактерий на корневых клубеньках бобовых растений. Наряду с биологическим методом связывания атмосферного азота большое значение имеет внесение в почву высококонцентрированных азотсодержащих минеральных удобрений. Необходимо отметить, что нитратный азот хорошо усваивается растениями и быстро дает эффект в сельском хозяйстве. Поэтому нитратный азот как удобрение считают ценнее аммиачного. В настоящее время для производства всех азотнокислых солей, применяемых в качестве удобрений, исходным веществом является азотная кислота.

В производстве взрывчатых веществ применяют концентрированную азотную кислоту для нитрования толуола, фенола, уротропина с целью получения соответственно тротила, пикриновой кислоты и гексогена. Концентрированная азотная кислота применяется также для производства нитроклетчатки нитроглицерина и гремучей ртути.

Большое количество азотной кислоты употребляют для нитрования бензола, нафталина, антрацена и других ароматических соединений, нитропроизводные которых служат полупродуктами при получении различных органических красителей. Азотную кислоту применяют также в производстве фотографических и фармацевтических препаратов. Значительные количества азотной кислоты или окислов азота расходуются в производстве серной кислоты по нитрозному способу. Кроме того, азотная кислота находит применение во многих других весьма важных отраслях промышленности.

Основная масса производимой азотной кислоты поступает на выработку азотнокислых солей. В настоящее время на крупных заводах производят азотнокислые соли около 20 различных наименований. Главное место среди них занимают аммиачная, натриевая, калиевая и кальциевая селитры. Аммиачную селитру вырабатывают в наибольшем количестве.

Развитие производства азотной кислоты в настоящее время способствует развитию производства синтетического аммиака.

Данные о масштабах производства связанного азота в зарубежных странах приведены в табл. 1.

Таблица 1

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

Год	Природный азот (в виде селитры)	Азот из каменного угля (в виде аммиака)	Синтетический азот			Всего
			дуговой метод	цианамидный метод	синтез из элементов	
1903	239,1	112,9	—	—	—	352,0
1906	290,3	149,7	—	0,1	—	440,1
1909	335,1	190,0	1,6	2,3	—	530,0
1912	413,2	252,0	8,9	25,7	—	699,8
1914	394,6	257,9	15,9	41,5	11,0	720,9
1918	455,9	365,8	28,6	89,1	127,5	1066,9
1923	208,9	324,4	29,2	102,2	218,8	981,6
1925	408,3	365,2	33,9	167,4	422,5	1397,3
1929	529,2	440,5	16,8	254,1	1121,8	2362,4
1932	71,0	295,0	—	168,0	1130,0	1664,0
1936	206,0	480,0	—	285,0	2200,0	3171,0
1940	242,0	550,0	—	335,0	3765,0	4892,0

Из природных источников в настоящее время добывают около 5% общего количества производимого связанного азота. Это вызвано тем, что крупные месторождения селитры находятся только в Чили, и стремление стран к сохранению своей независимости от источников этого сырья для производства азотной кислоты привело к развитию синтетических методов связывания атмосферного азота. Поэтому последние методы и нашли широкое применение во всех странах. В первую очередь это относится к производству синтетического аммиака — основного сырья для получения азотной кислоты, доля которого в общем производстве связанного азота составляет около $\frac{3}{4}$.

Данные о производстве и потреблении связанного азота в зарубежных странах в послевоенные годы представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Мировое производство и потребление азота в послевоенные годы
(без СССР) в тыс. т**

Страны	1946/1947 г.	1947/1948 г.			
	потреблено	выра- ботано	потреблено	импорти- ровано	экспор- тировано
Великобритания	226	310	240	4	74
Франция	200	170	229	59	—
Бельгия	93	161	93	2	70
Голландия	108	65	105	40	—
Норвегия	22	97	22	—	75
Италия	80	130	137	7	—
Прочие европейские страны	516	417	743	350	24
США	963	1197	1071	162	288
Канада	32	170	45	1	126
Япония	260	240	365	5	—
Чили	10	260	10	—	250
Прочие неевропейские страны	199	43	200	157	—
Всего . . .	2710	3260	3260	907	907

Азотная промышленность как отрасль крупной химической промышленности возникла в СССР в годы Сталинских пятилеток. Социалистическая реконструкция промышленности и сельского хозяйства потребовала создания современной крупной азотной промышленности. В полном объеме решена проблема освобождения производства аммиака и азотной кислоты от иностранной зависимости.

За это время построены крупные азотные комбинаты — Сталиногорский, Березниковский, Днепродзержинский, Горлов-

ский, Кемеровский, Чирчикский. Оборудование для азотнокислотных заводов изготовлено на советских заводах.

Производство азотных удобрений для нужд сельского хозяйства представляет одну из главных задач азотной промышленности.

Азотная кислота производится в соответствии с ГОСТ двух сортов: 1) слабая азотная кислота (ОСТ 15374—39; 2) концентрированная азотная кислота (ГОСТ 701—41).

Слабая (разбавленная) азотная кислота в свою очередь подразделяется на два сорта, которые отличаются друг от друга содержанием воды и твердого остатка:

	Сорт А	Сорт Б
Содержание HNO_3 в % вес. не менее	49	60
Твердый остаток, прокаленный в % вес. не более	0,07	0,05

Кислота должна быть бесцветной или может иметь слегка желтоватый оттенок; не должна содержать осадка.

В летний период — с мая по сентябрь включительно — допускается для сорта А содержание HNO_3 не менее 47%, для сорта Б — не менее 57%.

Концентрированная азотная кислота в зависимости от содержания HNO_3 и примесей также подразделяется на два сорта:

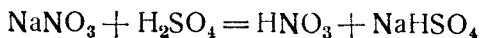
	1-й сорт	2-й сорт
Содержание HNO_3 в % вес. не менее . .	98	96
Содержание окислов азота в пересчете на N_2O_4 в % вес. не более	0,3	0,4
Твердый остаток в % вес. не более . . .	0,05	0,07
Содержание H_2SO_4 в % вес. не более . .	0,1	0,2

Если концентрированная азотная кислота получается без применения серной, ограничение в отношении содержания H_2SO_4 отпадает.

Методы производства азотной кислоты

Азотная кислота известна с давних времен. Начиная с XVII в. азотную кислоту приготавливали посредством перегонки смеси селитры с серной кислотой. До начала XX в. природная селитра являлась единственным источником получения азотной кислоты.

Процесс основан на следующей реакции:



Ведение реакции с меньшим расходом серной кислоты до получения сернокислого натрия вместо кислого сернокислого нежелательно, так как в этом случае вследствие высокой температуры плавления сернокислого натрия имеют место большие потери азотной кислоты.

Разложение природной селитры серной кислотой производили в чугунных ретортах, обогреваемых топочными газами. Испаряющуюся азотную 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). Остальные продукты разложения пропускали через ряд баллонов с водой или известковым молском для поглощения окислов азота. После отгонки азотной кислоты кислый сернокислый натрий выпускали из реторты в жидком виде.

Наиболее усовершенствованный метод получения азотной кислоты состоял в том, что разложение селитры серной кислотой производили под вакуумом (до 650 мм вод. ст.). При этом температура разложения селитры снижалась до 80—160°, время отгонки кислоты сокращалось до 6 час. и удавалось добиться выхода азотной кислоты, близкого к теоретическому. Расход топлива составлял около 120 кг/т HNO_3 .

Этот способ получения азотной кислоты, целиком зависящий от импорта чилийской селитры, оставлен после разработки и осуществления метода производства азотной кислоты контактным окислением аммиака.

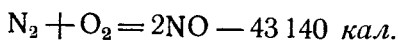
В начале XX в. была решена исключительно важная проблема связывания атмосферного азота, что дало человечеству новый неисчерпаемый источник сырья для производства соединений азота. Известно, что над каждым квадратным километром земной поверхности в воздухе находится около 7500 тыс. т азота. Задача превращения этого недеятельного азота в химически активный решена последовательными усилиями многих ученых. В 1901 г. положено начало связыванию азота воздуха при помощи пламени электрической дуги (дуговой метод). В 1906 г. в заводском масштабе осуществлен цианамидный метод связывания атмосферного азота. Цианамид кальция представляет собой хорошее удобрение и может служить сырьем для получения аммиака. Наконец, в 1913 г. на основе многих работ было налажено синтетическое производство аммиака из элементов, которое получило бурное развитие и в настоящее время заняло главное место в производстве связанного азота. Одновременно был решен и вопрос о получении азотной кислоты из аммиака.

Таким образом, за сравнительно короткий промежуток времени были разработаны два метода получения азотной кислоты:

дуговой метод прямого связывания атмосферного азота в окись азота и далее в азотную кислоту и метод контактного окисления аммиака, по которому азот сначала связывается с водородом, а затем уже полученный аммиак окисляется до окиси азота с одновременным сгоранием водорода в воду.

Производство азотной кислоты по дуговому методу интересно тем, что оно не требует сырья и аппаратурное оформление его несложно. Однако этот метод связан с большим расходом электроэнергии.

Окисление азота воздуха при высокой температуре протекает по уравнению:



Равновесные концентрации окиси азота при окислении азота воздуха имеют следующие значения:

Абсолютная температура в °К	1810	1880	2000	2030	2200	2400	2580	2700	3000
Концентрация NO, в % 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

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

где x — концентрация окиси азота, выраженная в % объемн.; 79,2 и 20,8 — содержание азота и кислорода в воздухе в % объемн.

Комбинируя 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 окиси азота, должен содержать 50% азота и 50% кислорода. Такой

состав обеспечивает возможность получения наиболее высокого выхода окиси азота и максимальной скорости реакции.

Однако при незначительной степени превращения азота и кислорода в окись азота применять обогащенный кислородом воздух было не выгодно. Для получения окиси азота практически использовали 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°— $3,4 \cdot 10^{-5}$ сек.

Исходя из того, что реакция подчиняется кинетическому уравнению второго порядка, скорость ее можно определить по уравнению

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1 (C_{N_2} - 0,5 x) (C_{O_2} - 0,5 x) - k_2 \cdot x^2, \quad (3)$$

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

x —концентрация окиси азота в % объемн., соответствующая времени τ 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

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

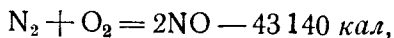
Зная константу равновесия K и константу скорости реакции разложения окиси азота k_2 , можно определить константу скорости реакции образования окиси азота

$$k_1 = k_2 \cdot K.$$

Скорость реакции разложения окиси азота при низких температурах мала, поэтому, несмотря на то, что окись азота при этих температурах термодинамически неустойчива, она заметно не разлагается. Так, время, необходимое для разложения чистой окиси азота на 50%, при 1230° составляет 197 сек., а при 2630° соответственно $2 \cdot 10^{-6}$ сек. Поэтому окисление азота воздуха стремятся проводить при высоких температурах, при которых возможно получение повышенного количества окиси азота. Однако, чтобы не допустить снижения концентрации окиси азота вследствие разложения ее до состояния равновесия, соот-

ветствующего более низкой температуре, необходимо быстро охладить газ. При 3000° равновесная концентрация окиси азота достигается почти мгновенно, и составляет 4,6%, но фактически, вследствие охлаждения газа и смещения при этом равновесия с большой скоростью влево, она равна около 2—1,5%.

Если бы вся затраченная энергия могла быть использована для реакции



то на 1 квт-ч должно было бы получаться 2500 г азотной кислоты. На самом же деле выход азотной кислоты составляет от 55 до 80 г на 1 квт-ч электрической энергии.

Для окисления азота широко применяли печи, в которых электрическая дуга при помощи электромагнита сплющивается в диск и растягивается по направлению электродов. Диаметр диска достигал 3 м. Мощность печи составляла от 300 до 1000 квт, а напряжение 5000 в при частоте 50 периодов в 1 сек.

Полученная окись азота далее перерабатывалась в азотную кислоту почти так же, как перерабатывается сейчас окись азота, полученная контактным окислением аммиака.

Русскими учеными А. И. Горбовым и В. Ф. Миткевичем была сконструирована особенно эффективная печь. Оригинальной особенностью ее являлось то, что пламя электрической дуги в печи имело воронкообразную форму. Эта печь присоединялась непосредственно к холодильнику, охлаждавшемуся водой. Обрабатываемый воздух, проходя сквозь воронку в холодильник, втягивал при своем движении электрическую дугу в воронку, где происходило тесное соприкосновение его с пламенем дуги, и затем быстро охлаждался в холодильнике. Это позволило нашим соотечественникам получить более высокую концентрацию окиси азота, достигавшую 2,5%. Только косностью чиновников царского времени можно объяснить то, что метод Горбова и Миткевича не получил в нашей стране широкого применения. Без внимания было оставлено также предложение В. Н. Каразина об использовании электричества для получения селитры, выдвинутое им еще в 1818 г.

Дуговой способ связывания азота, как видно из табл. 1, достиг наибольшего развития в 1925 г., когда по этому методу было получено 33,9 тыс. т связанного азота. В 1932 г. дуговой способ получения азотной кислоты был полностью вытеснен методом контактного окисления синтетического аммиака, который с самого начала развития в полной мере обнаружил свои преимущества.

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 прямой метод связывания атмосферного азота с кислородом.

Однако в настоящее время еще продолжают, и далеко не безуспешно, исследования по непосредственному соединению азота с кислородом. Проводятся опыты по связыванию азота с кислородом под высоким давлением, что позволяет получить более высокую температуру электрической дуги и, следовательно, более высокую концентрацию окиси азота, чем получали до сих пор.

Интересные результаты были получены при взрывном окислении азота кислородом в присутствии горючих газов — метана, водорода и окиси углерода. Эти опыты, проведенные в ползаводском масштабе, показали, что при сжигании коксового газа в воздухе развивается температура около 2000° и что в этих условиях удастся получить нитрозные газы с содержанием окиси азота до 1,5—1,6%. При использовании тепла горючих газов такие нитрозные газы могут являться сырьем для получения азотной кислоты и ее солей.

Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников и Д. А. Франк-Каменецкий в своей работе, посвященной окислению азота при горении, изучили кинетику процесса и механизм реакции. Ими опровергается мнение о влиянии на образование окиси азота химической природы горючего. Концентрация окиси азота при горении и взрывах в присутствии различных горючих газов зависит только от той температуры, которая при этом развивается, т. е. от калорийности взрывчатой смеси. Это означает, что концентрация окиси азота при окислении азота воздуха в горючих смесях будет определяться 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 академика Н. Н. Семенова, протекает по уравнениям:



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

$$k_1 = 6 \cdot 10^9 \cdot e^{-\frac{129\,000}{RT}}, \quad k_2 = 3 \cdot 10^8 \cdot e^{-\frac{86\,000}{RT}},$$

где 129 000 — энергия активации реакции образования окиси азота в *кал*;

86 000 — энергия активации реакции разложения окиси азота в *кал*;

R — газовая постоянная;

T — абсолютная температура;

k_1 и k_2 — константы скорости прямой и обратной реакции.

Константы скорости k_1 и k_2 даны в такой системе единиц: время в сек., концентрации, выраженные в парциальных давлениях, в мм рт. ст. (1 мм рт. ст. соответствует $5,5 \cdot 10^{-5}$ молей в 1 л газа при 17°). В предэкспоненциальном члене этих уравнений одновременно учтено влияние кислорода на скорость реакции.

Многообещающими являются работы по непосредственному окислению азота в электроразрядных трубках. Специфический характер действия электрического разряда на процесс окисления азота был установлен Габером. Применяя в своих опытах разрядные трубки, охлаждаемые водой при давлении 100 мм рт. ст. и при средней температуре газа около 1000° , он получил высокие выходы окиси азота, которые чисто термическим способом окисления азота достижимы лишь при очень высоких температурах. Так при использовании воздуха выход окиси азота составлял 9,5%, чему соответствует термодинамическая температура 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 другие дали теоретическое обоснование метода прямого синтеза окиси азота. По их данным, механизм энергетического питания реакций, активированных чисто термическим путем, отличается от механизма реакций, активированных электрической энергией, хотя в обоих случаях энергетический барьер сохраняется. При подводе электрической энергии часть ее, прежде чем перейти в тепло, или, как говорят, «выродиться», может произвести ряд активационных процессов. Этим путем можно создать повышенную концентрацию активных молекул, значительно отличающуюся от той, которая обычно достигается при чисто термическом равновесии. Таким образом, при разряде часть электрической энергии может создать в процессе активирования температуру в десятки тысяч градусов, которая на много превышает среднюю температуру газа в разрядной трубке. Окись азота, образовавшаяся при высоких температурах, быстро стабилизируется при соприкосновении с окружающей газовой средой, имеющей сравнительно низкую температуру.

Разрешение проблемы превращения электрической энергии в энергию химического средства может возродить (на новых началах) прямой метод получения азотной кислоты из воздуха.

Исследовательские работы по окислению аммиака были начаты давно, но промышленное применение этот способ получил лишь тогда, когда возникла возможность производства дешевого аммиака. Имеются указания на то, что еще в 1800 г. окислы азота были получены пропусканием через накалившую железную трубку аммиака с избытком кислорода. Для получения азотной кислоты путем окисления аммиака химиком Кульманом была применена в качестве катализатора платина. Пропуская аммиак, смешанный с воздухом, через разогретую до 300° стеклянную трубку с платиной, он получил окислы азота, азотистую и азотную кислоты.

Получение азотной кислоты окислением аммиака воздухом на платиновом катализаторе впервые было осуществлено на практике в 1907 г. Хотя на протяжении последующего десятилетия было построено несколько таких установок, но техническое оформление этого метода оставалось неизвестным до окончания первой мировой войны.

В нашей стране И. И. Андреев, независимо от других исследователей, изучил метод получения азотной кислоты контактным окислением аммиака и разработал технологический процесс этого производства. За исключительно короткий промежуток времени он исследовал весь процесс получения азотной кислоты из аммиака. Так, он определил выход окиси азота на платине в зависимости от скорости газа, температуры и состава аммиачно-воздушной смеси. Эти исследования велись сначала в лабораторных, а затем в полнзаводских условиях. На сконструированном им же аппарате были проведены испытания работы катализатора на протяжении 100 часов и изучены все параметры, необходимые для проектирования как цеха окисления аммиака, так и цеха поглощения полученных окислов азота. По его инициативе была налажена выработка платиновых сеток в качестве катализатора. Не менее важными являются исследования кислотостойких материалов для постройки погложительных башен и разработка рецепта кислотостойкого цемента для скрепления гранитных камней. Андреевым были также успешно решены и вопросы, связанные с получением аммиака из коксобензольной аммиачной воды и очисткой аммиака от вредных примесей.

В течение одного года весь комплекс этих вопросов был изучен и получены материалы, необходимые для проектирования и строительства азотнокислотного завода.

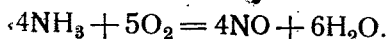
На основе этих работ И. И. Андреевым, Н. М. Кулепетовым и А. К. Колосовым в 1916 г. построен в Юзовке первый азотнокислотный завод в России, который по технике оборудования контактного отделения оказался лучшим в мире. Этот завод, производительностью 10 тыс. т аммиачной селитры в год, обо-

шелся в 1940 тыс. руб. — ровно в 6 раз дешевле, чем по предложенному англо-норвежскими фирмами проекту завода по схеме Оствальда. К тому же стоимость азотной кислоты, полученной на этом заводе, была в 3 раза меньше стоимости кислоты, полученной из чилийской селитры.

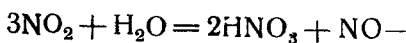
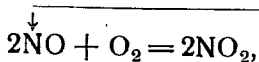
И. И. Андреев, поднявший высоко престиж русской науки, является основателем отечественной азотной промышленности.

Кропотливой, упорной работой многих ученых нашей страны удалось в дальнейшем значительно усовершенствовать процесс производства азотной кислоты. Большим достижением явилось применение повышенных давлений и создание малых по объему, но больших по мощности агрегатов. Усовершенствованием было также применение искусственного охлаждения в поглотительной части производства азотной кислоты. Осуществлено применение воздуха, обогащенного кислородом, позволившее повысить скорость всех процессов производства азотной кислоты. Разработана технология и построены заводы по получению концентрированной азотной кислоты непосредственно из окислов азота. Изучение отдельных стадий последнего производства у нас было проведено Д. А. Эпштейном, А. В. Тихоновым и П. И. Прониным.

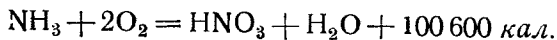
Процесс получения азотной кислоты контактным окислением аммиака можно разбить на две стадии. Первая стадия — окисление аммиака в окись азота — в общем виде изображается уравнением



Вторая стадия — окисление окиси азота в высшие окислы и переработка их в азотную кислоту — представляется следующими уравнениями:



Суммарная реакция без учета побочных, идущих с образованием элементарного азота, может быть представлена уравнением



В соответствии с этими стадиями процесса и особенностями производства азотной кислоты расположен материал в этой книге.

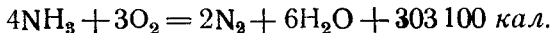
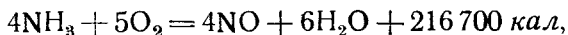
ГЛАВА I

КОНТАКТНОЕ ОКИСЛЕНИЕ АММИАКА

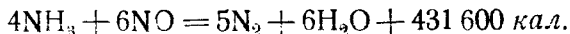
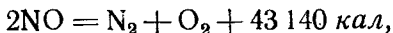
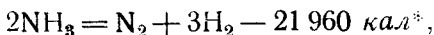
1. Общие условия и механизм окисления аммиака

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

При контактном окислении аммиака возможны следующие реакции:



Кроме того возможны и другие побочные реакции, протекающие без участия катализатора:



Распад аммиака на азот и водород может происходить при высокой температуре во время подвода аммиачно-кислородной смеси к контактному аппарату и катализатору, а распад окиси азота на азот и кислород протекает после катализатора и на выходе из контактного аппарата. В конечном итоге эти последние три реакции сводятся к суммарной реакции



* С последующим окислением водорода в воду.

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

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

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

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

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

Превращение аммиака в конечные продукты при 900° достигает 100%, поэтому все эти реакции можно рассматривать как реакции практически необратимые, смещенные в правую сторону. Однако из значений констант равновесия видно, что при реакции окисления аммиака превращение в элементарный азот может быть наиболее полным и что при достаточно длительном времени окисление аммиака может привести в конечном итоге к образованию только элементарного азота.

Таким образом, при окислении аммиака, как при процессе, могущем протекать в нескольких направлениях, состав конечных продуктов будет определяться в первую очередь избирательной способностью каталитических действий катализаторов.

Особенность катализатора избирательного действия заключается в том, что на нем происходит ускорение лишь одной из нескольких возможных реакций. Вообще же аммиак способен реагировать в разных термодинамически возможных направлениях и давать разные продукты, способные к самостоятельному существованию, 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 экзотермических реакций определяется соотношением, приведенным на рис. 1.

Зависимость константы скорости реакции от температуры и энергии активации представляется в следующем виде:

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

или

$$k = a \cdot e^{-\frac{\epsilon}{RT}}, \quad (1)$$

где ϵ — наблюдаемая энергия активации (кажушаяся);
 R — газовая постоянная, равная 1,98 кал;
 T — абсолютная температура;
 a — постоянная.

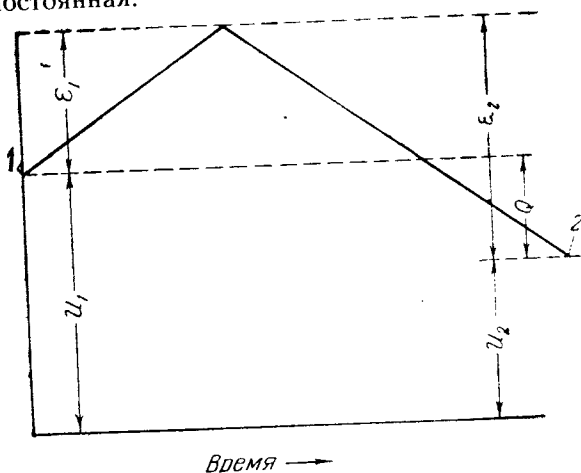


Рис. 1. Энергетическое состояние экзотермических реакций:

1 и 2 — исходное и конечное состояния реакции; ϵ_1 и ϵ_2 — энергия активации исходных и конечных продуктов; u_1 и u_2 — внутренняя энергия начального и конечного состояний; Q — теплота реакции.

Осуществление реакции в присутствии катализатора позволяет снижать энергию активации, что в соответствии с уравнением (1) увеличивает скорость реакции. Если катализатор снижает энергию активации от ϵ до $\epsilon - m$, то в присутствии катализатора реакция идет быстрее в n раз, причем

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

Руководящим положением теории гетерогенного катализа является утверждение, что катализ происходит не на

всей поверхности катализатора, а на активных ее участках. При этом активность катализатора обычно связана с физической неоднородностью его поверхности, а именно с наличием ребер, пик, изъятий в решетке, разрыхлениями. Работами С. З. Рогинского установлено, что активность катализатора определяется также и химической неоднородностью поверхности, связанной с промотирующим действием различных адсорбированных газов и с образованием твердой фазы неустойчивого состава. Введение некоторых металлов, так называемых активаторов, в основной катализатор иногда повышает количество активных центров и тем самым — активность катализатора.

Нахождение кинетического уравнения для гетерогенных реакций представляет большие трудности. В отличие от гомогенных реакций, которые подчиняются кинетическим законам в соответствии с порядком реакции, гетерогенно-каталитические реакции осложняются многостадийностью процесса. Эти стадии следующие:

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, входящими в состав адсорбционного слоя или находящимися в газовом объеме. Это превращение связано с некоторой энергией активации, с некоторым переходным состоянием, когда образуется одно или несколько промежуточных соединений.

4. Десорбция продуктов реакции с поверхности.

5. Диффузия продуктов реакции в газовый объем.

Кинетику всех стадий трудно изучать одновременно. Но зато часто по контролирующей стадии можно установить суммарный процесс и, исходя из этого, определить уравнение для расчета скорости процесса.

Для окисления аммиака необходим катализатор, обладающий избирательными свойствами, на котором скорость реакции, ведущей к образованию окиси азота, была бы наибольшей. Этим самым представилась бы возможность направить реакцию в сторону образования окиси азота, а не элементарного азота. Как и следовало ожидать, окисление аммиака воздухом без катализатора приводит к образованию только элементарного азота. С введением катализатора, помимо азота, можно получить окись или закись азота или то и другое вместе.

Так, при окислении аммиака при низких температурах на марганцевом катализаторе 70% аммиака образуют закись

азота. Из данных, представленных на рис. 2, видно, что с повышением температуры до 250° вначале из аммиака образуются только элементарный азот и закись азота. При 250° при окислении аммиака 70% его образуют 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 совсем не получается.

В. Ф. Постниковым и Л. Л. Кузьминым * было показано, что при $200\text{--}300^{\circ}$ на марганцевом катализаторе, активированном висмутом, при содержании аммиака в аммиачно-воздушной смеси до 10,5% и времени контактирования 1,5 сек. можно превратить

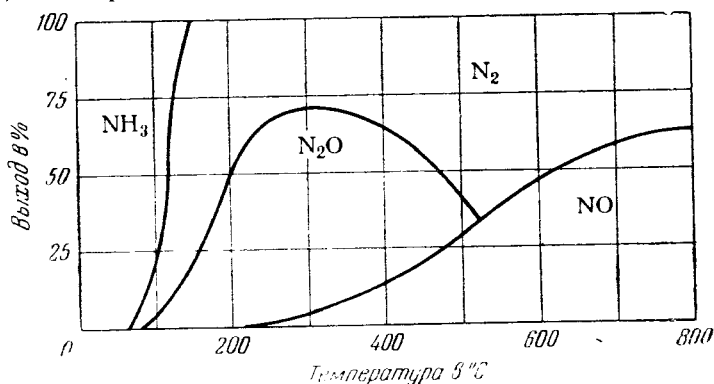


Рис. 2. Состав газа, получающегося при окислении аммиака на марганцевом катализаторе.

в закись азота 85—88% аммиака; остальной аммиак частично превращается в окись азота (1—3%) и в элементарный азот. Этот процесс получения закиси азота в настоящее время приобретает практическое значение.

На других катализаторах и в области более высоких температур ($600\text{--}1000^{\circ}$) закись азота не образуется, но получается одновременно в разных соотношениях элементарный азот и окись азота. На платиновом катализаторе можно добиться окисления 99% аммиака до окиси азота.

Катализатор из платинового сплава является в настоящее время наилучшим для избирательного окисления аммиака в окись азота. Энергия активации реакции окисления аммиака до окиси азота на таком катализаторе составляет около 15 000 кал.

Платина хорошо адсорбирует кислород в количестве, соответствующем пятикратному геометрическому размеру своей по-

* ЖХП 22. 1348 (1936).

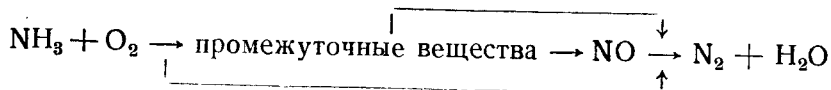
верхности. Слабее она адсорбирует водород и аммиак. Азот платиной почти не адсорбируется. Для окисления аммиака требуется значительный избыток кислорода, наличие которого способствует ускорению реакции и увеличению выхода окиси азота. В присутствии избытка кислорода вероятность адсорбции платиной окиси азота и паров воды очень мала.

Однако до последнего времени не удалось определить контролируемую стадию процесса окисления аммиака. Поэтому не установлено и кинетическое уравнение, определяющее скорость реакции в зависимости от концентрации реагирующих газов и их температуры. Существуют лишь эмпирические уравнения, связывающие эти параметры.

Лишь работами Л. Апельбаума и М. И. Темкина* утверждается то положение, что окисление аммиака определяется его диффузией к поверхности катализатора как стадией, наиболее медленной и контролирующей весь процесс в целом. На самом катализаторе протекает образование окиси азота и элементарного азота. Исходя из кинетики диффузии, ими предложено уравнение для определения количества реагирующих газов.

Необходимо также указать, 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 продуктов, которые осуществляют переход реагирующей системы от исходного состояния к конечным продуктам. К предположению об образовании промежуточных веществ приводят и соображения об энергии активации. Образование из исходного вещества промежуточного 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 для реакций. Порядок реакции при этом снижается.

При окислении аммиака на платине образуются промежуточные вещества



Кинетика образования и разложения промежуточных веществ изучена недостаточно. По данным различных исследователей, промежуточными веществами могут быть: имид NH , диимид N_2H_2 , атомарный азот N , амид NH_2 , нитроксил HNO и гидроксилламин NH_2OH .

* ЖФХ 2, 179 (1948).

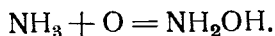
Изучение процесса взрывного окисления аммиака спектрографическим путем подтвердило наличие в продуктах реакций группы, дающей в спектре линию 3360 Å, соответствующую имиду NH.

Экспериментально при каталитических процессах также обнаружены: гидроксил OH, радикал OHO и атомы H и O, что дало возможность И. Е. Ададурову и позже М. В. Полякову рассматривать процесс окисления аммиака как гетерогенно-гомогенный процесс, при котором в объеме после катализатора протекает цепная реакция.

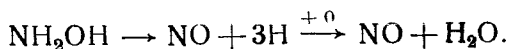
Исследованием продуктов реакции окисления аммиака, проведенной под глубоким вакуумом (0,01 мм рт. ст.) с последующим быстрым замораживанием газов, установлено наличие в них гидроксиламина, азотистой кислоты, элементарного азота и следов других газов.

В. П. Марков, сопоставляя результаты проведенных исследований с практическими условиями ведения процесса окисления аммиака, предложил следующую гипотезу о механизме реакции окисления аммиака на платине.

Кислород, поступающий на катализатор, адсорбируется платиной в атомарном виде и в таком состоянии реагирует с аммиаком с образованием гидроксиламина:

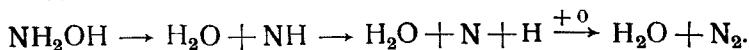


Гидроксиламин далее распадается на катализаторе. При этом водород адсорбируется платиной и мгновенно соединяется с кислородом, давая воду, чем и способствует образованию окиси азота:

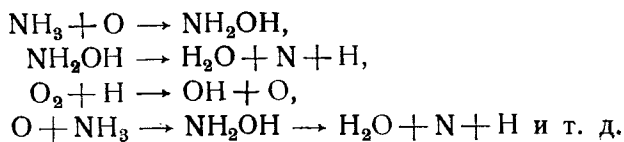


Скорость этой реакции фактически и определяет условия, при которых надо вести окисление аммиака.

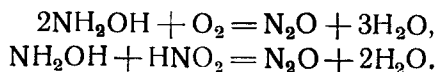
Если гидроксиламин не успевает распасться на катализаторе, то он попадает в газовый объем, где и разлагается на имид и далее на азот и водород, сгорающий в воду:



При избытке непрореагировавшего аммиака в отходящих газах может протекать цепная реакция, наблюдаемая и при взрывах аммиака:



Образование закиси азота автор объясняет взаимодействием гидроксилamina с кислородом или с азотистой кислотой:



Изложенный механизм протекающих реакций может служить рабочей гипотезой при рассмотрении процесса окисления аммиака.

Рассмотрение вопроса о сущности катализа и реакций контактного окисления аммиака дает основу для выбора условий проведения всего процесса (катализатора избирательного действия, температуры, концентрации аммиака, скорости газа, подходящей конструкции контактного аппарата и т. д.).

2. Катализаторы

Почти на всех азотнокислотных заводах в качестве катализатора для 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. Наконец, при современной сетчатой форме катализатора применение платины дает возможность использовать наиболее простой тип контактных аппаратов. Она легко разжигается, и расход ее на единицу продукции незначителен.

В производстве азотной кислоты не применяют носителей для платины и ее сплавов, так как при наличии носителей относительно быстро падает активность катализатора и затрудняется регенерация его. На современных заводах платину для катализаторов применяют в виде сеток: лишь на нескольких старых заводах платиновый катализатор имеет форму спирали, выполненной из платиновой жести. Эти спирали состоят из двух полос (ровной и гофрированной), имеющих ширину 20 мм и свернутых вместе в спираль диаметром до 75—100 мм.

Сетчатая форма создает большую поверхность катализатора в контактном аппарате при относительно малом расходе платины. Обычно применяют сетки, в которых диаметр проволоки равен 0,045—0,09 мм. Площадь сеток, не занятая проволокой, составляет примерно 50—60% всей ее площади. При применении нитей другого диаметра число плетений изменяют с таким расчетом, чтобы свободная площадь, не занятая проволокой, оставалась в указанных пределах.

В табл. 3 приводится характеристика применяемых на практике сеток.

В контактных аппаратах, работающих под атмосферным давлением, устанавливают от 2 до 4 сеток, большей частью 3,

Таблица 3

Характеристика платино-родиевых сеток (70% Rh)

Диаметр проволоки в мм	Число плетений на 1 см ²	Вес 1 м ² сетки в г	Поверхность 1 м ² сетки в м ²	Свободная площадь в %	Свободный объем в %
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

а в аппаратах, работающих под давлением до 8 ата, — от 13 до 16 сеток. При установке одной сетки часть молекул аммиака не соприкасается с катализатором, что понижает выход окиси азота. В наилучших условиях на одной сетке степень контактирования * может достигать 86—90%, на двух сетках 95—97%, а на трех 98%. При работе под атмосферным давлением не применяют больше 4 сеток, так как при большом количестве сеток хотя производительность контактного аппарата и возрастает, но сильно увеличивается сопротивление газовому потоку. Сетки должны плотно прилегать друг к другу, так как, в противном случае, в свободном пространстве между сетками протекает ряд гомогенных 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.

Таблица 4

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

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

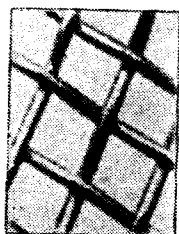
В распространенных контактных аппаратах с горизонтальным расположением сеток общий диаметр сеток составляет 1,1—2 м, а в последнее время достигает 2,8 м. Во избежание расслаивания сеток накладывают сверху и снизу их 6 хромо-

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

** ЖФХ 2, 164 (1941).

никелевых нитей или платиновых проволочек диаметром 1 мм, в виде двух перекрещивающихся треугольников. Треугольники зажимают вместе с сетками. В последнее время сетки располагают на решетке или колосниках и направляют газ сверху вниз. Это предохраняет сетки от расслаивания и разрыва.

Новые сетки не сразу дают 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, хорошо промытые сетки предварительно прокалить в водородном или аммиачном пламени, то период активации значительно сокращается.



А



Б

Рис. 3. Вид неактивированной (А) и активированной (Б) платиновой сетки.

В процессе работы платиновые сетки сильно разрыхляются. Гладкие и блестящие нити их делаются губчатыми и матовыми; эластичные сетки делаются хрупкими. Образование губчатой, разрыхленной поверхности увеличивает толщину нитей. Все это создает сильно развитую поверхность

сеток, повышающую каталитическую активность платины. Только отравление катализатора примесями, поступающими с газами, может в дальнейшем вызвать снижение его активности.

Внешний вид поверхности сеток до и после активации представлен на рис. 3.

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, которое уже при 0,2% значительно снижает выход окиси азота.

Чистая платина при высоких температурах быстро разрушается. Другие металлы платиновой группы в чистом виде в качестве катализаторов не применяют. Палладий быстро разрушается. Иридий и родий мало активны. Осмий легко окисляется.

Были изучены и применены сплавы платины, обладающие большей прочностью и не меньшей активностью, чем чистая платина. На практике применяют сплавы платины с иридием или с родием и иногда с палладием. Сетки из сплава платины с 1% иридия при высоких температурах обладают большей

активностью, чем платиновые. Значительно бо́льшая активность и, в особенности, механическая прочность свойственны сплавам платины с родием. Ниже приводятся данные об активности платино-родиевых сеток. Активность выражена степенью контактирования при окислении аммиака при 900° и одинаковой скорости газа.

Содержание родия в сплаве

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

Из приведенных данных видно, что наилучший выход окиси азота получается при работе на сплавах платины, в которых содержится 10% родия. Однако, учитывая более высокую стоимость родия по сравнению с платиной, содержание его в сплавах обычно снижают до 7—5%.

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

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

Таблица 5

Максимальная степень превращения NH_3 в NO на различных катализаторах

Состав катализатора	Степень контактирования в %	Состав катализатора	Степень контактирования в %
99,90% Pd; 0,10% Ag	99,3	96,40% Pt; 3,60% W	95,5
90% Pd; 10% Ag	98,5	86% Pt; 10% Rh; 4% Co	95,5
96% Pt; 2% Rh, 2% Ir	98,5	80% Pt; 10% Rh; 10% Ag	95,2
97,80% Pt; 1,80% Rh, 0,40% Co	98,4	90% Pt; 10% Pd	95,0
99,90% Pd; 0,10% Cu	98,2	99,90% Pd; 0,10% Co	94,1
99,90% Pd; 0,10% Ir	98,0	99% Pt; 1% Au	89,6
99,50% Pt; 0,50% Pd	98,0	95% Pt; 5% Co	88,3
92% Pt; 5% Rh, 3% W	97,9	99,90% Pd; 0,1 Au	87,9
90% Pt; 10% Cu	97,8	90% Pt; 10% Ag	87,8
75% Pt; 25% Pd	96,8	97% Pt; 3% Ru	87,5
98,10% Pt; 1,90% W	96,3	97% Pt; 3% Mo	85,2
99,90% Pd; 0,10% Rh	96,2	90% Pd; 10% Rh	75,8
97% Pt; 3% W	96,0		

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

По данным И. Е. Ададунова *, активными сплавами являются те, у которых постоянная решетки кристаллов катализатора близка к постоянной решетки платины, равной $3,903 \text{ \AA}$.

В качестве катализаторов для окисления аммиака подвергали исследованию 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 и обнажения носителя. Кроме того, с этих сеток имеют место большие потери платины.

Испытаны также окиси почти всех металлов. Самыми активными оказались окиси железа, кобальта и серебра, дававшие до 75—90% контактирования. Активирование небольшими добавками разных металлов значительно повышало активность этих окисей металлов, как и ряда других. В большинстве случаев наиболее эффективное содержание промотора в сплаве составляло от 3 до 9%. Такие катализаторы изготовляли осаждением аммиаком из хлористых или азотнокислых солей с последующей сушкой, формовкой и прокаливанием. Применение носителей для этих катализаторов дало отрицательный результат. В отличие от платины оптимальная температура для неплатиновых катализаторов колеблется в сравнительно небольших пределах.

В табл. 6 приводятся наиболее активные неплатиновые катализаторы.

Таблица 6

Активность неплатиновых катализаторов

Состав катализатора	Оптимальная температура в °C	Степень контактирования в %	Состав катализатора	Оптимальная температура в °C	Степень контактирования в %
Fe_2O_3	670	89,9	$91\% \text{ Fe}_2\text{O}_3; 3\% \text{ MnO}_2;$		
$\text{Fe}_2\text{O}_3; \text{Bi}_2\text{O}_3$	600	94,6	$6\% \text{ Bi}_2\text{O}_3$	800	95,0
$\text{Fe}_2\text{O}_3; \text{ThO}_2$	700	88,5	CoO	700	76,6
$\text{Fe}_2\text{O}_3; \text{CeO}_2$	700	90,0	$97\% \text{ CoO}, 3\% \text{ CeO}_2$	700	94,8
$\text{Fe}_2\text{O}_3; \text{MnO}_2$	700	79,0	$97\% \text{ CoO}, 3\% \text{ Bi}_2\text{O}_3$	720	96,0
$\text{Fe}_2\text{O}_3; \text{CuO}$	700	92,0	$97\% \text{ CoO}, 3\% \text{ NiO}$	720	91,0
$94\% \text{ Fe}_2\text{O}_3; 3\% \text{ MnO}_2;$			$97\% \text{ CoO}, 3\% \text{ Al}_2\text{O}_3$	700	89,1
$3\% \text{ Bi}_2\text{O}_3$	750	94,0	$91\% \text{ CoO}, 9\% \text{ Al}_2\text{O}_3$	700	94,8
			$85\% \text{ CoO}, 15\% \text{ Al}_2\text{O}_3$	700	96,0

На практике для окисления аммиака применяли железомарганцово-висмутовый катализатор, который содержал около 9%

* ЖХП № 13, 917 (1937).

активаторов. Он имел форму кольца диаметром 6—8 мм. Такая форма катализатора очень удобна, так как обладает большой поверхностью и малым сопротивлением потоку газов. Температура контактирования была равна 750—800°, а зажигания — 600°. Выход окиси азота составлял 94%, но через 3 мес. снижался до 92—90%. Общий срок службы этого катализатора не превышал 100 суток. Слой катализатора был толщиной 600 мм. Через 1 м² его площади проходило до 0,7 т аммиака в сутки. Катализатор располагали на шамотовых колосниках.

Испытывали также кобальто-алюминиевый катализатор, который изготовляли смешиванием в шаровой мельнице щавелевокислого кобальта CoC_2O_4 и азотнокислого алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ с последующим обезвоживанием и разложением смеси при 500—600°. Полученную массу после тонкого измельчения брикетировали в таблетки. Лучший катализатор содержал 85% закись-окиси кобальта Co_2O_3 и 15% окиси алюминия Al_2O_3 . Контактирование при 600—800° достигало 95—96%, но через месяц снижалось до 88%. Толщина слоя контактной массы составляла 30 мм. На 1 м² площади сечения контактного аппарата можно окислить до 1,6 т аммиака в сутки. Насыпной вес катализатора 0,37 г/см³. Этот катализатор обладает малой прочностью.

Все перечисленные выше неплатиновые катализаторы непригодны для окисления аммиака под давлением, так как в этих условиях они затухают.

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

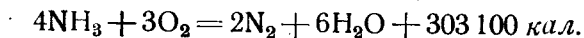
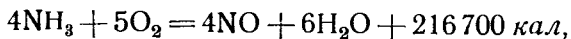
3. Температурные условия окисления аммиака на платиновом катализаторе

Реакция окисления аммиака на платине начинается при 145°. Однако при низких температурах окисление аммиака протекает с образованием элементарного азота и малого количества окиси азота. Дальнейшее повышение температуры увеличивает выход окиси азота и одновременно ускоряет реакцию. В температурном интервале от 700 до 1000° выход окиси азота уже достигает 95—98%.

Следует подчеркнуть, что при высоких температурах (800—900°) можно легче и с большей скоростью достичь более полного превращения аммиака в окись азота, чем при пониженных температурах (600—700°). Это относится в особенности к установкам для окисления аммиака под давлением.

Переход к повышенному температурному режиму хотя и усложняет схему производства, но дает возможность увеличить скорость окисления аммиака. Так, время контактирования, соответствующее большому выходу окиси азота, уменьшается от $5 \cdot 10^{-4}$ сек. при 650° до $1,1 \cdot 10^{-4}$ сек. при 900° .

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



Повышение температуры в результате реакции определяется по формуле

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

где Q — теплота реакции;

m — масса газа;

c — теплоемкость газа.

Количество тепла, которое выделяется при окислении 1 моля аммиака до окиси азота и элементарного азота, будет равно:

$$Q = 75\,775 x - (75\,775 - 54\,175) y = 75\,775 x - 21\,600 y,$$

где x — число молей аммиака в воздушно-аммиачной смеси;

y — число молей окиси азота, полученной в результате окисления.

Состав газа (в молях) после окисления аммиака определяется следующими выражениями:

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

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

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

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

В приведенных выражениях:

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

P — общее давление аммиачно-воздушной смеси;

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

Средние молярные теплоемкости отдельных газов в интервале температур от 0° до 800° составляют (в кал/град):

$$C_{\text{O}_2} \dots 7,72$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}} \dots 8,93$$

$$C_{\text{N}_2} \dots 7,35$$

$$C_{\text{NO}} \dots 7,54$$

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

$$\Delta t = \frac{Q}{mc} = \frac{75\,775\,x - 21\,600\,y}{7,43 + 3,84\,x + 8,93 \frac{P_{H_2O}}{P - P_{H_2O}}}$$

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

$$\Delta t = \frac{(75\,775 - 21\,600\,\alpha)\,x}{7,43 + 3,84\,x + 8,93 \frac{P_{H_2O}}{P - P_{H_2O}}} \quad (2)$$

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

$$\Delta t = \frac{(75\,775 - 21\,600 \cdot 0,96) 0,1}{7,43 + 3,84 \cdot 0,1} = 705^\circ$$

Как видно из расчета, теоретическое повышение температуры, приходящееся на 1% аммиака, составляет около 70° . Наличие влаги в аммиачно-воздушной смеси снижает температуру реакции.

Снижение степени контактирования, как это видно из уравнения, повышает температуру реакции. Так, снижение степени контактирования на 1% повышает температуру реакции на 3° .

Применяя аммиачно-воздушную смесь, содержащую 9,5% аммиака, можно за счет 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 смеси.

При этом нужно учитывать потери тепла контактными аппаратами, снижающие температуру реакции. Так, стандартные контактные аппараты диаметром 1,1 м, работающие при 800° , теряют за счет излучения сеток около 3—4% тепла, а вместе со снижением температуры за счет газов, выходящих из контактного аппарата, потери тепла составляют до 6—8%. Потери тепла контактными аппаратами, работающими под давлением 8 атм, составляют 6% общего прихода тепла при нагрузке $850\text{ м}^3/\text{час}$ аммиака и 5,4% при нагрузке $1000\text{ м}^3/\text{час}$.

Говоря о температуре контактирования, имеют в виду температуру газа в зоне катализатора. Температура же самого катализатора будет значительно выше средней температуры газа. Так, при 10% аммиака в смеси температура катализатора, по нашим данным, выше температуры газа в зоне катализатора на $75\text{—}85^\circ$.

Если для получения высоких выходов окиси азота желательно вести процесс окисления аммиака в области повышенных температур, то с точки зрения возрастающих при этом потерь катализатора — дорогостоящей платины — необходимо ограничить верхний предел температурного режима. Исходя из сказанного, можно сделать вывод, что для установок, работающих под атмосферным давлением, оптимальная температура составляет около 800° и для установок, работающих под давлением 8 *ата*, $870-900^{\circ}$.

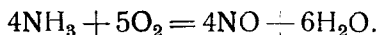
Применяя больших размеров контактный аппарат при относительно малых потерях тепла в окружающее пространство, можно на смеси, содержащей 12% аммиака, получить высокую степень контактирования без предварительного подогрева газовой смеси. Чем больше потери тепла аппаратом и чем менее активен катализатор,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

При окислении аммиака под давлением оптимальная температура также может быть достигнута без предварительного подогрева газовой смеси, если использовать часть тепла сжатия воздуха.

На современных азотнокислотных заводах сжатие воздуха производится не компрессорами поршневого типа, загрязняющими воздух маслом, а турбокомпрессорами. Следовательно, не надо охлаждать сжатый воздух, выходящий из компрессора с температурой $120-140^{\circ}$. Использование тепла этого воздуха позволяет обойтись без специального подогрева газа.

4. Оптимальное содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси

Для окисления аммиака применяют в основном воздух. Поэтому содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси ограничивается содержанием кислорода в воздухе. Для проведения собственно окисления аммиака в окись азота расход кислорода определяется уравнением



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

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

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

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

Оптимальным содержанием аммиака в смеси является наибольшее, при котором еще возможны высокие выходы окиси азота при отношении $O_2 : NH_3$, меньшем чем 2. Зависимость степени контактирования от отношения $O_2 : NH_3$ и от содержания аммиака в аммиачно-воздушной смеси, по нашим данным *, полученным при 900° , представлена на рис. 4.

Как видно из рисунка, резкое снижение степени контактирования происходит, когда отношение $O_2 : NH_3$ становится меньше 1,7, т. е. когда содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси

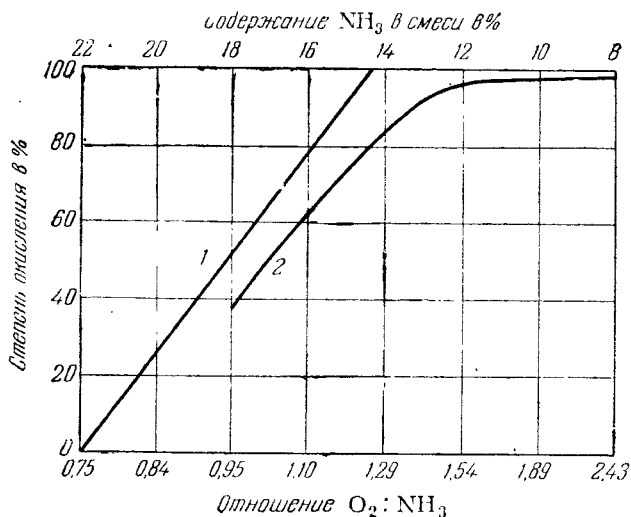


Рис. 4. Зависимость степени окисления аммиака в окись азота от отношения $O_2 : NH_3$ в аммиачно-воздушной смеси: 1 — теоретическая; 2 — практическая.

составляет 11,5%. Когда отношение $O_2 : NH_3$ становится больше двух, степень контактирования повышается незначительно. Таким образом оптимальное содержание аммиака в смеси определяется отношением $O_2 : NH_3$, лежащим в пределах от 1,7 до 2. Необходимый избыток кислорода против стехиометрического количества составляет не менее 30%. Этот избыток нужен для того, чтобы поверхность платины была всегда покрыта кислородом, так как при его недостатке окисление аммиака ведет к образованию элементарного азота. При 700° , по другим данным, минимальное отношение $O_2 : NH_3$ равно 1,8.

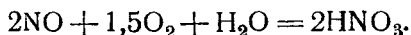
В заводской практике содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси поддерживают в пределах 9,5—11,5%, т. е. отношение $O_2 : NH_3$ составляет от 2 до 1,7.

* ЖХП 4—5, 500 (1941).

Вместе с тем следует отметить, что оптимальное соотношение между кислородом и аммиаком в газе может меняться. Если на платине 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.

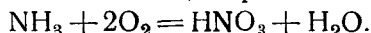
Опыт работы ряда заводов действительно показывает, что в аппаратах большой мощности, повышая содержание аммиака до 12%, можно без предварительного подогрева добиться высокой степени контактирования.

Для второй стадии получения азотной кислоты, а именно: для окисления окиси азота и поглощения окислов азота водой, количество необходимого кислорода определяется уравнением



Поэтому в поглотительные башни к нитрозным газам вводится дополнительно воздух с тем, чтобы поддерживать и здесь для ускорения реакции определенный избыток кислорода (не менее 2,5% кислорода в выхлопных газах).

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



По этой реакции отношение $O_2:NH_3 = 2$, 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 если содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси превышает 9,5%, то необходимо всегда вводить в поглотительные башни добавочный воздух, и, наоборот, если не вводить добавочный воздух, то содержание аммиака не должно превышать 9,5%.

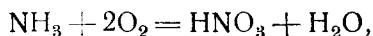
В случае применения неплатиновых катализаторов содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси держат в пределах 7,5—9,5%. Вследствие меньшей активности этих катализаторов отношение $O_2:NH_3$ в исходном газе должно быть больше двух. В противном случае степень контактирования резко снижается.

Пропуская в контактный аппарат аммиачно-воздушную смесь с содержанием аммиака, превышающим 9,5%, мы, однако, не получаем в поглотительных башнях более высокой концентрации окислов азота, так как введением дополнительного воздуха мы снова разбавляем их до такой же концентрации, какую получили бы при окислении аммиачно-воздушной смеси, содержащей 9,5% аммиака.

Получение более концентрированных нитрозных газов возможно тогда, когда повышение содержания аммиака будет сопро-

вожжаться добавлением к аммиачно-воздушной смеси кислорода.

Если вместо аммиачно-воздушной смеси применять аммиачно-кислородную, то можно было бы, в соответствии с уравнением



повысить содержание в ней аммиака до 33,3%. Но применение такой концентрации аммиака затрудняется тем, что подобные смеси взрывчаты.

5. Скорость реакции окисления аммиака

Степень превращения аммиака в окись азота зависит, кроме активности катализатора, соотношения кислорода и аммиака в смеси и температуры контактирования, еще от скорости газового потока или от обратной ей величины — от 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 килограммов аммиака, окисляемого на 1 м^2 геометрической поверхности сеток в сутки. Иногда это количество аммиака относят к 1 г сеток.

Примечание. При рассмотрении свойств катализаторов, состоящих из сплавов платины с другими металлами, будут встречаться некоторые определения, характеризующие катализатор:

1. Напряженность катализатора, измеряемая количеством аммиака, окисленного на 1 м^2 активной поверхности сеток за сутки.

В некоторых случаях (под повышенным давлением, когда активная поверхность сильно изменяется со временем) 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, равный отношению молекулярных весов $\frac{63}{17}$.

2. Производительность контактного аппарата есть его абсолютная выработка за сутки, измеряемая либо в тоннах полученной HNO_3 , либо в тоннах окисленного NH_3 .

3. Срок службы катализатора выражается количеством выработанной HNO_3 , отнесенным к 1 г первоначально заложенного 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, поставленных в аппарат, был равен 2000 г . Сетки, проработав некоторое время, пришли в негодность и сдаются на переплавку. За это время с аппарата получено 3000 т HNO_3 , т. е. с 1 г заложенного катализатора получено

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

4. Время работы катализатора, или пробег, означает время действительной работы сеток, измеряемое в часах, от момента закладки новых сеток в контактный аппарат до момента сдачи их в лом на переплавку.

Часто скорость прохождения газа выражают объемом смеси в л при 1 ата, проходящим за 1 час через 1 см² площади сеток. Отнесение количества окисляемого аммиака к единице поверхности катализатора будет более правильным и с точки зрения кинетики гетерогенных реакций, так как скорость реакции в основном будет определяться активной поверхностью (пропорциональной геометрической поверхности), а не свободным объемом, по которому рассчитывается время контактирования. Так, применяя сетки с диаметром нити 0,045 мм и числом плетений 3600 на 1 см² и сетки с диаметром нити 0,075 мм и числом плетений 1024 на 1 см², мы будем иметь одну и ту же поверхность, а время контактирования в первом случае будет почти в 2 раза меньше, чем во втором (0,0045 : 0,0075). Практические испытания показывают, что на единице площади обеих сеток можно окислить одинаковое количество аммиака.

Вообще при любом методе расчета скорости реакции необходимо одновременно указывать толщину нитей и число плетений сеток.

Время соприкосновения газа с катализатором, или время контактирования, определяют по уравнению

$$\tau = \frac{V_{\text{св.}}}{v_{\text{газ}}},$$

где τ — время пребывания газа в зоне катализатора в сек.;
 $V_{\text{св.}}$ — свободный объем катализатора в м³;
 $v_{\text{газ}}$ — объемная скорость газа в условиях контактирования в м³/сек.

Свободный объем катализатора, взятого в виде сеток:

$$V_{\text{св.}} = \frac{f S d m}{100},$$

где f — коэффициент, определяющий отношение свободного объема сеток к их общему объему;
 S — площадь сетки в м²;
 d — диаметр проволоки сеток в см;
 m — число сеток, сложенных вместе.

Объемная скорость газа в условиях контактирования:

$$V_{\text{газ}} = \frac{v_0 \cdot T_{\text{к}} \cdot 760}{273 \cdot P_{\text{к}}},$$

где v_0 — объемная скорость газовой смеси при 0° и 760 мм рт. ст. в м³/сек;

$T_{\text{к}}$ — температура контактирования в °К;

$P_{\text{к}}$ — давление газа при контактировании в мм рт. ст.,

Тогда:

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

Коэффициент f определяет отношение свободного объема сеток к их общему объему

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

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

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

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

При подсчете необходимо еще учесть, что время соприкосновения газа с катализатором увеличивается вследствие изогнутости нитей в самой сетке. Удлинение нитей перегибами составляет около 10% (точнее 13%), поэтому нами вводится коэффициент 1,1.

В общем виде время контактирования можно определить по уравнению

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

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

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

где f_1, f_2, f_3 — коэффициенты, характеризующие свободный объем сеток;

d_1, d_2, d_3 — диаметры нитей отдельных сеток в $см$;

n_1, n_2, n_3 — число плетений на $1 см^2$.

Во всех приведенных расчетах диаметр нитей относится к новой сетке, а не к сетке, уже бывшей в работе.

Существует вполне определенная скорость прохождения газового потока через катализатор, при которой достигается максимальное превращение аммиака в окись азота. Вначале, при малой скорости газа окисление аммиака в окись азота сопровождается образованием элементарного азота, количество которого постепенно уменьшается по мере увеличения скорости газового потока. Затем достигается максимальный выход окиси азота при вполне определенной скорости газа.

Дальнейшее увеличение скорости прохождения газа через катализатор снова сопровождается уменьшением выхода окиси азота за счет проскока через катализатор аммиака, превращающегося в элементарный азот. По гипотезе В. П. Маркова, слишком большое увеличение скорости газа приводит к снижению выхода за счет распада гидроксиламина в газовой фазе. Подобная зависимость выхода окиси азота от скорости газа особенно резко про-

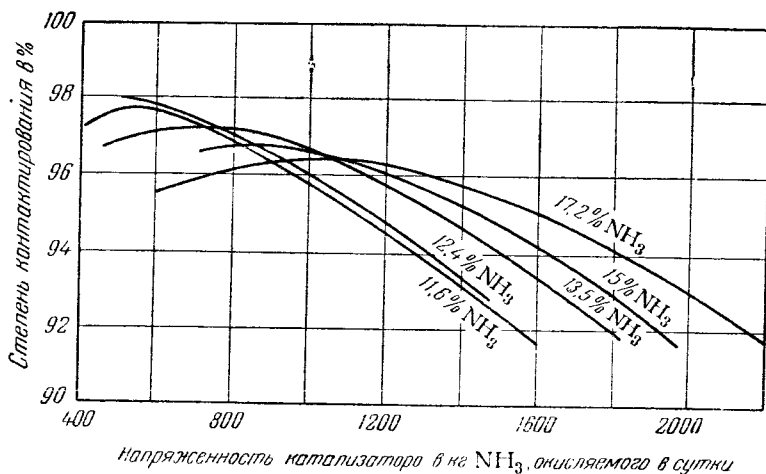


Рис. 5. Зависимость степени контактирования от напряженности катализатора и содержания аммиака в газовой смеси при 900° .

является 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 он выражен менее резко.

На рис. 5, по нашим данным *, представлены выходы окиси азота при окислении аммиака на трех платино-родиевых сетках при 900° и при постоянном отношении $\text{O}_2 : \text{NH}_3 = 2$ в зависимости от количества окисленного аммиака на единицу поверхности катализатора.

Для практических выводов важна та часть кривых, которая отражает зависимость выхода окиси азота от скорости газа в области большой скорости газового потока, начиная от максимального выхода. При этом оптимальной скоростью газового потока следует считать не ту, при которой получается максимум превращения аммиака в окись азота, а несколько бóльшую.

* ЖПХ 4-5, 500 (1941).

Экономически выгодно работать при большой производительности контактного аппарата, следовательно, при большой скорости газа, даже за счет некоторого небольшого снижения выхода окиси азота вследствие увеличения скорости газа. Оптимальной скоростью будет та, при которой издержки производства будут минимальными.

Оптимальная скорость газового потока будет зависеть 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 кг в сутки.

Таблица 7

Зависимость степени контактирования в % от температуры и напряженности катализатора
(при атмосферном давлении)

Температура в $^{\circ}\text{C}$	Напряженность катализатора в кг NH_3 , окисляемого в сутки на 1 м^2 поверхности сетки				
	300	400	500	600	800
650	96	—	95	94	—
850	—	98	—	97	96

Количество аммиака, которое можно окислить под атмосферным давлением и давлением 8 ата на 1 м^2 активной поверхности платино-родиевых сеток, имеющих диаметр нитей 0,09 мм и число плетений 1024 на 1 см^2 , приведено в табл. 7 и 8.

Таблица 8

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

Время контактирования $\cdot 10^4$ в сек.	Напряженность катализатора в кг NH_3 , окисляемого в сутки		Возможная степень контактирования в %
	на 1 г сеток	на 1 м^2 поверхности сетки	
1,37	5,0	2600	97,0
1,25	5,5	2860	97,3
1,16	6,0	3120	97,3
1,09	6,5	3380	97,1
0,99	7,0	3640	97,0
0,93	7,5	3900	96,6
0,87	8,0	4160	96,0
0,82	8,5	4420	95,5
0,77	9,0	4680	95,0

Скорость реакции увеличивается с повышением температуры. Например, повышение температуры на 100 градусов от 650 до 750° увеличивает скорость реакции в два раза. Время контактирования практически не зависит от концентрации аммиака в смеси при сохранении одинакового соотношения между кислородом и аммиаком. Производительность контактного аппарата поэтому повышается пропорционально росту концентрации аммиака в смеси.

По нашим данным *, скорость окисления аммиака на платино-родиевом катализаторе при 900° может быть приближенно выражена (в пределах 98—90% контактирования) уравнением

$$\lg \tau = -0,107 \alpha + 7,02 \cdot 10^{-6} \cdot \alpha^3, \quad (5)$$

где α — степень контактирования в %;

τ — время контактирования в сек., определяемое по формулам (3) и (4).

Л. Апельбаум и М. И. Темкин на основе проведенного ими экспериментального исследования пришли к заключению, что скорость окисления аммиака в области больших линейных скоростей газового потока определяется скоростью диффузии аммиака к поверхности катализатора. Исходя из этого, ими выведена зависимость количества прореагировавшего аммиака от скорости газовой смеси и геометрической характеристики платино-родиевых сеток при 800—900°, представленная следующим уравнением:

$$\lg \frac{C_0}{C_1} = 0,951 \frac{Sm}{v_0 d} [0,45 + 0,288 (v_0 d)^{0,56}], \quad (6)$$

где C_0 — концентрация аммиака в исходной смеси;

C_1 — концентрация аммиака в смеси за сетками;

S — геометрическая поверхность 1 см² сетки;

m — число сеток;

d — диаметр проволоки в см;

v_0 — скорость движения аммиачно-воздушной смеси, приведенная к 0° и 1 атм и выраженная в л газа, проходящего в 1 час через 1 см² сечения сеток.

Относительное количество прореагировавшего аммиака в %:

$$y = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \cdot 100$$

По этому уравнению время контактирования также не зависит от содержания аммиака в исходной смеси. Температура сеток, по данным авторов, мало сказывается на общем количестве реагирующего аммиака. Уравнение (6) дает только общий процент

* ЖПХ 1—2, 81 (1945).

прореагировавшего аммиака, а не определяет выхода окиси азота, но в известных пределах эти цифры близки друг к другу.

В. П. Марков предложил для расчета скорости окисления аммиака воздухом следующее уравнение:

$$\alpha = K - 0,311 C_0 + 0,0532 t - 0,106 \frac{v_0}{m}, \quad (7)$$

где α — степень контактирования в %;

K — коэффициент, характеризующий активность катализатора.

В пределах 700—800° он равен для платиновых сеток 91,6, для платино-родиевых 100,6, для платино-палладиевых (20% Pd) 99,0;

C_0 — концентрация аммиака в исходной аммиачно-воздушной смеси в % объемн.;

t — температура контактирования в °C;

v_0 — скорость газового потока, приведенная к 0° и выраженная в л газа, проходящего в 1 час через 1 см² сечения сеток;

m — число сеток.

В табл. 9 приводятся расчетные данные для степени контактирования (α) и относительного количества прореагировавшего аммиака (y) в зависимости от времени контактирования.

Таблица 9

Расчетные величины α и y в зависимости от времени контактирования

Расчетные величины	$\tau \cdot 10^4$ в сек.							
	1,32	1,07	0,83	0,713	0,603	0,49	0,417	0,355
	v_0 в л/час см ²							
	103	127	164	189	226	278	326	382
α при 900° по уравнению (5)	08	97	96	95	94	92	92	91
y при 900° по уравнению (6)	99,99	99,97	99,87	99,7	99,5	98,8	98,3	97,43
α при 750° по уравнению (7)	98,6	97,7	96,45	95,57	94,26	92,42	90,74	88,75

Уравнения (5) и (7) дают в пределах практически применяемых скоростей газового потока сходящиеся результаты. Уравнение (6) дает предельное значение относительного количества прореагировавшего аммиака. Созданием благоприятных условий можно достигнуть степени контактирования (α), близкой к относительному количеству прореагировавшего аммиака (y).

Скорость окисления аммиака на неплатиновых катализаторах во много раз меньше скорости окисления его на платиновых сетках. При 750° напряженность железо-висмута-марганцевого катализатора, содержащего 6% активаторов и имеющего толщину слоя до 600 мм, составляет 700 кг аммиака, окисляемого в сутки на 1 м² площади катализатора.

На 1 м² кобальто-алюминиевого катализатора при толщине слоя 30 мм и весе 11 кг (30 л) можно сжигать до 1,6 т аммиака в сутки. В этом случае при $700\text{--}800^{\circ}$ выход окиси азота достигает 94%.

Аммиак, проскочивший при большей скорости газового потока за контактную сетку, 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, имеющимся всегда в избытке при окислении аммиака. Этим и объясняется сохранение высокого выхода окиси азота в процессе ее образования в зоне катализа, когда, наряду с появившейся окисью азота, в газе присутствует аммиак.

6. Воспламенение аммиачно-кислородных смесей и пути избежания взрывов

Аммиачно-кислородные смеси, как и многие другие горючие смеси, способны воспламеняться со взрывом. Температура воспламенения аммиачно-кислородной смеси лежит в интервале $700\text{--}800^{\circ}$. В пределах этих температур самовоспламенение происходит при любом содержании аммиака в аммиачно-кислородной смеси.

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

Опыты, проведенные в трубке диаметром 50 мм, показывают, что с повышением температуры газовой смеси

границы взрывчатости аммиачно-воздушных смесей расширяются; взрыв происходит при более низкой концентрации аммиака (табл. 10).

Таблица 10

Пределы взрывчатости аммиачно-воздушной смеси

Направление пламени газа	Нижний и верхний пределы взрывчатой концентрации аммиака в % объемн. при температурах				
	18°	140°	250°	350°	450°
Вверх	16,1—26,6	15 —28,7	14 —30,4	13 —32,2	12,3—33,9
Горизонтально	18,2—25,5	17 —27,5	15,9—29,6	14,7—31,1	13,5—33,1
Вниз	Не взрывает	19,9—26,3	17,8—28,2	16 —30	14,4—32,0

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

Применяемая в практике аммиачно-воздушная смесь с концентрацией аммиака 9,5—12%, как это видно из табл. 10, не взрывоопасна. При дальнейшем повышении концентрации аммиака необходимо учитывать пределы воспламенения газовой смеси, принимая во внимание температуру подогрева, содержание кислорода в газе, давление и т. д.

Увеличение концентрации кислорода в аммиачно-кислородно-азотной смеси расширяет границы взрывчатости. Это видно из данных, приведенных в табл. 11.

Таблица 11

Пределы взрывчатости аммиачно-кислородно-азотной смеси

Содержание кислорода в смеси $O_2 + N_2$ в % объемн.	Пределы взрывчатой концентрации аммиака в %		Содержание кислорода в смеси $O_2 + N_2$ в % объемн.	Пределы взрывчатой концентрации аммиака в %	
	нижний	верхний		нижний	верхний
20	22	31	60	19	69
30	17	46	80	18	77
40	18	57	100	13,5	82
50	19	64			

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

С повышением давления нижняя граница взрывчатой концентрации аммиака в аммиачно-кислородной смеси уменьшается с 13,5% при 1 *ата* до 12% при 5 *ата*, до 10,8% при 10 *ата* и до 10% при 20 *ата*, а в аммиачно-воздушной смеси в области давления от 1 до 20 *ата* не изменяется и соответствует концентрации аммиака 15%.

Исследованиями, проведенными Е. Абергаузом, Н. В. Токаревым, Н. Н. Некрасовым *, установлена зависимость воспламеняемости аммиака от применяемого давления. В табл. 12 приводятся их данные по воспламеняемости аммиачно-воздушной смеси.

Таблица 12

**Минимальное давление объемного воспламенения аммиака
в мм рт. ст.**

Температура в °С	Содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси в %										
	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	390	700	—
450	700	480	350	190	190	190	250	380	380	620	700

При наличии катализатора опасность воспламенения аммиачно-кислородных смесей уменьшается. Так как в этом случае интенсивный процесс идет на катализаторе, то воспламенение не распространяется по всему объему, и при избирательном направлении реакции в сторону образования окиси азота взрывоопасность исключается. Таким образом, с практической точки зрения необходимо предусмотреть все меры, предотвращающие воспламеняемость аммиачно-кислородной смеси до поступления ее на катализатор.

Скорость распространения и сила взрыва аммиачно-кислородных смесей во много раз меньше, чем у 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 в середине между нижним и верхним пределами взрывчатой концентрации аммиака. В сосуде большого объема (2,5 *м³*) максимальное давление при взрыве достигает 4,2 *ата* в течение 2,4—2,7 сек.

* ЖФХ 6, 715 (1935).

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

Отсюда можно сделать такой вывод: для устранения возможности воспламенения аммиачно-кислородной смеси с высоким содержанием аммиака надо создать такую скорость

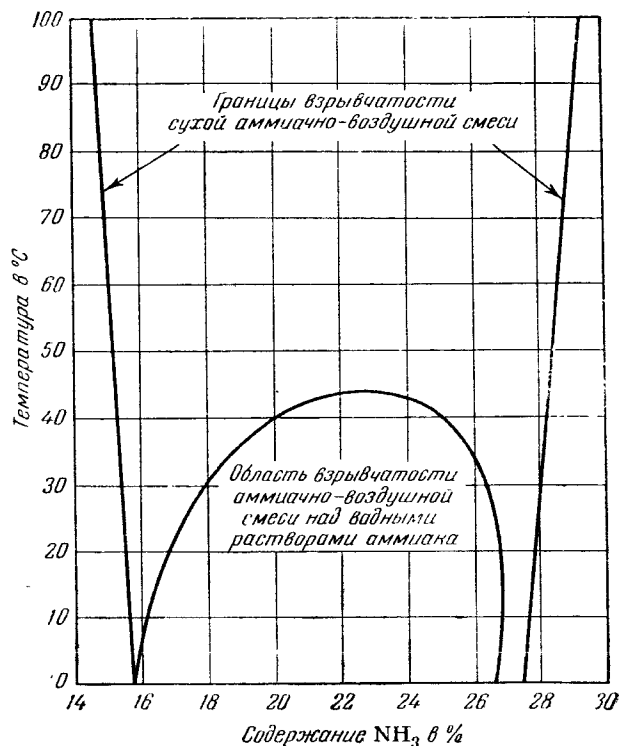


Рис. 6. Пределы взрывчатости сухой и насыщенной парами аммиачно-воздушной смеси.

газа, которая была бы больше скорости распространения взрыва. Однако процесс окисления аммиака кислородом при большом содержании NH_3 в смеси на практике не был осуществлен из-за больших трудностей в конструировании аппарата.

Примеси горючих газов, как правило, также увеличивают силу и скорость взрыва. Так, наличие водорода в аммиачно-воздушной смеси в количестве 2,2% снижает нижнюю границу воспламенения ее от 16,1 до 6,8% аммиака в смеси.

Совершенно сухой газ (высушенный над пятиокисью фосфора) теряет свою способность к взрыву. Наличие большого количества паров воды в свою очередь суживает границы воспламенения аммиака. Это видно из данных, приведенных на рис. 6, о взрывчатости аммиачно-воздушной смеси, насыщенной парами воды.

Из рис. 6 следует, что аммиачно-воздушно-паровая смесь, полученная пропусканием воздуха через водный раствор аммиака, при температуре около 45° (содержащая до 10% паров воды) уже невзрывоопасна.

Это мероприятие было использовано в промышленности при окислении аммиачно-кислородных смесей. Добавляя определенное количество паров воды к аммиачно-кислородной смеси, можно без особых трудностей доводить концентрацию аммиака до 13—14%, не опасаясь взрыва.

Имеющиеся материалы о воспламенении аммиачно-кислородных смесей позволяют определить необходимые меры предосторожности 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 неизменяемость массы катализатора. Однако вследствие процессов, протекающих на поверхности катализатора при осуществлении реакций, происходит физическое изменение поверхности его, приводящее к разрушению сначала верхнего покрова, а затем и всей массы катализатора. Этот процесс структурного изменения катализатора идет параллельно с увеличением активной поверхности и приводит в конечном итоге к разрушению катализатора, частицы которого уносятся с газами.

Повышение температуры, благоприятно сказывающееся на увеличении скорости окисления аммиака, вместе с тем приводит к росту потерь платины. При этом, если в области пониженных температур повышение активности катализатора идет параллельно со степенью его разрушения, то при высоких температурах разрушение катализатора в значительной мере опережает рост его активности.

На рис. 7 приведены 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 более устойчивы, чем сетки 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° .

Возрастающие потери катализатора при этих температурах уже не оправдываются теми преимуществами, которые определяются большой производительностью контактного аппарата. Если при 650° потери платины составляют $0,05\text{--}0,1$ г на 1 т HNO_3 , то при 900° потери уже составляют $0,25\text{--}0,30$ г на 1 т HNO_3 (давление $5\text{--}8$ атм). Поэтому температура при окислении аммиака не должна превышать 920° , несмотря на возможность повышения скорости реакции при более высоких температурах.

Приведенные выше потери платины являются средними за определенный срок работы сеток. Вполне понятно, что с увеличе-

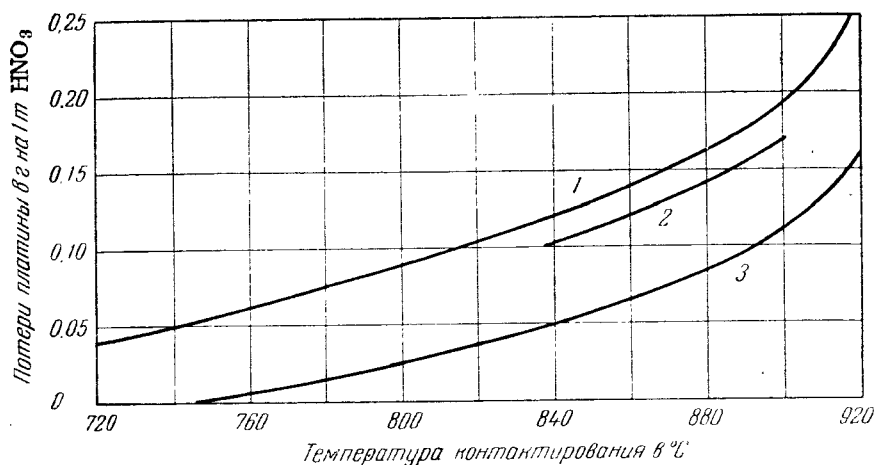


Рис. 7. Потери платины контактных сеток в зависимости от температуры.

Диаметр нитей сеток $0,075$ мм и число плетений 1024 на 1 см²:

1 — платиновые сетки; 2 — платино-родиевые сетки с 2% Rh; 3 — платино-родиевые сетки с 10% Rh.

нием длительности работы сеток степень их разрушения также повышается. Весьма важно, что первые по ходу газа сетки разрушаются значительно больше, чем последующие.

Наши экспериментальные данные о распределении потерь платино-родиевых сеток (7% Rh), приведенные в табл. 13, относятся к температуре контактирования $880\text{--}900^\circ$ и концентрации аммиака $10,5\text{--}11\%$. Начальный вес новых сеток колебался от 193 до 210 г, толщина нитей была равна $0,09$ мм. Контактный агрегат работал под давлением 8 атм.

Как следует из приведенных данных, потери катализатора быстро возрастают по мере его работы, причем потери первых сеток в $2\text{--}3$ раза превышают потери последних. Аномальные потери первой по ходу газа сетки объясняются, вероятно, меньшим нагревом ее, чем последующих, а также накоплением на первой

Таблица 13

Потери в весе платино-родиевых сеток (70% Rh)

№ сеток по ходу газа	Потери в весе в 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	—	—
Общая потеря в г . . .	53,46	176,45	269,8
Получено HNO_3 в г . . .	192	588	890
Потери в г на 1 г HNO_3	0,28	0,30	0,302

сетке примесей, приносимых газовой смесью в контактный аппарат. Если же первые сетки по мере их износа удалять и взамен их ставить новые так, чтобы они в комплекте оказывались последними, то потери каждой сетки будут примерно одинаковыми. Потери сеток уменьшаются при увеличении напряженности работы катализатора.

Исследования потерь, проведенные с тремя сетками в комплекте, показывают, что потери приблизительно соответствуют степени контактирования на каждой сетке. Из этих данных можно сделать вывод, что перерождение поверхности обуславливается непосредственно процессом окисления аммиака. Поэтому потери являются функцией температуры и количества окисляемого аммиака на катализаторе.

Потери платины контактными сетками зависят и от вибрации их под действием газового потока. При движении газа сверху вниз сетки располагаются на опорах (колосниках или решетках), и в этом случае газовый поток и сила тяжести сеток действуют в одном направлении, благодаря чему сетки почти не подвергаются колебаниям и меньше разрушаются, чем при движении газа снизу вверх.

Вероятно, на повышении потерь катализатора сказывается 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). Разогревание же катализатора протекает быстрее при более подогретой аммиачно-воздушной смеси.

По мере протекания реакции окисления аммиака поверхность платины перерождается, вследствие чего платина становится хрупкой и легко разрушимой. Поэтому большое количество ее уносится потоком газа в виде пыли.

Потеря платины вследствие возгонки крайне ничтожна, так как давление паров ее в условиях контактирования очень мало. Согласно уравнению

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

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

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

Таблица 14

Распределение частиц платиновой пыли по размерам

Место извлечения	Содержание платины в шламе в %	Радиусы частиц платины в μ						
		1—2	2—3	3—5	5—7	7—10	10—15	15—25
Распределение частиц в %								
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	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 большая часть платины остается в азотной кислоте в коллоидном состоянии. Содержание такой платины составляло около 0,1 г/г HNO_3 .

* ЖПХ 10—11, 1440 (1938).

Распределение потерь платины в системе, работающей под давлением, по исследованиям М. Т. Хайкина и А. Ф. Волкова *, представлено ниже.

Общие потери, составившие 0,392 г на 1 т HNO_3 , распределяются следующим образом (в %):

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

Авторы считают, что путем извлечения платины из аппаратуры и выделения ее фильтрованием кислоты можно без значительных затрат возратить 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 по осаждению платины под действием силы тяжести или в электрофильтрах не нашли практического применения. На установках, работающих под давлением, осевшую из газов платину извлекают вытиранием аппаратуры и фильтрацией конденсата, образовавшегося в холодильнике. Для этой цели ставят специальный фильтр, а в качестве фильтрующих материалов применяют стеклянную вату и фарфоровые шарики.

Замечено, что мелкие частички платины могут оседать на металлах или сплавляться с ними. Этим следует объяснить наличие платины в аппаратах и газоходах после контактного аппарата, несмотря на большую скорость газового потока. В литературе описаны способы улавливания платины золотом или серебром, нанесенными на керамиковые кольца, помещенные в контактный аппарат после сеток. При высоте слоя колец (размером 15×15 мм) около 100 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 такое же, но потери серебра значительно больше. Так, при 750° потери серебра составляли 63,5 г, а при 650° 12 г на 1 г уловленной платины. Как видно, при высоких температурах улавливание платины этим способом не экономично.

Основные направления работ по уменьшению разрушения катализатора и по снижению потерь платины сводятся к применению

* ЖПХ 6, 766 (1941).

стойких и активных сплавов платины, к подысканию дешевых катализаторов, к снижению температуры контактирования и температуры подогрева газа и к извлечению той платины, которая увлекается газами и кислотой.

Особенно важным для уменьшения потерь платины является определение допустимого времени работы катализаторных сеток. Известно, что по мере продолжительности работы (см. табл. 13) увеличивается разрыхление поверхности катализатора и, наряду с возрастанием активности сеток, увеличиваются потери платины. К концу работы сеток потери металла возрастают, по сравнению с первоначальными, в несколько раз. Поэтому, когда потери платины сильно возрастают, необходимо сменить сетки и изношенные отправить на переплавку.

Ф. Я. Сигал *, исходя из практических данных, 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 1600—1500 кг HNO_3 на 1 г сеток, а при 900—920° и под давлением 8 *ата* срок работы многослойных сеток ограничивается 1300—1400 кг HNO_3 на 1 г сеток.

Время работы сеток при 800—850°, атмосферном давлении и напряженности катализатора 5 кг HNO_3 на 1 г сеток составит $\frac{1500}{5} = 300$ сут., а при 900—920°, давлении 8 *ата* и напряженности катализатора 20 кг HNO_3 на 1 г сеток составит $\frac{1400}{20} = 70$ суток. За это время сетки теряют уже до 40—50% своего первоначального веса, прочность их сильно уменьшается, а потери быстро увеличиваются.

Возможный срок службы сеток следует определять по степени их изношенности, ограничивая потери 30% от первоначального веса сеток. Таким образом, общее время работы сеток определяется потерями катализатора и напряженностью его работы, т. е. чем меньше потери катализатора, тем больше срок его работы. При напряженности 5 кг и потерях 0,1 г на 1 г HNO_3 максимальная продолжительность работы сеток составит:

$$\frac{1000}{5} \cdot \frac{0,3}{0,1} = 600 \text{ суток.}$$

Замену изношенных сеток комплекта производят после того, как каждая сетка отработала установленный срок. Большей частью удаляют первые по ходу газа сетки, а новые сетки ставят последними по ходу газа. Этот порядок замены сеток не совсем правилен с точки зрения полного использования активности сеток.

* ЖПХ 7, 31 (1939).

В большом комплекте сеток, пока последняя из них, мало принимавшая участие в окислении аммиака, передвинется к первым местам по ходу газа, где ей придется окислять большую часть аммиака, она уже будет частично отравлена примесями газа.

Уменьшение диаметра нитей сеток снижает срок их работы.

8. Отравление и регенерация катализатора. Очистка газа

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

Самым сильным ядом для платинового катализатора является фосфористый водород. Достаточно присутствия его в газе в количестве 0,00002%, чтобы снизить степень контактирования до 80%. При концентрации фосфористого водорода 0,02% степень контактирования снижается до 3,9%, и каталитическая активность платины после удаления из газа этого яда почти не восстанавливается.

Ядом для катализатора является и сероводород, наличие которого в газе в количестве 1% снижает активность платины на несколько процентов. При малой концентрации сероводорода в газе активность катализатора может быть восстановлена. При действии сероводородом 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 и объясняется наблюдающееся повышение степени контактирования в начале действия некоторых ядов.

Отравленные участки контактной сетки имеют вид темных пятен. Отсутствие накала на этих частях сеток объясняется тем, что на них не происходит окисления аммиака.

Аммиак, полученный улавливанием из коксового газа, а также полученный из цианамидов кальция, как содержащий ядовитые примеси, для окисления на платиновых катализаторах не применяется.

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

Воздух может содержать те примеси, которые присутствуют в атмосфере вблизи азотнокислотного завода. К ним относятся пыль из разных источников и газы, выделяющиеся из соседних

цехов. Например, на двух заводах состав пыли (в %) оказался следующим:

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

По исследованиям В. А. Клевке, в воздухе, поступившем в цех, содержалось 0,65—1,3 мг/м³ SO₃, 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. Пылинки распределялись по размерам так: до 2 м 66%, от 2 до 4 м 25% и свыше 4 м 9%. При таком количестве примесей через контактный аппарат пройдет в сутки пыли (в зависимости от давления в системе) от 3 до 10% от веса катализатора.

Для очистки воздуха от пыли и примесей применяют башни с насадкой, в которых воздух промывается водой или 2—5%-ным раствором Na₂CO₃. Для сухой очистки воздуха применяют фильтры с промасленными висциновым маслом* кольцами.

Для очистки воздуха и аммиака практикуют также фильтрацию их через сукно, вату, а в системах, работающих под давлением, — через асбестовое полотно или картон в сочетании с тканью. Скорость потока воздуха на таких фильтрах составляет 0,04—0,06 м/сек.

Помимо очистки воздуха и аммиака от пыли до поступления их в цех необходимо устранить возможность загрязнения аммиака и воздуха при прохождении их через аппаратуру и газопроводы. Поэтому на заводах стараются всю коммуникацию от начала системы до входа в контактный узел изготовлять из нержавеющей материала — алюминия или хромоникелевой стали, чтобы не происходило запыления газа окисью железа. Кроме того, в настоящее время устанавливают фильтры перед самым контактным узлом и даже непосредственно перед контактными сетками. В последнем случае для окончательной очистки аммиачно-воздушной смеси в контактном аппарате устанавливают керамиковые пористые трубки (поролитовые), закрытые с одной стороны. Газовая смесь, проходя через поры этих трубок, освобождается от мельчайшей пыли. Характеристика материала этих фильтров следующая:

Диаметр зерен в м	120—190
Диаметр пор в м	45—160
Количество пор на 1 см ²	2000—5000
Пористость (свободный объем в % от общего)	50
Предел прочности в кг/см ²	100—150
Устойчивость к температуре	до 500°

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

Через 1 см² поверхности поролитовых труб при сопротивлении 10 мм вод. ст. проходит от 8,5 до 20 л/час воздуха, причем степень очистки составляет 99%.

Фильтрующие трубы обычно имеют следующие размеры: длина 1000 мм, внутренний диаметр 40 мм, наружный диаметр 60 мм; вес трубы 2 кг. Изготавливают трубы и других размеров. Одна такая труба при сопротивлении 10 мм вод. ст. пропускает от 20 до 36 м³/час газа, а при сопротивлении 30 мм вод. ст. — от 50 до 72 м³ (в зависимости от пористости материала). Когда вследствие засорения сопротивление поролитовых труб повышается в 2—3 раза, их продувают воздухом и паром в обратном направлении. Фильтры для очистки аммиачно-воздушной смеси устанавливают с таким расчетом, чтобы на 1 т аммиака, окисляемого в сутки, приходилось 12,5 м² поверхности их.

В системах, работающих под давлением, во избежание попадания масла в контактный аппарат воздух сжимают в турбокомпрессорах, а не в компрессорах поршневого типа.

Предварительная хорошая очистка газа увеличивает продолжительность работы платиновых сеток и сокращает число регенераций катализатора. Путем хорошей очистки можно, как показывает опыт наших заводов, добиться повышения выхода окиси азота на 2—4% и вести процесс при 97—98% контактирования.

Однако со временем катализатор постепенно отравляется, и выход окиси азота снижается. Для удаления ядов и загрязнений сетки периодически регенерируют. При длительной работе сетки принимают иногда красно-бурый оттенок, свидетельствующий о накоплении на них окиси железа. В системах, работающих под повышенным давлением, сетки регенерируют через каждые 12—20 дней, а в системах, работающих под атмосферным давлением, — через 2—3 мес. При хорошей очистке газа сетки регенерируют один раз в год. За это время степень контактирования может снизиться примерно на 2—3%.

Сетки регенерируют 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 перегнанной водой до исчезновения следов хлора в промывных водах, сушат и прокаливают в водородном пламени. После регенерации активность сеток повышается и достигает почти нормальной 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 за время работы сеток от одной

регенерации до другой. Одновременно с регенерацией прогоревшие сетки ремонтируют и изношенные заменяют новыми.

9. Методы поддержания оптимального температурного режима

При содержании 9,5% аммиака в аммиачно-воздушной смеси температура контактного процесса может теоретически, в соответствии с расчетом по уравнению (2) (см. стр. 33), достигнуть 670°, а практически, в зависимости от потерь тепла и степени контактирования, 600—650°.

Для достижения более высокой температуры, позволяющей повысить скорость реакции и выход окиси азота, необходимо увеличить содержание аммиака в смеси или предварительно подогревать аммиачно-воздушную смесь до поступления ее в контактный аппарат. При дополнительном вводе воздуха возможно повышение содержания аммиака до 11,5%, но не более чем до 12%; при этом выход окиси азота еще резко не снижается, а температура контактирования достигает 750—800°.

В последнее время контактные аппараты покрывают толстым слоем изоляции. Этим уменьшаются потери тепла в окружающее пространство, улучшается тепловой баланс аппарата и создаются нормальные условия для персонала, работающего в контактном цехе. Этот метод в настоящее время приобретает особый интерес, так как позволяет упростить схему контактного отделения и несколько уменьшить потери платины.

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

Для подогрева аммиачно-воздушной смеси используют тепло горячих нитрозных газов, покидающих контактный аппарат. В этом случае подогревают в теплообменниках воздух, а затем уже нагретый воздух смешивают с аммиаком в смесителе, расположенном перед самым контактным аппаратом. Непосредственный подогрев аммиачно-воздушной смеси привел бы к предварительному разложению и окислению аммиака с образованием элементарного азота. Непосредственно подогревать аммиачно-воздушную смесь можно лишь тогда, когда температура подогрева не превышает 150—200° и температура греющего газа не превышает 400°.

В целях регулирования температуры контактирования часто для нагреваемого воздуха устанавливают обходную линию, позволяющую подавать воздух 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 накаливаемом факелом участке сеток начинается реакция, которая постепенно распространяется по всей поверхности катализатора. Процесс разогрева длится несколько минут. После разогрева уже точно устанавливают нормальный технологический режим контактных аппаратов. Для разогрева сеток применяют горелку с водородо-воздушным пламенем. Электрический разогрев сеток при помощи спиралей, расположенных у самого катализатора, не нашел применения вследствие того, что температура поднимается медленно.

При применении предварительно подогретой аммиачно-воздушной смеси сетки разогреваются значительно быстрее. Платиновые сетки разогреваются труднее, чем платиновые. Для ускорения разогрева катализатора в комплекте новых сеток первой устанавливают сетку, уже предварительно проработавшую и активированную, или сетку из чистой платины.

При применении неплатиновых катализаторов контактный аппарат при пуске разогревается факелом газогенераторного газа до 600—700° (до температуры зажигания). Чтобы избежать угасания неплатинового катализатора при окислении аммиака, газ предварительно подогревают.

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

Окисление аммиачно-воздушной смеси, содержащей более 9,5% аммиака, все же не приводит к более высокой концентрации нитрозных газов в поглотительном отделении вследствие необходимости ввода дополнительного воздуха для обеспечения кислородом реакций окисления окиси азота и образования азотной кислоты. Вне зависимости от содержания аммиака в смеси концентрация окислов азота при их поглощении получится такая же, какая получилась бы при окислении смеси с содержанием 9,5% аммиака. Это определяется содержанием кислорода в воздухе.

Получение нитрозных газов, концентрация которых превышает 9,5%, может быть достигнуто только путем добавок эквивалентного количества кислорода к аммиачно-воздушной смеси.

Проведенными нами исследованиями * установлено, что мини-

* ЖПХ 4—5, 500 (1941).

мальное отношение $O_2 : NH_3$ при использовании аммиачно-воздушной смеси, обогащенной кислородом, с более высоким, чем 9,5%, (до 15%) содержанием аммиака равно примерно 1,7—1,65; при таком соотношении еще не происходит резкого понижения степени контактирования. Повышение содержания аммиака незначительно понижает степень контактирования. Так, в оптимальных условиях при 11,6% аммиака степень контактирования составляла 97,5%, при 13,5% аммиака — 97%.

Таблица 15

Время и степень контактирования аммиачно-кислородо-воздушной смеси ($O_2 : NH_3 = 2$)

Три платино-родиевые сетки при 900°

$\tau \cdot 10^4$ в сек.	Содержание аммиака в %, объемн.							
	11,6		12,4		13,5		15,0	
	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
0,83	704	96,7	745	97,2	816	97,3	910	96,6
0,68	852	96,1	903	96,0	990	96,5	1165	96,3
0,77	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	92,8	1612	93,9
0,41	—	—	—	—	1650	92,9	—	—
0,39	1400	92,5	—	—	1730	—	1930	91,9

В табл. 15 приведены время контактирования τ , напряженность W поверхности сеток в килограммах аммиака, окисляемого в сутки, и степень контактирования α , выраженная в %.

При применении для окисления аммиака воздуха, обогащенного кислородом, логично поставить вопрос о достижении оптимальной температуры контактирования за счет тепла реакции без проведения предварительного подогрева воздуха. Данные о зависимости температуры контактирования от содержания аммиака в аммиачно-кислородо-воздушной смеси представлены в табл. 16.

Таблица 16

Температура контактирования аммиачно-кислородо-воздушной смеси ($O_2 : NH_3 = 2$)

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

При применении смеси, содержащей 13% аммиака и 26% кислорода, взрывоопасность смеси будет не больше, чем при при-

менении 11% аммиака, так как в первом случае исключается подогрев смеси. Удаление от взрывоопасной зоны в обоих случаях будет одинаковое, равное 3—4%.

При применении такой смеси потребуется дополнительный расход кислорода в количестве

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

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

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

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

11. Окисление аммиака под давлением

Применение повышенного давления в производстве азотной кислоты методом контактного окисления аммиака было вызвано главным образом необходимостью увеличения скорости окисления окиси азота и образования азотной кислоты. В этой части преимущества высокого давления совершенно бесспорны. Стремлением к высокой производительности системы и большой компактности всей установки определялось и проведение под давлением всего процесса получения азотной кислоты, в том числе и окисления аммиака.

Термодинамические расчеты показывают, что даже при высоких давлениях выход окиси азота близок к 100%. Однако первые

исследования показывали, что применение давления в 5—8 *ата* приводит к снижению степени контактирования.

В дальнейшем с применением платино-родиевых сеток и переходом на многослойные комплекты (16—18 сеток) удалось при окислении аммиака под давлением 8 *ата*, предварительном подогреве газа до 300° и температуре контактирования около 900° достигать выхода окиси азота до 96—98%. Сейчас твердо установлено, что при данном давлении и активном катализаторе можно получить выход окиси азота не меньший, чем при атмосферном давлении.

Однако оптимальная температура контактирования при окислении аммиака под давлением повышается до 870—900°. При работе под давлением потери платинового катализатора увеличиваются, что объясняется повышенной температурой катализа, применением многослойных сеток и усилением механического разрушения их под действием большой скорости газа.

Исследования окисления аммиака под давлением показали, что высокая степень контактирования достигается только при большом числе сеток.

В табл. 17 представлены данные* по окислению аммиака под давлением на платино-родиевых сетках (7% родия), диаметр нитей которых равен 0,09 мм; температура контактирования 860—900°. По этим данным можно только относительно сравнивать выходы при различных давлениях. Общий малый выход окиси азота связан, повидимому, с недостаточно высокой температурой и несовершенной конструкцией аппарата.

Таблица 17

Выход NO при окислении NH₃ под различным давлением

Давление газа в <i>ата</i>	Число сеток	Время контактирования $\tau \cdot 10^4$ в сек.	Время пребывания газа в контактном аппарате в сек.	Степень контактирования в %
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

Время контактирования, соответствующее максимальному окислению аммиака, почти не зависит от числа сеток и давления. Производительность контактного аппарата повышается пропор-

* ЖПХ 10—11, 1214 (1946).

ционально увеличению числа сеток и почти пропорционально увеличению давления газа. С повышением давления оптимальная температура контактирования повышается сверх 900°.

Выход окиси азота зависит не только от времени контактирования, но и от времени пребывания газа в контактном аппарате в зоне высоких температур раскаленных стенок. Это вызывает необходимость увеличения числа сеток при окислении аммиака под давлением (при этом увеличивается скорость газа и уменьшается время пребывания газа в самом аппарате).

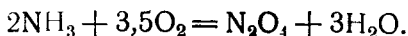
12. Окисление аммиака кислородом в присутствии паров воды и других газов

При рассмотрении вопроса о взрывчатости аммиачно-кислородных смесей было указано на возможность устранения опасности взрыва путем введения в смесь паров воды. Если пары воды после окисления аммиака быстро сконденсировать, то можно получить такую же концентрацию газа, какая могла бы быть получена при окислении аммиака кислородом. Поскольку температурный оптимум и в этом процессе будет определяться скоростью окисления аммиака и потерями катализатора, то ясно, что выходить за пределы 750—900° нежелательно. Поэтому для снижения температуры окисления аммиачно-кислородной смеси необходимо добавить такое количество паров воды (до 58—62% в смеси), чтобы температура контактирования не превышала этого предела.

Ф. Г. Марголис и А. М. Дубовицкий установили, что наличие в аммиачно-кислородной смеси паров воды не сказывается на выходе окиси азота. В проведенных ими опытах вспышки происходили только при содержании аммиака выше 22%. В опытах, проведенных И. Е. Ададуновым с сотрудниками*, показано, что при составе газа 15% NH_3 , 30% O_2 , 65% H_2O и при температуре реакции 900° выход окиси азота достигает 96—97%. Время контактирования для этой смеси несколько больше, чем для обычной аммиачно-воздушной смеси ($1,08 \cdot 10^{-4}$ вместо $0,89 \cdot 10^{-4}$ сек.).

Так как теплоемкость паров воды значительно больше теплоемкости остальных газов, повышение температуры за счет тепла реакции, относимое к 1% аммиака, составляет всего около 60°, а практически не выше 50°. Это позволяет повышать содержание аммиака во влажной газовой смеси до 13—13,5%.

В случае получения из окислов азота чистой четырехокиси азота отношение $\text{O}_2 : \text{NH}_3$ может быть снижено до 1,75 в соответствии с суммарной реакцией



* ЖПХ 10, 4746 (1936).

Удаление не нужного для производства азотной кислоты избытка паров воды из нитрозных газов без значительных потерь представляет большие трудности. Дело в том, что для получения азотной кислоты может быть использована лишь небольшая часть воды, получающейся при конденсации водяного пара, содержащегося в газе. С остальной частью воды теряется некоторое количество окислов азота. Для уменьшения потерь окислов азота необходимо до предела сократить время охлаждения газа, выходящего из контактного аппарата, с тем, чтобы не допустить образования значительных количеств двуокиси азота из окиси азота и тем самым уменьшить количество растворяющейся в конденсате двуокиси азота.

Современные контактные аппараты, рассчитанные на применение аммиачно-кислородо-паровой смеси, являются сложными агрегатами. В них перед контактными сетками имеется водослойная сетка с перегнанной водой, через которую барботирует аммиачно-кислородо-паровая смесь. В этом же аппарате вмонтирован паровой котел, а иногда и скоростной холодильник. При содержании аммиака около 13% и температуре аммиачно-кислородо-паровой смеси 87—88° температура контактирования составляет около 750°.

В свое время разные авторы предлагали разбавлять аммиачно-кислородную смесь окисью азота. В одном патенте предлагалось аммиачно-кислородную смесь с отношением $O_2 : NH_3 = 1,25$ разбавлять перед окислением нитрозными газами; полученные концентрированные нитрозные газы охлаждать до 350° и часть их, соответствующую окисленному аммиаку, направлять на поглощение, а остальную часть возвращать в контактный аппарат для смешения с аммиаком и кислородом. При таком методе окисления аммиака температура контактирования не будет превышать 900° (вместо 1930° при окислении аммиачно-кислородной смеси).

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

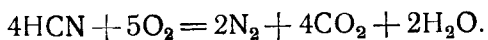
Однако на протяжении нескольких лет по этому способу работал один небольшой завод. В первый аппарат поступала аммиачно-кислородная смесь, содержащая 12% аммиака. После охлаждения в теплообменнике к нитрозному газу добавляли аммиак до соотношения $NH_3 : O_2 = 16 : 84$ и смесь направляли во второй контактный аппарат. После второго теплообменника к нитрозному газу снова добавляли аммиак до соотношения $NH_3 : O_2 = 22 : 78$

(с учетом уже окисленного аммиака), и 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. Судя по расходному коэффициенту аммиака, равному 0,313 т на 1 т HNO₃, степень контактирования была недостаточно высокой, даже при наличии значительного избытка кислорода в аммиачно-нитрозном газе.

Кроме влияния паров воды и окиси азота на процесс окисления аммиака следует отметить и роль других газов. Наличие водорода в смеси в пределах, находящихся вне области взрывоопасных концентраций, не отражается на выходе окиси азота. Добавка 10% водорода к аммиачно-кислородо-азотной смеси, содержащей 10% аммиака и 28% кислорода, повышала температуру контактирования; выход окиси азота достигал 94% вместо 91% без добавки водорода. Этим, вероятно, объясняется и активирующее действие водородного пламени при прокаливании платиновых сеток.

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

Наличие синильной кислоты в газовой смеси приводит к образованию окиси азота (до 90%) и азота по уравнениям:



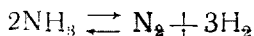
При окислении воздухом на платине смеси аммиака и сернистого газа образуются окись азота и трехокись серы.

13. Побочные реакции при окислении аммиака и пути их устранения

Повышенный расход аммиака в контактном производстве азотной кислоты может быть вызван разложением аммиака до поступления его на платиновые сетки, а также распадом окиси азота и взаимодействием ее с аммиаком после катализатора. Эти реакции протекают с образованием элементарного азота.

При высоких температурах и достаточно длительном времени разложение аммиака и окиси азота может протекать вплоть до достижения равновесных концентраций, ничтожно малых при атмосферном давлении, в области интересующих нас температур.

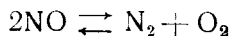
Так, для реакции



равновесная концентрация аммиака составляет:

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

а для реакции



равновесная концентрация окиси азота равна:

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

Разложение этих газов особенно сильно увеличивается с повышением температуры и при наличии веществ, каталитически ускоряющих диссоциацию аммиака и окиси азота. Это наблюдается при прохождении газов через трубопроводы и аппараты, у которых стенки имеют высокую температуру, а также при прохождении вдоль стенок контактного аппарата. Слишком малые скорости потока газовой смеси могут привести к сгоранию аммиака перед катализатором.

Степень разложения аммиака и окиси азота при различном времени контактирования в присутствии платиновых сеток представлена на рис. 8.

Время разложения аммиака на платиновой сетке примерно соответствует времени окисления аммиака до окиси азота. Если при окислении аммиака не образуется большого количества элементарного азота, то это объясняется наличием окисной пленки на поверхности катализатора (платины) при избытке кислорода в газовой фазе. Разложение же аммиака на железных стенках про-

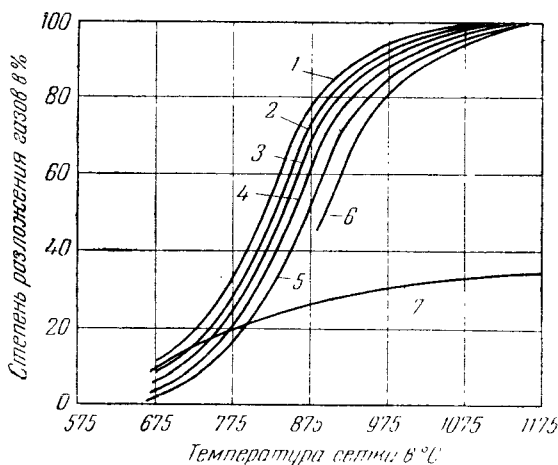


Рис. 8. Степень разложения аммиака (кривые 1, 2, 3, 4, 5, 6) и окиси азота (7) на платиновой сетке при различной температуре и различном времени соприкосновения газа с катализатором:

Кривая 1 соответствует времени $6 \cdot 10^{-3}$ сек.; кривая 2 — $4 \cdot 10^{-3}$ сек.; кривая 3 — $2 \cdot 10^{-3}$ сек.; кривая 4 — $1 \cdot 10^{-3}$ сек.; кривая 5 — $5 \cdot 10^{-4}$ сек.; кривая 6 — $3 \cdot 10^{-4}$ сек.; кривая 7 (для окиси азота) соответствует времени $5 \cdot 10^{-3}$ сек.

текает быстрее, чем на платине. Предварительное разложение или окисление аммиака связано в основном с образованием элементарного азота в соответствии с суммарной реакцией



Отсюда вытекает необходимость применения для изготовления контактного аппарата, теплообменника и трубопроводов таких материалов, которые не являются специфическими катализаторами для диссоциации или окисления аммиака. К ним относятся алюминий, никель, кварц и отчасти хромо-никелевые сплавы.

Разложения окиси азота при температурах катализа и при дальнейшем движении газа практически не происходит. При большой скорости газа и малом времени пребывания его в зоне катализатора может произойти проскок через сетки аммиака, который, взаимодействуя с окисью азота, образует элементарный азот и воду.

При малой скорости прохождения газов через катализатор возможен процесс обратного движения образовавшейся окиси азота, вследствие чего выход окиси азота 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 и небольшом количестве сеток и при направлении газа в контактном аппарате сверху вниз может иметь место обратное движение части молекул окиси азота вследствие конвекционного тока. Поэтому в аппаратах с 2—3 сетками и низкой температурой контактирования газовый поток направляется снизу вверх. Скорость газа в контактном аппарате, в зоне расположения сеток, должна быть не менее 0,3 м/сек.

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

Предварительное окисление аммиака до поступления его на контактные сетки ведет в основном к образованию элементарного азота, так как эта реакция протекает в условиях, не соответствующих образованию окиси азота (низкая температура, металлическая стенка, направляющая реакцию в сторону образования элементарного азота). Шероховатые и корродированные стенки аппаратов способствуют ускорению предварительного окисления аммиака. В практике отмечены случаи, когда отдельные части контактного аппарата (фильтрующие сетки перед контактными аппаратами, пробки, закрывающие отверстия для разогрева контактных сеток) разогревались до высокой температуры из-за того, что на них происходило сильное предварительное окисление аммиака. Остановить этот процесс можно только заменой активированных частей аппаратов новыми.

Нужно иметь в виду, что хромоникелевые стали, сильно прокалинные в струе аммиачно-воздушной смеси, быстро активируются, и на них со значительной скоростью протекает процесс окисления аммиака с образованием элементарного азота и частично окиси азота.

14. Смешение аммиака с воздухом

Одним из условий, обеспечивающих возможность получения высокого выхода окиси азота, является полная однородность состава аммиачно-воздушной смеси, поступающей на каталитические сетки. Хорошее смешение газов имеет большое значение не только для обеспечения высокой степени контактирования, но и предохраняет от опасности взрыва. Конструкция и объем смесителя должны в полной мере обеспечивать хорошее перемешивание газа и исключать проскок аммиака отдельными струями на катализатор. Для этой цели смесители должны обеспечивать улучшение диффузии газов посредством равномерного распределения аммиака по сечению газотока, многократного изменения направления газового потока и наличия большого количества каналов для проходящей смеси.

В таких условиях за короткое время достигается хорошее перемешивание газовой смеси. Этому способствует также большая подвижность молекул аммиака. Скорость движения молекулы кислорода при 0° равна 461 м/сек, азота — 493 м/сек, а аммиака — 582 м/сек.

При подаче в смеситель горячего воздуха скорость смешения аммиака с ним увеличивается. Время пребывания аммиачно-воздушной смеси в смесителях новейших конструкций составляет 1—1,5 сек. для установок, работающих под атмосферным давлением, и 1—0,6 сек. для установок, работающих под повышенным давлением.

15. Аппараты контактного узла

Одна из схем контактного узла приведена на рис. 9. По этой схеме воздух, подогретый в теплообменнике 4, смешивается с аммиаком в смесителе 1, и полученная смесь поступает в контактный аппарат 2. Нитрозные газы из контактного аппарата поступают в паровой котел 3 и затем в теплообменник 4 для использования тепла газа.

Основным требованием, предъявляемым к конструкции контактных аппаратов, являются создание равномерного потока аммиачно-воздушной смеси по всему сечению контактных сеток и обеспечение требуемой температуры в зоне расположения катализатора. Кроме того, необходимо, чтобы при максимальной поверхности сетки объем контактного аппарата для уменьшения

потерь тепла был как можно меньше. Неравномерный нагрев секток (в центре и по краям) уменьшает выход окиси азота на некоторых участках контактных секток. К этому же ведет и неравномерность газового потока по сечению секток.

Наиболее широкое применение нашли аппараты, состоящие из двух конусов, соединенных основаниями; такие аппараты в наибольшей мере отвечают указанным выше требованиям. Угол наклона стенок должен быть таким, чтобы обеспечить наибольшую равномерность газового потока и одинаковый нагрев секток. Обычно этот угол составляет около 67° . При меньшем угле наклона средняя степень контактирования в аппарате уменьшается.

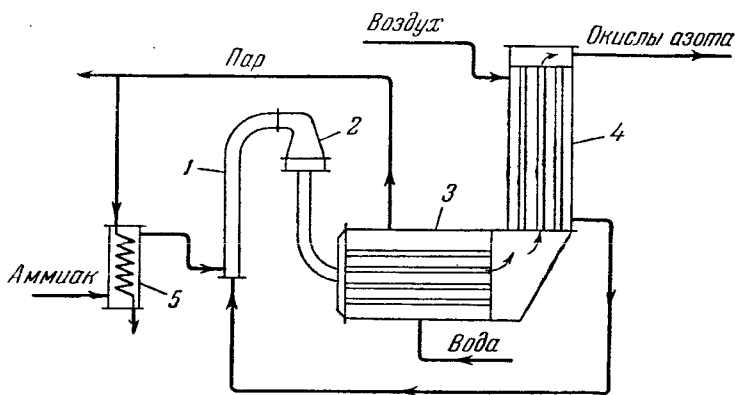


Рис. 9. Схема контактного узла:

1 — смеситель; 2 — контактный аппарат; 3 — паровой котел; 4 — подогреватель воздуха; 5 — испаритель аммиака.

Диаметр таких аппаратов определяется механической прочностью платиновых секток. Наиболее распространенные аппараты имеют диаметр 1,1 и 2 м, реже 2,8 м. Однако сетки при движении газа снизу вверх выгибаются под действием газового потока на 100—200 мм. Температура секток у стенок аппарата вследствие потерь тепла в окружающую среду на 20—40° ниже, чем в центре, что приводит к неравномерности контактирования на различных участках секток. Так, по периферии выход окиси азота на 2—2,5% ниже, чем в центре. Производительность аппаратов диаметром 1,1 м составляет 2,5—3 т аммиака, окисляемого в сутки, а при диаметре 2 м достигает 6—10 т в сутки.

Высокая степень контактирования достигается при движении газа сверху вниз в аппаратах диаметром 2,8 м. В этих аппаратах сетки лежат на опорах и не подвергаются колебаниям, вследствие чего потери катализатора уменьшаются.

Иногда применяют контактные аппараты, работающие под давлением, с квадратными сетками, расположенными на колосниках и решетках. Газ движется сверху вниз. Изготовление квадратных сеток обходится дешевле, чем круглых. Однако наличие углов в аппарате не дает возможности создать равномерное движение газа и одинаковую температуру по всей площади сетки. За последнее время изготавливаются контактные аппараты круглого сечения диаметром 0,5 и 1,0 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 расходуется также на подогрев выхлопных газов, направляемых в турбину для расширения.

Имеются два варианта последовательности использования тепла реакции: 1) сначала в теплообменнике для подогрева воздуха, а затем в паровом котле; 2) сначала в паровом котле, а потом уже в теплообменнике.

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

Если теплообменник расположен после парового котла, то удельная поверхность (на 1 т аммиака, окисляемого в сутки) парового котла составит 6 м² и теплообменника — 12 м². В этом случае температура нитрозных газов, входящих в паровой котел, будет равна 700—750°, а выходящих 400—450°.

Для полного использования тепла реакции испытаны контактные аппараты в сочетании с пароперегревателями (пар при 400°), паровым котлом и экономайзером, показавшие хорошие результаты.

ОКИСЛЕНИЕ ОКИСИ АЗОТА

16. Образование высших окислов азота

Нитрозные газы, полученные контактным окислением аммиака, содержат в основном окись азота, из которой при дальнейшем окислении получают высшие окислы азота. Образование их протекает по следующим уравнениям:

2NO + O₂ = 2NO₂,
NO + NO₂ = N₂O₃,
2NO₂ = N₂O₄.

С понижением температуры равновесие всех этих реакций смещается вправо. При низких температурах и времени, достаточном для установления равновесия, и при наличии избытка кислорода можно ожидать перехода всех окислов азота в четырехокись азота N₂O₄. Об условиях перехода одних окислов азота в другие и из газообразной фазы в жидкую и твердую фазы можно судить по приведенной на рис. 10 диаграмме состояния

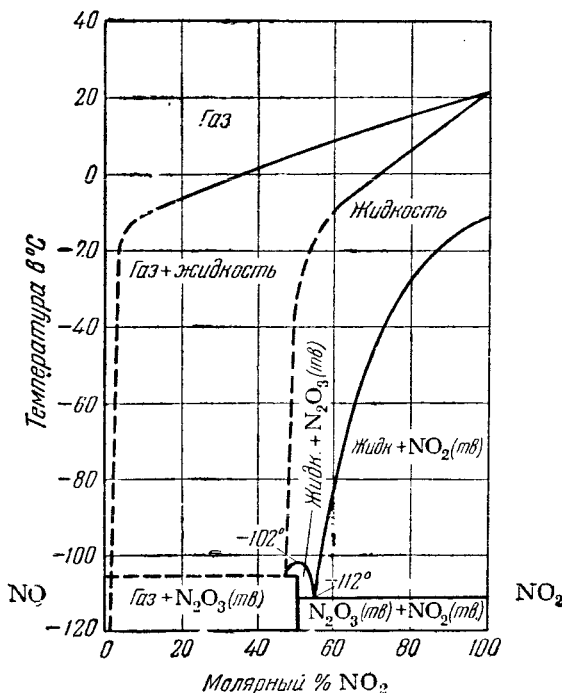


Рис. 10. Диаграмма состояния системы NO — NO₂ при 1 атм.

системы NO—NO₂ при атмосферном давлении. При недостатке кислорода или при неустановившемся равновесии в нитрозных газах могут присутствовать одновременно все указанные окислы азота, т. е. NO, N₂O₃, NO₂ и N₂O₄.

Пятиокись азота N_2O_5 из указанных окислов при обычных условиях не образуется. Низший окисел азота — закись N_2O кислородом воздуха дальше не окисляется.

17. Свойства оксида азота

Оксид азота представляет собой бесцветный газ, сжижающийся под атмосферным давлением при $-151,4^\circ$ в бесцветную жидкость. Критическая температура оксида азота $-92,9^\circ$, критическое давление 64,6 *атм*. Температура кристаллизации оксида азота $-163,7^\circ$. Давление пара над жидкой оксидом азота можно вычислить по уравнению

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

где p — давление пара в мм рт. ст.;

T — абсолютная температура.

Молярный объем газообразной оксид азота 23,393 л. Растворимость оксид азота в воде мала. Коэффициенты поглощения β (объем газа, поглощенного одним объемом воды, приведенный к 0°) при атмосферном давлении имеют следующие значения:

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

С разбавленными растворами щелочей оксид азота не реагирует, а с концентрированными в течение длительного времени (32 дня) половина ее превращается в азотистокислую соль, а половина в закись азота:



При высоких температурах (315°) оксид азота восстанавливает азотнокислые соли в азотистокислые с выделением двуокиси азота. Растворимость оксид азота в водных растворах азотной кислоты во много раз больше, чем в воде. По данным А. В. Сапожникова *, при 25° коэффициенты растворимости (поглощения) оксид азота β в азотной кислоте имеют следующие значения:

Содержание HNO_3 в % . . . (вода)	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

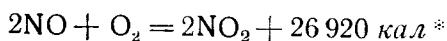
При растворении происходит восстановление азотной кислоты в азотистую. Меньше всего оксид азота растворяется в 68%-ном растворе серной кислоты, коэффициент растворимости (поглощения) в которой составляет 0,03.

* ЖРФХО 32, 748 (1900).

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

18. Равновесие и скорость реакции окисления окиси азота

Скорость реакции



и равновесные концентрации ее компонентов изучались по изменению давления, происходящему при протекании реакции.

Зависимость константы равновесия от температуры выражается следующим уравнением:

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

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

Таблица 18

Константы равновесия реакции окисления NO

Температура в °С	Константа равновесия K		Температура в °С	Константа равновесия K	
	найдено	вычислено		найдено	вычислено
225,9	0,0000608	0,0000614	398,4	0,0762	0,0773
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, через общее давление в зависимости от начальной концентрации газа.

Введем обозначения:

$2a$ — начальная концентрация NO в долях моля;

b — начальная концентрация O₂ в долях моля;

x — степень окисления NO в долях единицы;

P — общее давление газа в атм.

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

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

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

Подставляя значения парциальных давлений в уравнение равновесия, получим:

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

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

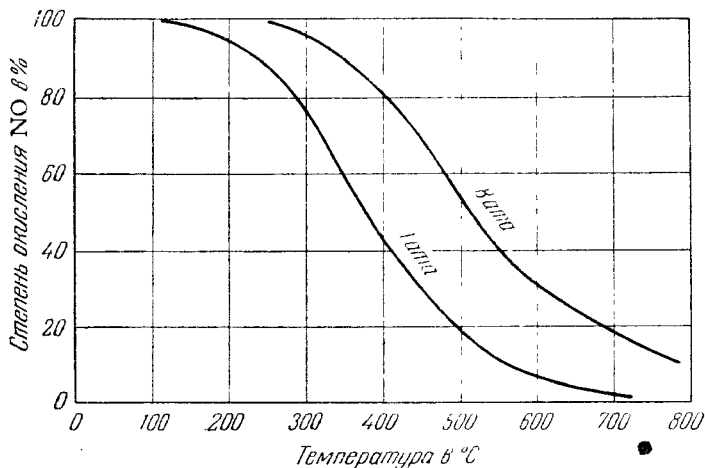


Рис. 11. Равновесная степень окисления окиси азота в зависимости от температуры и давления.

Начальная концентрация 9,92% NO; 5,68% O₂.

Определим степень окисления окиси азота при 200° для следующего состава газа: 9,92% объемн. NO, 5,68% объемн. O₂, 84,4% объемн. N₂ + H₂O.

Тогда

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

$$K = -\frac{5,749}{473} + 1,75 \lg 473 - 0,0005 \cdot 473 + 2,839,$$

откуда

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

Подставляя значения K и парциальные давления в уравнение (2), получим

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

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

Степень окисления окиси азота в газе такого состава представлена на рис. 11.

Из диаграммы следует, что понижение температуры и повышение давления газа смещают реакцию вправо. При температуре ниже 200° реакция окисления окиси азота при давлении 1 *ата* протекает почти на 100%, так что в этих условиях ее можно рассматривать как протекающую необратимо в сторону образования двуокиси азота. При температурах выше 700° происходит почти полная диссоциация двуокиси азота на окись азота и кислород.

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

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

где k_1 и k_2 — константы скорости прямой и обратной реакций;

C_{NO} , C_{O_2} , C_{NO_2} — концентрации в данный момент.

Так как константа равновесия реакции равна отношению константы скорости прямой реакции к константе скорости обратной реакции, то, рассматривая диссоциацию двуокиси азота, будем иметь:

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

$$k_2 = k_1 K.$$

Заменяя k_2 в уравнении (3) равным значением $k_1 K$, получим:

$$\frac{dC_{\text{NO}_2}}{d\tau} = k_1 (C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2} - K \cdot C_{\text{NO}_2}^2).$$

Следовательно, для определения скорости окисления окиси азота необходимо знать значение константы скорости прямой реакции и значение константы равновесия реакции диссоциации двуокиси азота. Последняя величина является обратной той, которая получается по уравнению (1).

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

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

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

Обозначим через:

x — уменьшение концентрации кислорода за время τ ;

$2a$ — начальную концентрацию окиси азота;

b — начальную концентрацию кислорода.

Получим:

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

и

$$\frac{dC_{\text{NO}_2}}{d\tau} = k_1 \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2} = \frac{dx}{d\tau} = 2k_1 [a - x]^2 [b - x].$$

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

$$\frac{dx}{d\tau} = k_c [a - x]^2 [b - x].$$

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

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

Значения констант скорости реакции окисления окиси азота [$k_c = 2k_1$] для концентраций, выраженных в *моль/л*, и времени в минутах представлены в табл. 19.

Таблица 19

Константы скорости окисления NO

Концентрации в *моль/л*, время — в минутах

Температура в °C	Константы скорости $k_c \cdot 10^{-6}$	$\frac{k_{t+10}}{k_t}$	Температура в °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			

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

В табл. 20 приведены значения констант скорости диссоциации двуокиси азота, экспериментально определенные и вычисленные из значений константы скорости прямой реакции и константы равновесия.

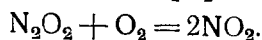
Как видно из табл. 19 и 20, скорость диссоциации двуокиси азота с повышением температуры сильно увеличивается, а скорость окисления окиси азота сильно уменьшается.

Таблица 20

Константы скорости диссоциации
 NO_2

Температура в °C	k_2 рассчитанное	k_3 опытное	$\frac{k_t + 10}{k_t}$
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 окиси азота определяется тем, что реакция складывается из двух бимолекулярных реакций (ступеней):



Первая реакция протекает быстро, и с повышением температуры скорость ее увеличивается.

Количество образовавшегося продукта N_2O_2 определяется равновесием:

$$K = \frac{C_{\text{N}_2\text{O}_2}}{C_{\text{NO}}^2}.$$

С повышением температуры равновесие смещается влево, в сторону распада N_2O_2 .

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

Скорость суммарной реакции согласуется с уравнением:

$$\frac{dC_{\text{NO}_2}}{dt} = k \cdot C_{\text{N}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{O}_2} = kK \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2} = k_0 \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}.$$

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 количеством молей их в 1 л газа, но и в объемных процентах и, что особенно удобно, в парциальных давлениях, выраженных в атмосферах. Время протекания реакции удобнее выражать в секундах.

Тогда:

$$k_{0/p} = \frac{k_c}{60} \left(\frac{P}{100 RT} \right)^2,$$

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

где k_{0_0} — константа скорости, соответствующая концентрациям, выраженным в % объемн., и времени в сек.;

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

k_p — константа скорости, соответствующая концентрациям, выраженным в парциальных давлениях в *атм*, и времени в сек.;

P — общее давление газа;

R — газовая постоянная, выраженная в литроатмосферах и равная 0,0821;

T — абсолютная температура.

Значения констант приведены в табл. 21.

Таблица 21

Константы скорости окисления NO кислородом при различных температурах

Время в секундах

Температура в °C	k_c	k_p	k_{0_0} при 1 <i>атм</i>
0	$3,48 \cdot 10^4$	69,3	0,00693
30	$2,65 \cdot 10^4$	42,8	0,00428
60	$2,18 \cdot 10^4$	29,2	0,00292
100	$1,80 \cdot 10^4$	19,5	0,00195
140	$1,55 \cdot 10^4$	13,5	0,00135
200	$1,31 \cdot 10^4$	8,71	0,000871
240	$1,21 \cdot 10^4$	6,83	0,000683
300	$1,12 \cdot 10^4$	5,13	0,000513
340	$1,10 \cdot 10^4$	4,34	0,000434
390	$1,08 \cdot 10^4$	3,66	0,000366

На рис. 12 приведена зависимость k_p от температуры.

Константы скорости окисления окиси азота с повышением давления уменьшаются. При 20° константы скорости имеют следующие значения:

Давление в <i>атм</i>	1	2	3	4	5	6
k_p	55,3	51,0	45,9	41,4	36,6	31,1

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

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

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

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

Обозначим через:

$2a$ — начальную концентрацию окиси азота в долях единицы;

b — начальную концентрацию кислорода в долях единицы;

P — общее давление в атмосферах;

α — степень окисления окиси азота.

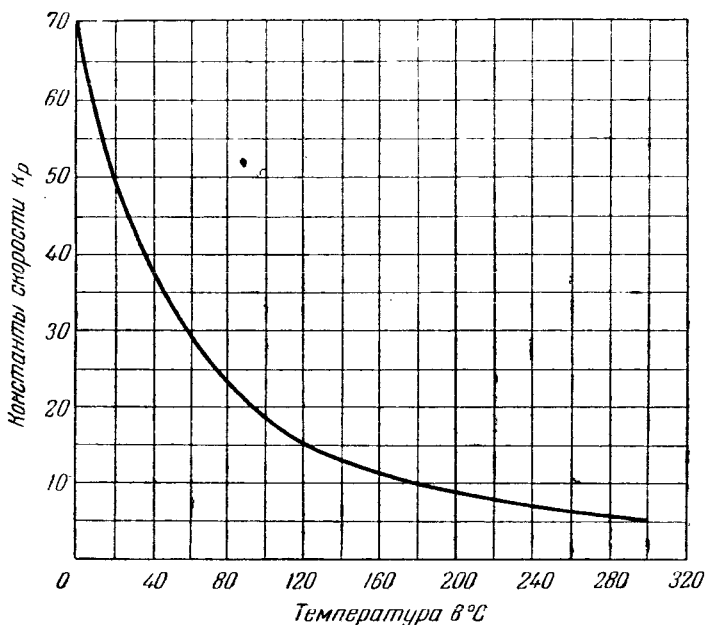


Рис. 12. Константы скорости реакции окисления окиси азота из уравнения $\frac{dx}{d\tau} = k_p \cdot p_{\text{NO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}$.

Концентрации газов выражены в долях единицы при давлении 1 ата, время — в секундах.

Получим:

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

После подстановки этих значений в уравнение (6) получим:

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

Приняв значения $2k_1 = k_p$, приведенные в табл. 21 и на рис. 12, получим после интегрирования:

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

Из уравнения (6) видно, что скорость реакции пропорциональна кубу давления, а именно: парциальному давлению окиси азота во второй степени и парциальному давлению кислорода в первой степени. Время, необходимое для окисления окиси азота, обратно пропорционально квадрату давления [уравнение (7)]. Но так как реакционный объем, необходимый для окисления окиси азота, уменьшается обратно пропорционально увеличению давления (по закону Бойля-Мариотта), то он будет обратно пропорционален кубу давления. Необходимо отметить, что скорость окисления окиси азота будет увеличиваться с понижением температуры в соответствии с ростом константы скорости k_p (табл. 21), но не k_c (табл. 19).

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

$$ka^2\tau = \frac{a}{(\gamma-1)(1-a)} + \frac{1}{(\gamma-1)^2} \ln \frac{\gamma(1-a)}{\gamma-a}. \quad (8)$$

Исходя из этого уравнения, В. А. Каржавин составил номограмму для определения скорости окисления окиси азота (рис. 13). На номограмме по оси абсцисс отложено значение $ka^2\tau$, а по оси ординат a . Величина $ka^2\tau$ зависит от отношения $\frac{b}{a} = \gamma$. Поэтому можно определить зависимость $ka^2\tau$ от a .

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

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

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

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

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

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

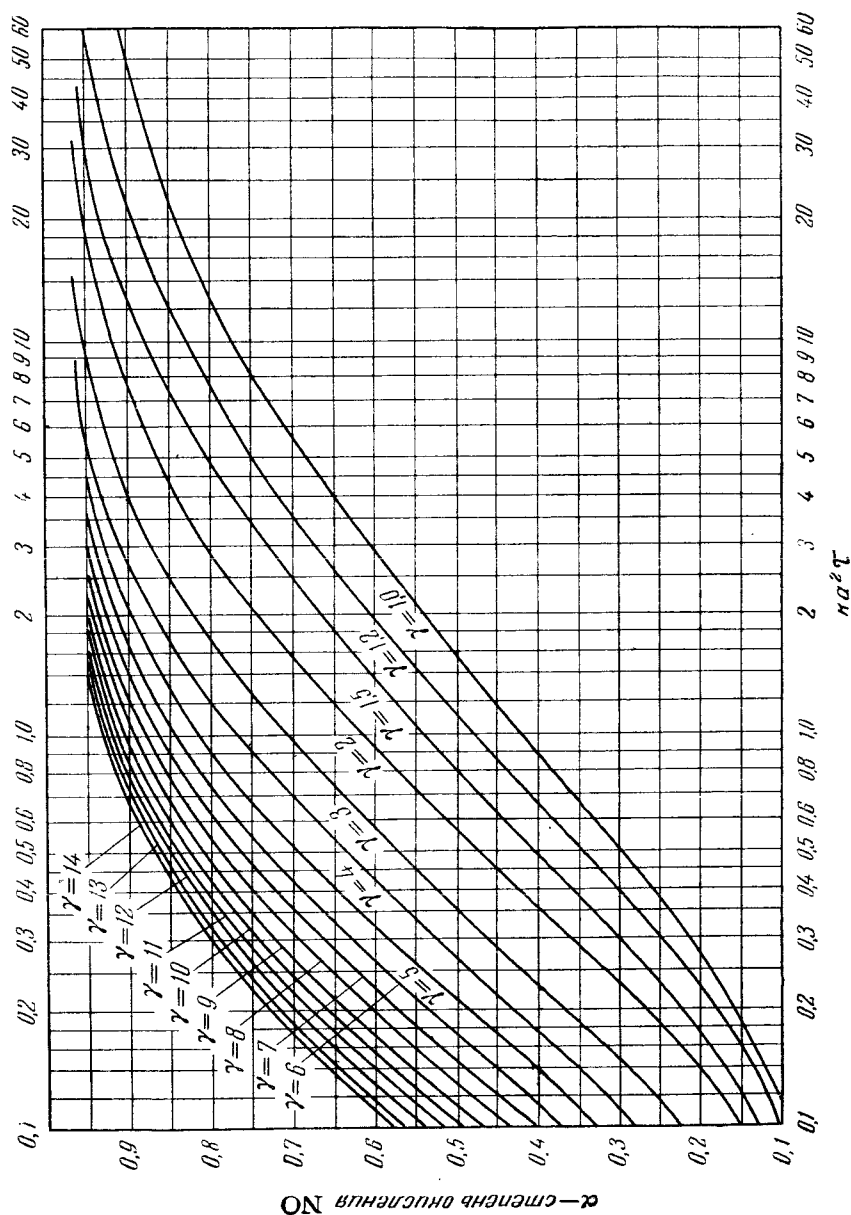


Рис. 13. Номограмма для определения времени окисления окиси азота.

Таблица 22

Формулы для расчета скоростей окисления NO в NO₂ кислородом

Формула	Примечания
$k_c \cdot \tau = \frac{1}{(b-a)^2} \left[\frac{(b-a)x}{(a-x)a} + \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a} \right]$	
$k_c \cdot \tau = \frac{1}{(b-a)^2} \left[\frac{(b-a)\alpha}{(1-\alpha)a} + \ln \frac{1-\alpha}{1-\frac{a\alpha}{b}} \right]$	
$k_p \cdot \tau \cdot p^2 = \frac{1}{(b-a)^2} \left[\frac{(b-a)\alpha}{(1-\alpha)a} + \ln \frac{1-\alpha}{1-\frac{a\alpha}{b}} \right]$	
$k_p \cdot \tau \cdot p^2 = \frac{1}{(a-b)^2} \left[\ln \frac{1-\frac{b\alpha}{a}}{1-\alpha} - \frac{(a-b)\alpha}{\left(\frac{a}{b}-\alpha\right)a} \right]$	При недостатке кислорода. Здесь α — степень использования кислорода, равная $\alpha = x \cdot \frac{a}{b}$
$k_c \cdot a^2 \cdot \tau = \frac{\alpha}{(\gamma-1)(1-\alpha)} + \frac{1}{(\gamma-1)^2} \ln \frac{\gamma(1-\alpha)}{(\gamma-\alpha)}$	
$k \cdot \tau = \frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2}$	При эквивалентном отношении NO:O ₂ , когда $a = b$
$2k \cdot \tau = \frac{1}{(1-\alpha)^2 a^2} - \frac{1}{a^2}$	При эквивалентном отношении NO:O ₂ , когда $a = b$
$k \cdot \tau = \frac{\alpha}{ab(1-\alpha)}$	При отношении $\frac{b}{2a} > 10$, т. е. при большом избытке кислорода
$k_0 \cdot \tau = \frac{\alpha}{a(1-\alpha)}$	При большом избытке кислорода и при низкой температуре

Единицы измерения членов уравнений

k	$2a$	b	τ	α
$k_{0/0}$	‰ объемн.	‰ объемн.	сек.	доли единицы
k_c	моль/л	моль/л	"	" "
k_p	доли единицы	доли единицы	"	" "

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

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

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

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

Подставляя эти данные в уравнения (4), (5), (8), получим то же время окисления окиси азота τ , равное 0,11 сек. Наконец, если концентрации компонентов газа выразить в долях единицы при общем давлении 1 атм, то получим следующие данные, необходимые для расчета:

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

$$2a = 0,0992; a = 0,0496; b = 0,0568; \alpha = 0,4.$$

Подставляя эти данные в уравнение (7), найдем время окисления окиси азота:

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

$$\tau = 0,11 \text{ сек.}$$

Уравнением (7) можно пользоваться и при применении $k_{0/0}$, но поскольку общее давление P уже входит в интегральное уравнение, концентрации компонентов газа и $k_{0/0}$ нужно рассчитывать при атмосферном давлении:

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

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

$$\tau = 0,11 \text{ сек.}$$

При пользовании номограммой (рис. 13) по $\gamma = \frac{b}{a} = 1,145$ и $\alpha = 0,4$ находим значение $ka^2 P^2 = 0,745$.

Отсюда

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

или, выражая концентрацию газов в процентах и соответственно этому беря значение K_{10} , 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 оксида азота при постоянном давлении уменьшение объема газа вследствие образования четырехоксида и трехоксида азота не учитывается. Поэтому при малой концентрации газа скорость реакции будет вычислена с небольшой ошибкой, а при высокой концентрации ошибка значительно возрастет. Для уменьшения погрешности необходимо скорость реакции рассчитывать по стадиям, определяя после каждой стадии состав газа и, следовательно, изменение его объема.

При небольшой концентрации оксида азота и большом избытке кислорода, когда концентрацию последнего можно принять за постоянную величину, уравнение скорости окисления оксида азота примет следующий вид:

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

или, вводя степень окисления оксида азота $\alpha = \frac{x}{a}$, получим:

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

При эквивалентном соотношении оксида азота и кислорода в газе, равном двум, $a = b$. Тогда скорость реакции определится уравнением:

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

или, вводя степень окисления оксида азота $\alpha = \frac{x}{a}$, получим:

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

В табл. 23 приводятся значения констант скорости окисления оксида азота при малой концентрации и при низких температурах, вычисленные по следующему уравнению:

$$k_{10}\tau = \frac{\alpha}{a(1 - \alpha)},$$

где k — константа скорости, в которую входит постоянная концентрация кислорода b , равная 21;
 τ — время окисления в сек.;
 α — степень окисления окиси азота;
 a — начальная концентрация окиси азота в %.

Таблица 23

Константы скорости окисления NO при низких температурах

Температура в °C	$k_{0/0}$	Температура в °C	$k_{0/0}$
+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

Вследствие ненадежности методики измерений приведенные в табл. 23 значения констант скорости могут служить только для приблизительного определения скорости реакции при низких температурах.

Влияние температуры, концентрации газов и давления на скорость окисления азота видно из данных, приведенных в табл. 24.

Таблица 24

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

Концентрация газов	Давление в ата	Температура в °C	Степень окисления в %				
			25	50	75	90	98
9,92% NO; 5,68% O ₂	{	1 30	3,15	12,4	53,2	248	2830
		1 90	6,43	25,3	108	508	5760
		1 200	15,5	61,2	262	1230	11450
	{	8 30	0,049	0,194	0,83	3,88	36,4
		8 90	0,101	0,394	1,85	7,86	74,4
		8 200	0,242	0,956	4,10	19,20	179,0
0,82% NO; 1,2% O ₂	{	1 30	172	532	1730	5750	33 900
		1 90	352	1084	3500	11740	69 200
		1 200	848	2610	8470	28300	167 000
	{	8 30	2,7	8,3	27	89,8	530
		8 90	5,5	16,9	54,8	183,0	1080
		8 200	13,2	40,8	132,0	442,0	2610

Как видно из табл. 24, достигнуть полного окисления окиси азота очень трудно и для ускорения этой медленно протекающей реакции необходимо применять пониженные температуры, высокие давления и по возможности высокие концентрации окиси азота и кислорода в газе.

Ускорение реакции может быть достигнуто также применением катализаторов. Для выявления каталитической способности стенок аппаратуры сосуд, в котором производилось изучение скорости окисления окиси азота, наполняли стеклянной ватой, чем увеличивали поверхность в сотни раз. В результате оказалось, что скорость реакции окисления значительно увеличивалась. Если же покрыть стенки сосуда парафином, то скорость реакции заметно замедляется. Это указывает на возможность и гетерогенного окисления окиси азота.

В качестве катализаторов исследованы: стекло, пемза, асбест, кокс, марганец, кобальт, никель и др. Только кокосовый уголь ускорял реакцию примерно в 1000 раз. Так, константа скорости, вычисленная для концентрации, выраженной в молях в литре газа и времени в минутах при 25°, составляла $0,6 \cdot 10^9$, в то время как в реакционной трубе без катализатора она была равна $0,66 \cdot 10^6$.

Если при гомогенной реакции присутствие небольших количеств паров воды увеличивает константу скорости примерно на 10%, то при гетерогенном окислении окиси азота в присутствии паров воды скорость реакции быстро падает 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

$$\frac{dC_{\text{NO}_2}}{d\tau} = k \frac{C_{\text{NO}}^{1,5} \cdot C_{\text{O}_2}}{C_{\text{NO}_2}^{0,5}}.$$

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 окисление окиси азота составляет 85,3%, а в гомогенной среде только 22,1%; в присутствии же 3% паров воды окисление окиси азота в первом случае снижается до 43%. При 100° в тех же условиях окисление составляет 45,7%, а в гомогенной среде 8,87%, но в присутствии паров воды окисление окиси

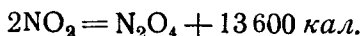
* ЖФХ 8, 306 (1936).

** ЖПХ 5, 734 (1938).

азота в первом случае снижается до 38,4%. Это и определяет главную трудность использования найденных катализаторов в процессе окисления окиси азота.

19. Образование и диссоциация четырехокси азота

При окислении окиси азота газ постепенно окрашивается в красно-бурый цвет, присущий двуокиси азота. Эта окраска по мере образования двуокиси азота усиливается, а затем при дальнейшем охлаждении газа снова ослабевает, что связано с процессом полимеризации двуокиси азота, происходящим при понижении температуры газа по уравнению



Охлажденная при атмосферном давлении до 21,5° четырехокись азота конденсируется в жидкость красновато-бурого цвета. При 10° жидкость принимает желтый цвет, а при -10,8° образуются бесцветные кристаллы. Поэтому надо полагать, что четырехокись азота представляет собой также бесцветный газ.

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° изучалось измерением давления, изменявшегося при диссоциации четырехокси азота.

Определенные при этом константы равновесия представлены следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} \lg K &= \lg \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \\ &= -\frac{2891}{T} + 1,75 \lg T + 0,0046 \cdot T - 8,92 \cdot 10^{-6} T^2 - 3,934 \quad (9) \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned} \lg K &= \\ &= -\frac{2692}{T} + 1,75 \lg T + 0,00484 \cdot T - 7,144 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 3,062. \quad (10) \end{aligned}$$

При низких давлениях газа последнее уравнение лучше согласуется с экспериментальными данными.

Опытные и вычисленные по уравнению (10) значения констант равновесия приведены в табл. 25.

Таблица 25

Константы равновесия реакции полимеризации NO_2

Температура в °С	Константа равновесия K		Температура в °С	Константа равновесия K	
	найдено	вычислено		найдено	вычислено
9,5	0,0404	0,0415	65,3	2,244	2,265
16,5	0,0731	0,0738	80,1	5,117	5,152
22	0,112	0,1155	91,1	9,268	9,247
32,9	0,259	0,2635	100,2	13,96	14,35
40,4	0,451	0,452	121,8	37,32	37,93
52,9	0,968	0,966	170,8	55,46	55,21

Установлено, что константы равновесия зависят не только от температуры, но в значительной мере и от содержания двуокиси и четырехокси азота в газе:

$$\text{при } 25^\circ \quad K = 0,1426 - 0,7588 C_{\text{N}_2\text{O}_4}, \quad (11)$$

$$\text{при } 35^\circ \quad K = 0,3183 - 1,591 C_{\text{N}_2\text{O}_4}, \quad (12)$$

$$\text{при } 45^\circ \quad K = 0,6706 - 3,382 C_{\text{N}_2\text{O}_4}. \quad (13)$$

Здесь $C_{\text{N}_2\text{O}_4}$ — содержание окислов азота, пересчитанное на N_2O_4 , в моль/л;

$$C_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4}{92,02 V}, \quad \text{или} \quad \frac{0,5 (p_{\text{NO}_2} + 2p_{\text{N}_2\text{O}_4})}{RT},$$

где $\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$ — вес окислов азота в г;

p_{NO_2} и $p_{\text{N}_2\text{O}_4}$ — соответствующие парциальные давления этих газов;

V — объем газа в л при условии полимеризации всех молекул двуокиси азота;

R — 0,0821;

T — абсолютная температура газа.

Зависимость константы равновесия реакции полимеризации двуокиси азота от начальной концентрации газа в пересчете на N_2O_4 приведена на рис. 14.

В качестве примера для расчета степени диссоциации четырехокси азота возьмем 1 моль четырехокси азота. Обозначая

давление смеси двуокиси и четырехокиси азота в состоянии равновесия через P и степень диссоциации через x , найдем количество газов и их парциальные давления:

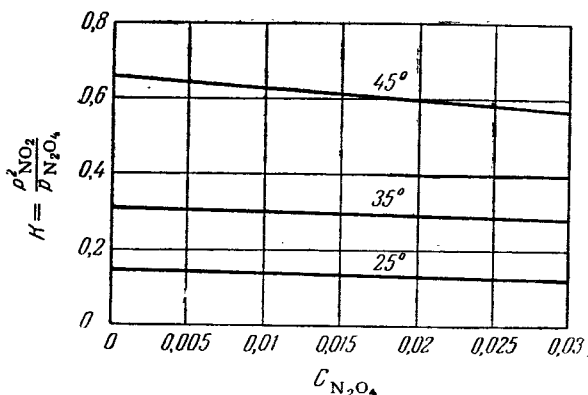


Рис. 14. Константы равновесия реакции полимеризации двуокиси азота в зависимости от концентрации окислов азота в моль/л.

$$\begin{aligned} \text{NO}_2 &= 2x \\ \text{N}_2\text{O}_4 &= 1 - x \\ \text{Всего } 1 + x \end{aligned}$$

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{2x}{1+x} P;$$

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1-x}{1+x} P,$$

откуда

$$K = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{4Px^2}{1-x^2}$$

и

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

Определим константу равновесия и степень диссоциации четырехокиси азота при 35° и давлении 1 ата:

$$C_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{0,5 \cdot 1}{0,0821 (273 + 35)} = 0,0198,$$

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

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

а степень полимеризации α двуокиси азота равна 0,742.

Равновесный состав газа будет следующий:

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{2 \cdot 0,258}{1 + 0,258} = 0,41 \text{ ата, или } 41,0\%;$$

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1 - 0,258}{1 + 0,258} = 0,59 \text{ ата, или } 59,0\%,$$

По уравнению (10) $K = 0,328$ и $x = 0,276$.

Степень диссоциации x чистой четырехокиси азота при атмосферном давлении приведена ниже:

Температура в °C	-20	-10	0	+10	30	70	100	150	200	290
в %	8	9	11	13	22,16	61,99	87,48	98,65	99,85	99,96

Степень полимеризации газа малой концентрации можно определить для 1 моля нитрозного газа следующим путем.

Обозначим через:

$2a$ — начальную концентрацию двуокиси азота в долях единицы;

α — степень полимеризации в долях единицы;

P — общее давление нитрозного газа в *ата*.

Найдем количества NO_2 и N_2O_4 в момент равновесия:

$\text{NO}_2 \dots \dots \dots 2a(1-\alpha)$

$\text{N}_2\text{O}_4 \dots \dots \dots a\alpha$

Остальной газ $\dots \dots \dots 1-\alpha$

Парциальные давления соответственно будут равны:

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

откуда

$$K = \frac{4a(1-\alpha)^2}{(1-\alpha\alpha)\alpha} P. \quad (14)$$

Расчет по этому уравнению дает ту же степень полимеризации

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

откуда

$$\alpha = 0,742; \quad x = 0,258.$$

Во всех этих уравнениях не учитывается 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 приведенного следует, что полимеризация двуокиси азота начинается тогда, когда температура снижается ниже 200° , т. е. тогда, когда по условиям равновесия вся окись азота переходит в двуокись азота. В том случае, когда равновесие реакции окисления окиси азота не достигнуто и требуется определить количество образующейся четырехокси азота, для расчета $2a$ берут фактическую концентрацию двуокиси азота и по уравнению (14) находят степень полимеризации и состав газа.

Что касается скорости диссоциации четырехокси азота или полимеризации двуокиси азота, то в отличие от скорости окисления окиси азота она очень велика. По некоторым данным, установление равновесия при 25° и атмосферном давлении достигается за 10^{-4} сек.

Рассматривая условия взаимного превращения двуокиси и четырехокси азота, необходимо отметить основные физико-химические свойства этих веществ.

Четырехокись азота является ангидридом азотной и азотистой кислот и со щелочами в жидкой фазе дает эквивалентное количество азотнокислой и азотистокислой соли. С жидким аммиаком при -80° четырехокись азота реагирует со взрывом.

Молярный объем ее составляет 22,37 л. Теплота образования газообразной двуокиси азота из элементов составляет -8125 кал; теплота образования газообразной четырехокиси азота из элементов равна -2650 кал, а жидкой $+5200$ кал.

Теплота испарения четырехокиси азота составляет 100 кал/г, теплота плавления 32,2 кал/г.

Плотность жидкой четырехокиси азота при -10° составляет $1,5124$ г/см³, а при температурах выше нуля может быть вычислена по уравнению

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

Плотность твердой четырехокиси азота при -79° составляет $1,896$ г/см³. Теплоемкость жидкой четырехокиси азота равна

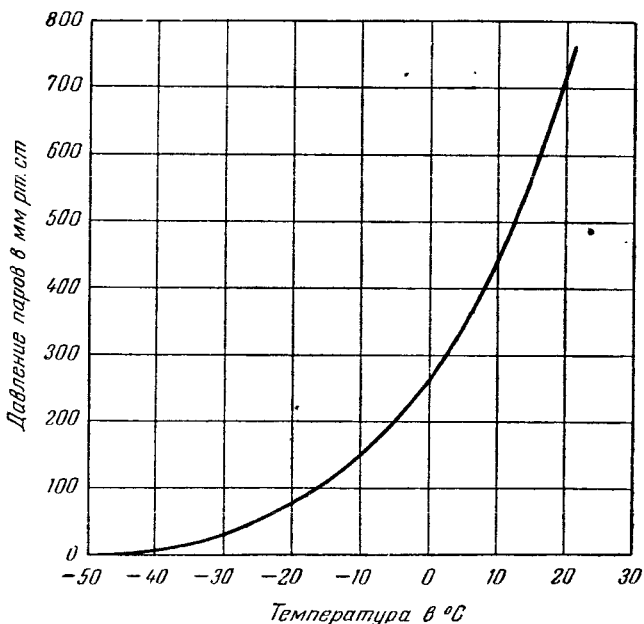


Рис. 15. Давление паров над жидкой четырехокисью азота.

0,477 кал/г град. Молярная теплоемкость газообразной четырехокиси азота при атмосферном давлении составляет 14,85 кал/моль град, а двуокиси азота 8,43 кал/моль град.

Коэффициент теплового расширения окислов азота при 135° (и выше) равен таковому для идеального газа, т. е. $0,00367$ см³/г град, а для более низких температур имеет следующие значения:

Температура в °С	Коэффициент расширения в см ³ /г град	Температура в °С	Коэффициент расширения в см ³ /г град
26	0,0088	80	0,0079
30	0,00935	90	0,00531
40	0,0122	100	0,00442
50	0,01205	110	0,00424
60	0,01138	120	0,00383
70	0,00946		

Критическая температура четырехокси азота 158,2°; критическое давление 99 атм.

Давление паров над жидкой четырехокисью азота:

Температура в °С	-20	-10	0	+10	17	21,5	39
Давление паров в мм рт. ст. .	85	151,6	257,3	436,5	613,5	760	1672

Зависимость давления паров от температуры в пределах от -20 до +20 выражается формулой:

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

и представлена в виде кривой на рис. 15.

Давление паров над жидкими техническими окислами азота, содержащими некоторое количество воды:

Температура в °С	Давление паров в мм рт. ст.
-20	70
-10	122
0	244
+10	396
+20	598

Насыщенные пары над жидкой четырехокисью азота состоят из находящихся в состоянии подвижного равновесия двуокиси и четырехокси азота. 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 растворяются друг в друге лишь ограниченно. Диаграмма растворимости системы $\text{N}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{O}$

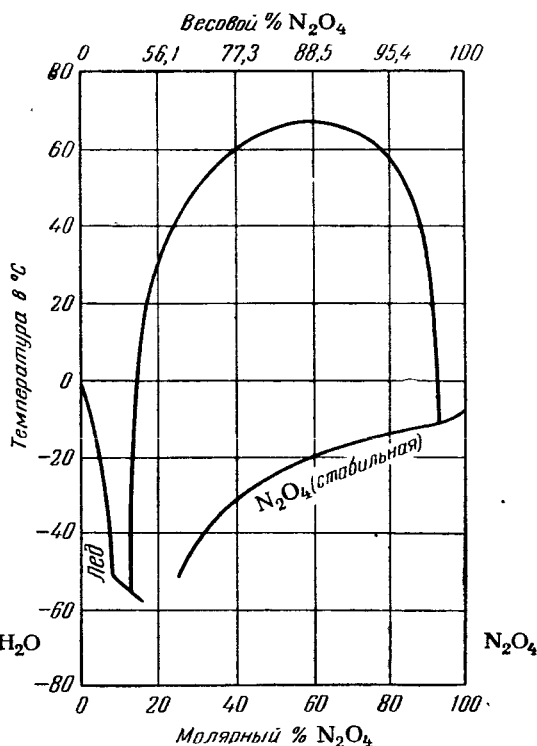


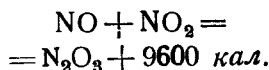
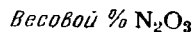
Рис. 16. Диаграмма растворимости системы $\text{N}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{O}$.

приведена на рис. 16. Из нее видно, что при 0° два жидких слоя содержат 47 и 98 % вес. N_2O_4 , а при 20° соответственно 52 и 98 % вес. N_2O_4 .

Критическая температура смешивания 67° ; она соответствует содержанию 89 % вес. N_2O_4 . Из однородных водных растворов кристаллизуются: лед при температурах до -50° и окислы с содержанием четырехокси азота до 33 %. Из слоя сжиженного газа кристаллизуется N_2O_4 в обычной стойкой форме и в неустойчивой форме, которая плавится на 11° ниже первой.

20. Образование трехокси азота

В смеси из окиси и двуокиси азота наряду с четырехокисью образуется и трехокись азота по уравнению



Образование трехокси азота установлено на основании измерения давления газовой смеси из окиси и двуокиси азота. Равновесие этой реакции смещается вправо с понижением температуры и с повышением давления.

Трехокись азота при $+3,5^\circ$ конденсируется в жидкость голубого цвета, которая, однако, быстро разлагается. Устойчивое состояние трехокси азота наблюдали при -27° , когда жидкость имела темносинюю окраску. Температура кристаллизации трехокси азота -103° . Давление пара над жидкой трехокисью азота:

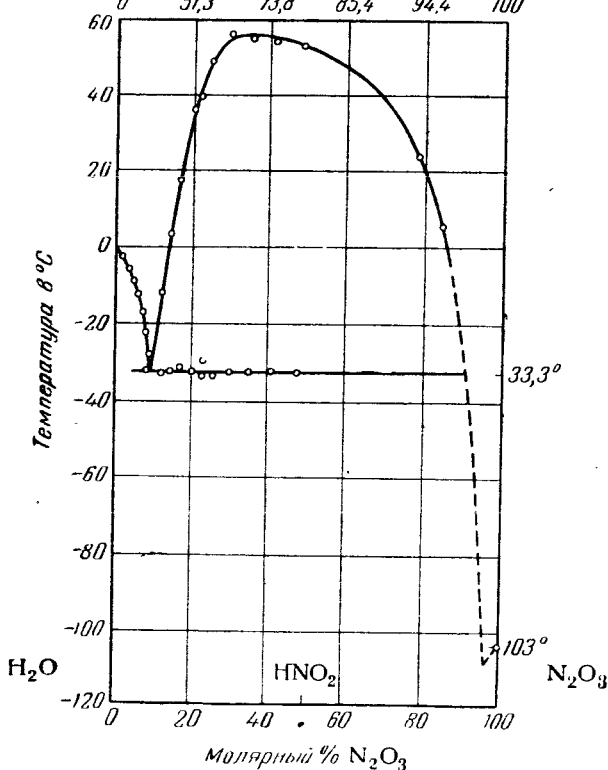


Рис. 17. Диаграмма растворимости системы $\text{N}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

Температура в $^\circ\text{C}$. . .	-70	-60	-50	-40	-30	-20	-10	0
Давление в мм рт. ст. .	171	176	182	200	227	264	310	455

Трехокись азота ограниченно смешивается с водой. Диаграмма растворимости системы $N_2O_3 - H_2O$ приведена на рис. 17. Из нее видно, что при 0° два жидких слоя содержат 42 и 97% вес. N_2O_3 . Критическая температура смешивания 55° ; она соответствует содержанию 65% вес. N_2O_3 .

Четверная точка, при которой одна газообразная и две жидкие фазы находятся в равновесии с чистым льдом, лежит при $-33,3^\circ$ и содержании 36% вес. N_2O_3 . Четверная точка, при которой трехокись азота находится в твердой фазе, лежит ниже -103° при содержании N_2O_3 выше 98% вес.

Содержание трехокиси азота в эквимолекулярной смеси окиси и двуокиси азота в зависимости от температуры газа и давления приведено в табл. 26.

Таблица 26

Содержание N_2O_3 в % вес. в эквимолекулярной смеси $NO + NO_2$ в зависимости от давления газа и температуры

Давление газа в ата	Температура в $^\circ C$				Давление газа в ата	Температура в $^\circ C$			
	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 трехокиси азота в равновесном состоянии с окисью и двуокисью азота, как видно из табл. 26, очень мало.

Зависимость константы равновесия этой реакции

$$K = \frac{P_{NO} \cdot P_{NO_2}}{P_{N_2O_3}}$$

от концентрации окислов азота можно выразить следующими уравнениями:

при 25°

$$K = 2,105 - 45,63 \cdot C_{N_2O_3} \quad (15)$$

при 35°

$$K = 3,673 - 78,11 \cdot C_{N_2O_3} \quad (16)$$

при 45°

$$K = 6,88 - 196,4 \cdot C_{N_2O_3} \quad (17)$$

$C_{N_2O_3}$ означает концентрацию окислов азота NO , NO_2 , N_2O_3 , пересчитанную на трехокись азота и выраженную в молях на

1 л газа. Исходя из парциального давления газов, она определяется по уравнению

$$C_{N_2O_3} = 0,5(p_{NO} + p_{NO_2} + 2p_{N_2O}) \frac{1}{RT},$$

где $R = 0,0821$;

T — абсолютная температура.

Зависимость константы равновесия от концентрации газа представлена на рис. 18.

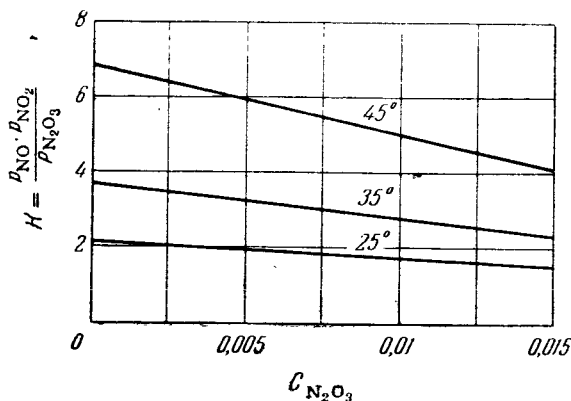
Константы равновесия, вычисленные из данных табл. 26, имеют меньшие значения, чем вычисленные по уравнениям (15),

(16), (17), и, следовательно, концентрация трехокси азота по первым данным будет несколько выше, чем по вторым.

Теплота реакции, вычисленная из значения K и температуры, взятых из табл. 26, равна 9600 кал, а вычисленная из значения K и температуры по уравнению (15) равна 10 160 кал.

Расчет равновесной концентрации трехокси азота здесь значительно осложняется, так

Рис. 18. Константы равновесия реакции образования трехокси азота в зависимости от температуры и концентрации окислов азота в моль/л.



как наряду с образованием трехокси азота из окиси и двуокиси происходит и образование четырехокси азота из двуокиси. Поэтому ниже приведен расчет равновесной концентрации при наличии эквимолекулярной смеси и двуокиси азота.

Возьмем 1 моль нитрозных газов, состоящий из $2a$ долей моля окиси и двуокиси азота. Доля моля каждого в отдельности равна a . Количество остального газа будет равно $1 - 2a$ долям моля.

Обозначим через:

P — общее давление газа в *ата*,

α — степень полимеризации двуокиси азота в долях единицы,

β — степень превращения окиси азота в трехокись азота.

В соответствии со значениями констант равновесия степень образования четырехокси азота при обычных условиях будет всегда больше степеней образования трехокси азота, и, следовательно, $\alpha > \beta$ ($\beta > \alpha$ может иметь место только в области высоких давлений газа).

Количества отдельных компонентов в смеси в состоянии равновесия согласно реакциям образования четырехокси и трехокси азота будут следующие:

N_2O_4	$0,5 \alpha x$	NO	$a - a\beta$
N_2O_3	$a\beta$	Остальной газ	$1 - 2a$
NO_2	$a - a\alpha - a\beta$	Всего	$1 - 0,5 a\alpha - a\beta$

Парциальные давления компонентов реакции в состоянии равновесия составят:

$$p_{N_2O_4} = \frac{0,5a\alpha \cdot P}{1 - 0,5a\alpha - a\beta}; \quad p_{N_2O_3} = \frac{a\beta \cdot P}{1 - 0,5a\alpha - a\beta};$$

$$p_{NO_2} = \frac{(a - a\alpha - a\beta) P}{1 - 0,5a\alpha - a\beta}; \quad p_{NO} = \frac{(a - a\beta) P}{1 - 0,5a\alpha - a\beta}.$$

Уравнения равновесия, выраженные через общее давление в зависимости от начальной концентрации газа, примут следующий вид:

$$K = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{a(1 - \alpha - \beta)^2 P}{(1 - 0,5a\alpha - a\beta) 0,5\alpha}, \quad (18)$$

$$K = \frac{p_{NO} \cdot p_{NO_2}}{p_{N_2O_3}} = \frac{a(1 - \beta)(1 - \alpha - \beta) P}{(1 - 0,5a\alpha - a\beta) \beta}. \quad (19)$$

Если при расчете степени полимеризации пренебрегать образованием трехокси азота, то $\beta = 0$.

Тогда уравнение (18) упрощается:

$$K = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{a(1 - \alpha)^2 P}{(1 - 0,5a\alpha) 0,5\alpha}. \quad (20)$$

Если в особых условиях при расчете образования трехокси азота пренебрегать наличием четырехокси азота, то $\alpha = 0$. Тогда уравнение (19) будет иметь следующий вид:

$$K = \frac{p_{NO} \cdot p_{NO_2}}{p_{N_2O_3}} = \frac{a(1 - \beta)^2 P}{(1 - a\beta) \beta}. \quad (21)$$

В общем виде для нахождения α и β необходимо решать уравнения (18) и (19) совместно.

Приведем пример.

Имеем состав газа 50% NO и 50% NO₂; $P = 1 \text{ атм}$, $t = 25^\circ$.

Тогда $2a = 1$ и $a = 0,5$.

Константа равновесия реакции полимеризации двуокси азота K_1 , вычисленная по уравнению (10), равна 0,145, а константа равновесия реакции образования трехокси азота K_2 , вычисленная из данных табл. 26, равна 1,4.

Решая совместно уравнения (18) и (19), получим значения для α и β :

$$0,145 = \frac{0,5(1-\alpha-\beta)^2}{(1-0,5\cdot 0,5\alpha-0,5\beta)0,5\alpha},$$

$$1,4 = \frac{0,5(1-\beta)(1-\alpha-\beta)}{(1-0,5\cdot 0,5\alpha-0,5\beta)\beta},$$

$$\alpha = 0,62 \text{ и } \beta = 0,11.$$

Объем сократится до

$$1 - 0,5 \cdot 0,5 \cdot 0,62 - 0,5 \cdot 0,11 = 0,79.$$

$$p_{N_2O_4} = \frac{0,5 \cdot 0,5 \cdot 0,62}{0,79} = 0,1961 \text{ ама};$$

$$p_{N_2O_3} = \frac{0,5 \cdot 0,11}{0,79} = 0,0696 \text{ ама};$$

$$p_{NO_2} = \frac{0,5 - 0,5 \cdot 0,62 - 0,5 \cdot 0,11}{0,79} = 0,171 \text{ ама};$$

$$p_{NO} = \frac{0,5 - 0,5 \cdot 0,11}{0,79} = 0,5632 \text{ ама}.$$

Равновесный состав газа следующий: 19,61% N_2O_4 , 6,97% N_2O_3 , 17,10% NO_2 , 56,32% NO .

Пользуясь константами равновесия, рассчитанными по уравнениям (11) и (15), найдем:

$$C_{N_2O_4} = \frac{0,5\alpha}{RT} = \frac{0,5 \cdot 0,5}{0,0821(273+25)} = 0,0102,$$

$$K_1 = 0,1426 - 0,7588 \cdot 0,0102 = 0,1349,$$

$$C_{N_2O_3} = \frac{0,5 \cdot 2\alpha}{RT} = \frac{0,5 \cdot 1}{0,0821(273+25)} = 0,0204,$$

$$K_2 = 2,105 - 45,33 \cdot 0,0204 = 1,174.$$

Подставляя эти значения в уравнения (18) и (19), найдем $\alpha = 0,62$ и $\beta = 0,12$.

Если определять α и β приближенно по уравнениям (20) и (21) для частного случая, то получим:

$$0,145 = \frac{0,5(1-\alpha)^2}{(1-0,5\cdot 0,5\alpha)0,5\alpha} \quad \text{и} \quad 1,4 = \frac{0,5(1-\beta)^2}{(1-0,5\beta)\beta},$$

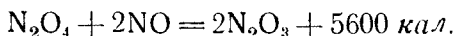
$$\alpha = 0,71 \quad \text{и} \quad \beta = 0,21.$$

Для того чтобы при таком составе газа получить превращение всех газов на 98% в трехокись азота, необходимы высокие давления:

$$K_2 = \frac{a(1-\beta)^2 P}{(1-a\beta)\beta} = \frac{0,5(1-0,98)^2 P}{(1-0,5 \cdot 0,98)0,98} = 1,172,$$

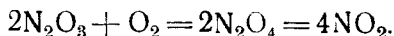
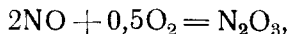
откуда P приближенно равно 3000 *атм*.

При поглощении щелочью окислов азота, содержащих NO и NO₂ в эквивалентном отношении, в основном образуется азотистокислая соль, несмотря на наличие в газе четырехокси азота. Это указывает на то, что при поглощении окислов азота щелочью должна иметь место реакция



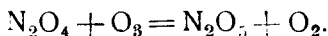
Таким образом, по мере накопления окиси азота наряду с образованием двуокиси и четырехокси азота происходит увеличение содержания трехокси азота. Максимальное количество ее образуется при окислении окиси азота на 50%. При дальнейшем окислении содержание трехокси азота снова уменьшается, а при полном окислении окиси азота содержание ее приближается к нулю. При длительном окислении и при низких температурах можно перевести все окислы азота в четырехокись азота.

Скорость, с которой достигается равновесная концентрация трехокси азота в смеси газов, состоящей из окиси и двуокиси азота, очень велика. При поглощении трехокси азота щелочами или серной кислотой из слабо окисленных нитрозных газов трехокись азота образуется из окиси и двуокиси азота настолько быстро, что многие допускают возможность поглощения последних газов наравне с трехокисью азота. Имеются указания, что равновесие реакции образования трехокси азота устанавливается за 0,1 сек. Это обстоятельство привело в свое время к неправильному заключению об образовании из окиси азота в первую очередь не двуокиси азота, а трехокси азота по схеме:



21. Пятиокись азота

Окислением окиси азота кислородом при обычных условиях пятиокись азота не образуется. Поэтому в образовании разбавленной азотной кислоты в существующих в настоящее время установках она никакой роли не играет. Пятиокись азота образуется только окислением газообразных или жидких окислов азота озоном по уравнению



Температура кипения пятиокси азота 47° , температура плавления ее лежит около 30° . При обыкновенной температуре пятиокись азота образует бесцветные игольчатые кристаллы.

Теплота образования пятиокси азота (газа) из элементов равна 1200 кал, теплота плавления — 76,5 кал/г, теплота испарения при 0° — 118 кал/г. Теплота растворения пятиокси азота в воде равна 16 800 кал/моль. Плотность кристаллической пятиокси азота составляет 1,63 г/см³. Окисью азота пятиокись легко восстанавливается до четырехокси или двуокси азота по уравнению



При повышенных температурах пятиокись азота разлагается. Распад пятиокси азота происходит по уравнению 1-го порядка.

Константы скорости распада, определенные для времени в минутах и начального давления в интервале от 32,6 до 696 мм рт. ст., имеют следующие значения:

Температура в $^\circ\text{C}$	25	35	45	55	65
k	0,00203	0,00808	0,0299	0,090	0,292

Разложение происходит с образованием четырехокси азота по суммарному уравнению



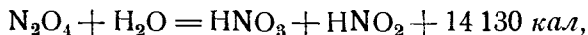
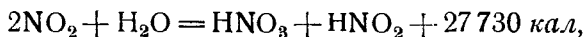
Пятиокись азота при взаимодействии с водой легко образует азотную кислоту высокой концентрации, поэтому в настоящее время ведутся работы по получению пятиокси азота и концентрированной азотной кислоты из нее. Непосредственное получение пятиокси азота из четырехокси азота и кислорода возможно при давлении выше 2000 ат.

ГЛАВА III

ПЕРЕРАБОТКА ОКИСЛОВ АЗОТА В РАЗБАВЛЕННУЮ АЗОТНУЮ КИСЛОТУ

22. Реакции, протекающие при поглощении окислов азота водой

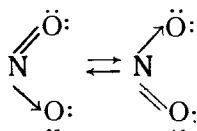
Переработку окислов азота, полученных окислением окиси азота, в разбавленную азотную кислоту в технике ведут посредством поглощения их из газовой фазы водой или водным раствором азотной кислоты. Для этой цели нитрозные газы охлаждают и направляют в поглотительные башни, где происходит окисление NO и поглощение полученных 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 реагировать с водой. При этом происходят следующие реакции:



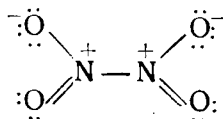
Двуокись и четырехокись азота образуют эквивалентные количества азотной и азотистой кислот. С практической точки зрения безразлично, реагирует ли с водой двуокись или четырехокись азота, так как скорость их перехода друг в друга очень велика, а количество образующихся азотистой и азотной кислот одно и то же.

Необходимо отметить, что коэффициент диффузии четырехокиси азота в 1,41 раза меньше, чем двуокиси, но количество поглощенного азота в 2 раза больше, так что в результате при поглощении четырехокиси азота будет поглощено азота в $2 : 1,41 = 1,42$ больше, чем при поглощении двуокиси азота.

При этом следует отметить, что в молекуле двуокиси азота один атом кислорода связан с атомом азота двойной связью, а другой одинарной и трехэлектронной связью. Эта молекула имеет две резонансные структуры:



Молекула четырехоксида азота имеет симметричную структуру:

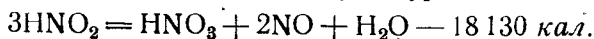


Молекула двуоксида азота находится в возбужденном состоянии, в то время как молекула четырехоксида азота является более устойчивой и поэтому менее активной, чем первая.

Большинство авторов, определяя те или иные коэффициенты, пересчитывают N_2O_4 на NO_2 . Такой условный пересчет практически вполне допустим, так как при заданной температуре соотношение между количеством NO_2 и N_2O_4 будет определенным.

Таким образом, процесс поглощения окислов азота водой связан с растворением в ней двуоксида, четырехоксида и трехоксида азота и с образованием азотной и азотистой кислот. В газовой фазе за счет взаимодействия паров воды с окислами азота также образуется азотная кислота, но в очень незначительном количестве.

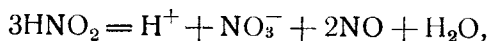
Азотистая кислота, образовавшаяся при поглощении окислов азота, как малоустойчивая, распадается. При этом она распадается не на воду и трехокись азота, как следовало ожидать, а на окись азота и азотную кислоту по уравнению



Азотистая кислота, по исследованиям А. В. Сапожникова, устойчива только в очень разбавленных растворах и при температурах ниже нуля. В производственных условиях количество образующейся азотистой кислоты очень мало.

Константы равновесия этой реакции, полученные измерением давления окиси азота над жидкой фазой и определением содержания азотной и азотистой кислот в жидкой фазе, приведены в табл. 27.

Если считать, что реакция протекает по уравнению



то константа равновесия определяется из следующего соотношения:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_3^-]f^2 \cdot p_{\text{NO}}^2}{[\text{HNO}_2]^3} = \frac{[\text{HNO}_3]^2 f^2 \cdot p_{\text{NO}}^2}{[\text{HNO}_2]^3},$$

где f — коэффициент активности азотной кислоты;
 $[\text{HNO}_2]$ и $[\text{HNO}_3]$ — концентрации кислот в жидкости в *моль/л*;
 p_{NO} — парциальное давление окиси азота в *атм*.

Принято, что концентрация воды постоянна, а азотистая кислота не диссоциирована.

Таблица 27

Константы равновесия реакции разложения HNO_2

Температура в °C	p_{NO} в ат.м	$[\text{HNO}_2]$	$[\text{HNO}_3]$	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	
35	0,552	0,0835	0,472	0,74	52,0	51,0
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	
45	0,647	0,0308	0,233	0,775	86,2	80,0
45	0,296	0,0310	0,240	0,775	82,8	
45	0,736	0,0375	0,113	0,825	77,5	
45	0,346	0,0235	0,117	0,825	74,1	

Расчет показывает, что в 5%-ной азотной кислоте (0,825 моль/л) при 25° и парциальном давлении окиси азота 0,01 ата равновесная концентрация азотистой кислоты составит:

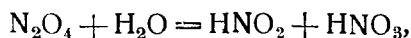
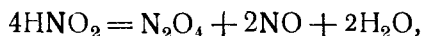
$$[\text{HNO}_2] = \sqrt[3]{\frac{0,825^2 \cdot 0,72^2 \cdot 0,01^2}{29,4}} = 0,01065 \text{ моль/л},$$

или 0,049% HNO_2 , т. е. около 1% по отношению к азотной кислоте.

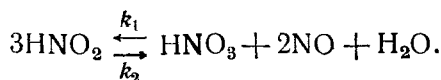
Повышение парциального давления окиси азота способствует увеличению содержания азотистой кислоты и замедляет реакцию разложения ее. Скорость разложения образовавшейся азотистой кислоты очень велика и определяется по уравнению

$$\pm \frac{d[\text{HNO}_2]}{d\tau} = \pm k_1 \frac{[\text{HNO}_2]^4}{p_{\text{NO}}^2} \pm k_1 [\text{HNO}_2] [\text{H}^+] [\text{NO}_3^-].$$

Механизм процесса определяется следующими уравнениями:



и суммарно



При исключении обратной реакции скорость распада азотистой кислоты пропорциональна четвертой степени количества недиссоциированной азотистой кислоты и обратно пропорциональна квадрату парциального давления окиси азота:

$$-\frac{d[\text{HNO}_2]}{d\tau} = k_1 \frac{[\text{HNO}_2]^4}{p_{\text{NO}}^2}, \quad \frac{dx}{d\tau} = k_1 \frac{(a-x)^4}{p_{\text{NO}}^2}, \quad (1)$$

или в интегральной форме:

$$\tau = \frac{p_{\text{NO}}^2}{3k_1} \left[\frac{1}{(a-x)^3} - \frac{1}{a^3} \right], \quad (2)$$

где τ — время в мин.;

p_{NO} — парциальное давление окиси азота в газе в *атм*;

a — начальная концентрация азотистой кислоты в *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

$$\lg k_1 = -\frac{6250}{T} + 22,65 + 0,078 j, \quad (3)$$

где j — ионная концентрация азотистой кислоты, изменявшаяся в опытах от 0,6 до 4.

Значения j приведены на рис. 19.

Если определить время распада азотистой кислоты, исходя из данных предыдущего примера, то при содержании в 1 л раствора 0,5 моля азотной кислоты и 0,5 моля азотистой кислоты (55 г/л) и 1% окиси азота в газовой фазе при 25° разложение азотистой кислоты на 95% наступит через 2,7 сек.

$$\lg k_1 = -\frac{6250}{298} + 22,65; \quad k_1 = 47,8.$$

Допуская при малой концентрации кислоты $j = 0$

$$\tau = \frac{0,01^2}{3 \cdot 47,8} \left[\frac{1}{(0,5 - 0,5 \cdot 0,95)^3} - \frac{1}{0,5^3} \right] = 0,045 \text{ мин.}, \text{ или } 2,7 \text{ сек.}$$

Повышение температуры приводит к быстрому увеличению скорости распада азотистой кислоты, в особенности при температуре выше 40°. В нашем случае, когда необходимо стремиться к низким температурам для лучшего поглощения окислов азота, главную роль в ускорении распада азотистой кислоты играют

интенсивное перемешивание и разбрызгивание кислоты в башнях, ускоряющие выделение окиси азота из жидкой фазы и окисление ее до двуокиси азота.

Получение азотной кислоты связано с протеканием следующих процессов:

1) диффузия окислов азота из газовой в жидкую фазу через пленки на границе газа и жидкости;

2) взаимодействие окислов азота с водой и образование азотной и азотистой кислот;

3) разложение азотистой кислоты и возвращение получающейся при этом окиси азота в газовую фазу.

Медленным процессом, определяющим скорость поглощения окислов азота, является диффузия их через газовую пленку. Этот процесс затрудняется тем, что при взаимодействии паров воды и двуокиси азота в газовой фазе образуется из кислоты туман, создающий добавочное сопротивление при поглощении окислов азота.

Суммарная реакция образования азотной кислоты представляется следующими уравнениями:

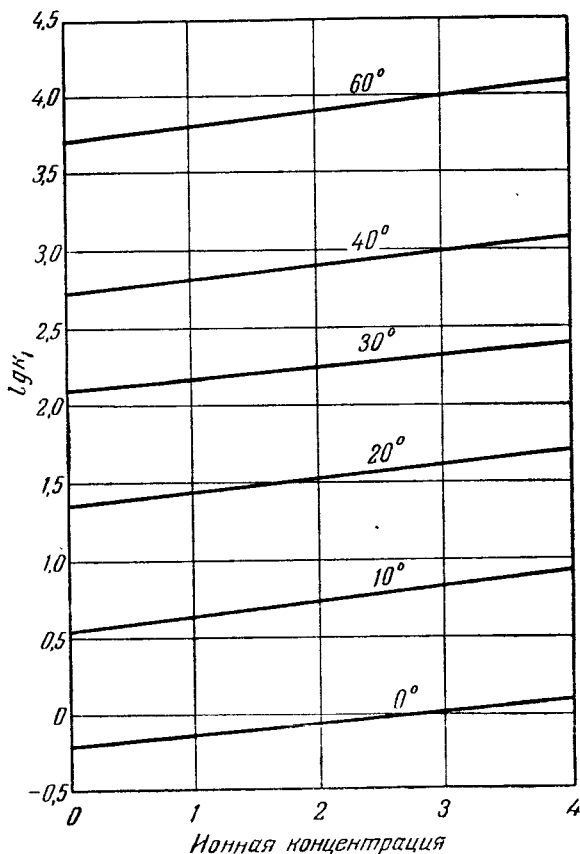
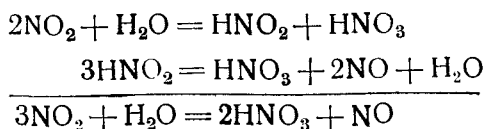
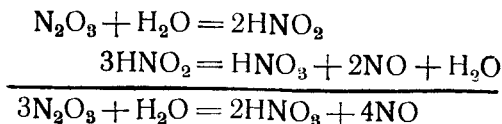


Рис. 19. Константы скорости разложения азотистой кислоты k_1 в зависимости от температуры и ионной концентрации кислоты j .

и

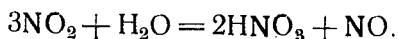


Только $\frac{2}{3}$ поглощенной двуокиси азота идет на образование азотной кислоты. Таким образом количество циклов, теоретически необходимых для поглощения двуокиси азота и окисления окиси азота при переводе их в кислоту на 98%, будет четыре:

$$\frac{2}{3} + \frac{2}{3} \cdot \left(\frac{1}{3}\right) + \frac{2}{3} \cdot \left(\frac{1}{3}\right)^2 + \frac{2}{3} \cdot \left(\frac{1}{3}\right)^3 = 0,985, \text{ или } 98,5\%.$$

При поглощении трехокиси азота на образование азотной кислоты идет $\frac{1}{3}$ поглощенной трехокиси азота, и для той же степени общего поглощения окислов азота потребуются десять циклов.

Считаясь с малым количеством трехокиси азота в газе, обычно все расчеты проводят по уравнению

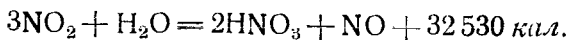


При образовании азотной кислоты по этому уравнению должно окислиться в 1,5 раза больше окиси азота, чем ее вводят в цикл:

$$1 + \frac{1}{3} + \left(\frac{1}{3}\right)^2 + \left(\frac{1}{3}\right)^3 + \left(\frac{1}{3}\right)^4 + \left(\frac{1}{3}\right)^5 \dots = 1,5 \text{ моля.}$$

23. 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 авторами.

Если рассматривать константу равновесия

$$K = \frac{p_{\text{NO}} \cdot p_{\text{HNO}_3}^2}{p_{\text{NO}_2}^3 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

как произведение двух частных констант: $K = K_1 \cdot K_2$,

где

$$K_1 = \frac{p_{\text{NO}}}{p_{\text{NO}_2}^3} \quad \text{и} \quad K_2 = \frac{p_{\text{HNO}_3}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}},$$

и если константа равновесия K зависит, как обычно, только от температуры, то частные константы равновесия зависят еще и

от содержания кислоты в растворе. Константа K_2 была определена по давлению паров над азотной кислотой, а константа K_1 — по парциальному давлению окиси и двуокиси азота над раствором азотной кислоты определенной концентрации.

Значения найденных констант равновесия приведены в табл. 28.

Таблица 28

Константы равновесия реакции взаимодействия NO_2 и HNO_3

Содержание HNO_3 в %	$\lg K_1$			$\lg K_2$			$\lg K$		
	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	-3,93	-3,11	-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

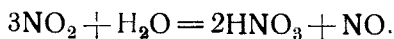
Для практических целей расчет равновесия реакции удобнее производить по частному уравнению

$$K_1 = \frac{p_{\text{NO}}}{p_{\text{NO}_2}^3}.$$

Значения K_1 для различной концентрации азотной кислоты приведены на рис. 20.

В табл. 29 приведены данные о превращении двуокиси азота в азотную кислоту, вычисленные при помощи константы K_1 .

Приведенная в табл. 29 степень превращения двуокиси азота в азотную кислоту y равна $2/3$ степени поглощения двуокиси азота, согласно реакции



Из приведенных данных видно, 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 задержи-

вает поглощение двуокси азота. Этим и объясняется, почему в заводских условиях поглощением окислов азота трудно получить азотную кислоту концентрации более 50%, а при работе под давлением 8 ата — более 60%.

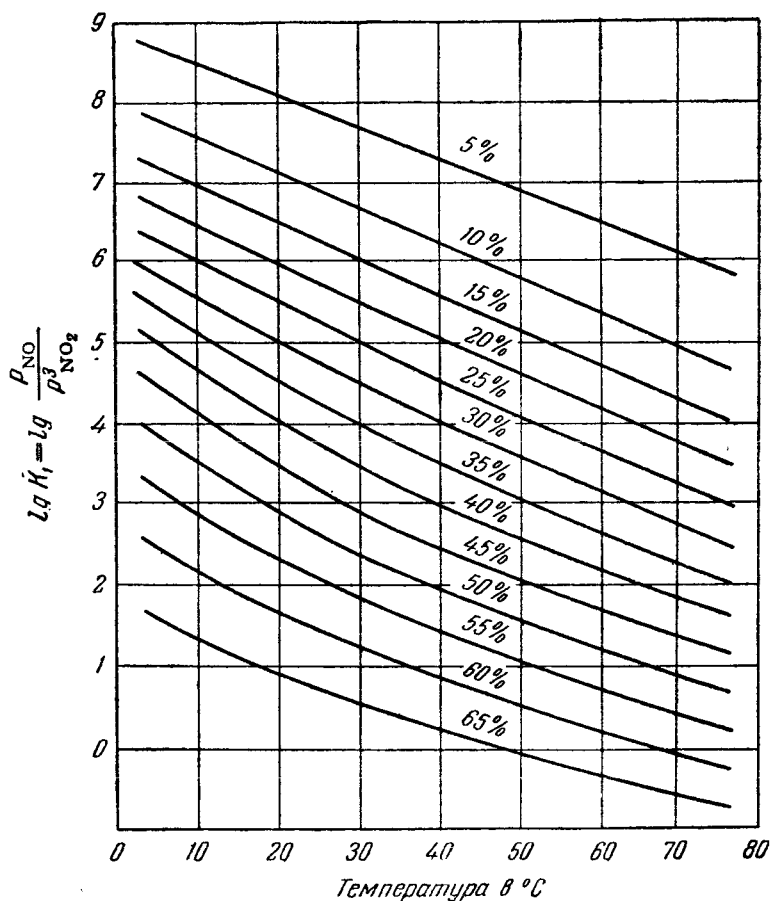


Рис. 20. Частные константы равновесия $\lg K_1 = \lg \frac{P_{\text{NO}}}{P_{\text{NO}_2}^3}$ в зависимости от температуры и концентрации кислоты.

Более поздними исследованиями установлено, что K_1 и K имеют большие значения, чем приведенные выше. Эти исследования проведены как для прямой, так и для обратной реакции (табл. 30).

Таблица 29

Степень превращения двуокиси азота в азотную кислоту в % (γ)
при атмосферном давлении

Содержание HNO_3 в %	Температура в $^{\circ}\text{C}$	$\lg K_1$	Содержание NO_2 в газе в %							
			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
	25	7,90	57,1	63,3	64,4	65,3	65,7	65,9	66,2	66,3
	50	6,90	48,8	60,0	61,0	63,7	64,8	65,2	65,6	66,0
	75	5,93	32,6	53,0	56,8	60,2	62,7	63,6	64,6	65,3
20	10	6,50	40,0	57,0	59,2	62,3	63,8	64,5	66,1	65,7
	25	5,75	26,3	51,3	55,0	59,4	62,1	63,1	64,2	65,0
	50	4,64	6,3	34,5	42,1	51,4	56,2	58,6	61,0	63,1
	75	3,55	0,71	13,1	21,7	35,0	44,4	49,0	54,0	58,7
30	10	5,62	24,4	48,4	53,3	57,6	60,8	62,1	63,5	64,6
	25	4,75	7,6	43,0	51,6	56,4	58,5	58,8	60,9	62,8
	50	3,55	0,7	13,1	21,2	34,6	44,2	48,8	53,6	58,3
	75	2,55	—	2,8	5,8	14,0	25,6	32,8	41,2	49,6
40	10	4,68	6,1	32,4	39,5	47,6	53,4	56,1	58,7	61,4
	25	3,73	1,0	16,3	23,0	35,4	43,5	48,0	52,6	57,6
	50	2,60	0,1	2,6	5,6	15,6	26,0	32,0	40,4	40,6
	75	1,65	—	0,3	0,8	3,4	9,0	14,4	23,4	36,2
50	10	3,55	0,6	9,7	14,3	26,0	35,0	39,4	44,2	50,0
	25	2,66	—	2,8	5,0	9,6	20,8	26,6	34,3	42,0
	50	1,60	—	0,3	0,7	2,6	7,0	11,6	19,6	31,1
	75	0,71	—	—	—	0,4	1,5	3,0	6,7	15,9
60	10	2,20	—	0,6	1,1	2,8	5,5	7,8	10,4	15,0
	25	1,42	—	—	0,2	1,0	2,6	4,1	6,8	12,2
	50	0,55	—	—	—	0,3	0,9	1,6	3,6	8,5
	75	0,25	—	—	—	—	—	0,3	0,8	1,6

Таблица 30

Значения констант равновесия K_1 и K

Температура в $^{\circ}\text{C}$	Содержание HNO_3 в %	$\lg K_1$	K	Температура в $^{\circ}\text{C}$	Содержание HNO_3 в %	$\lg K_1$	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

Е. В. Перов и Н. С. Торочешников * определили частную константу равновесия K_1 при температурах от $+15^{\circ}$ до -20° . Данные этих авторов приведены в табл. 31.

* ЖХП, 4, 4 (1945).

Таблица 31

Значения констант равновесия
по данным Е. В. Перова и Н. С. Торочешникова

Содержание HNO_3 в %	$\lg K_1$				
	15°	10°	0°	-10°	-15°
35,2	4,905	5,187	5,736	6,406	6,602
40,1	4,250	4,401	5,149	5,450	6,159
45,5	3,695	4,046	4,65	5,301	5,603
50,1	3,258	3,499	4,10	4,751	5,013
55,0	2,650	2,708	3,459	4,159	4,351
59,5	2,152	2,35	2,903	3,707	3,750

А. В. Тихонов изучал частные константы K_1 в более широком интервале концентраций кислоты. Для кислоты, содержащей менее 68% HNO_3 , значения констант равновесия, по его данным, определяются уравнением

$$\lg K_1 = 21,98 - 0,1047 [\% \text{HNO}_3] - 0,0464 T.$$

Здесь также частная константа равновесия зависит от температуры и концентрации кислоты. Для кислоты, содержащей более 68% HNO_3 , частная константа равновесия K_1 не зависит от концентрации кислоты и определяется уравнением

$$\lg K_1 = -0,0414 T + 13,38. \quad (4)$$

Это объясняется тем, что равновесные концентрации окиси азота над концентрированной кислотой малы и общее давление определяется почти исключительно давлением двуокиси азота.

На рис. 21 приведена номограмма, представляющая зависимость соотношения окиси и двуокиси азота от концентрации кислоты при 25°. Эта номограмма построена по данным табл. 29.

Например, нитрозный газ, содержавший 10% NO и окисленный на 80% (8% NO_2 и 2% NO , точка *B* на номограмме), поглощается 50%-ной азотной кислотой. После достижения равновесия газ будет содержать (точка *Г*) 5,85% NO_2 и 2,7% NO , что по номограмме соответствует окислению окиси азота на 68%.

Преобразование окислов азота в азотную кислоту составит:

$$\frac{10 - 5,85 - 2,7}{10} \cdot 100 = 14,5\%.$$

Если нитрозный газ будет слабо окисленный, например соответствующий точке *A*, то после установления равновесия газа

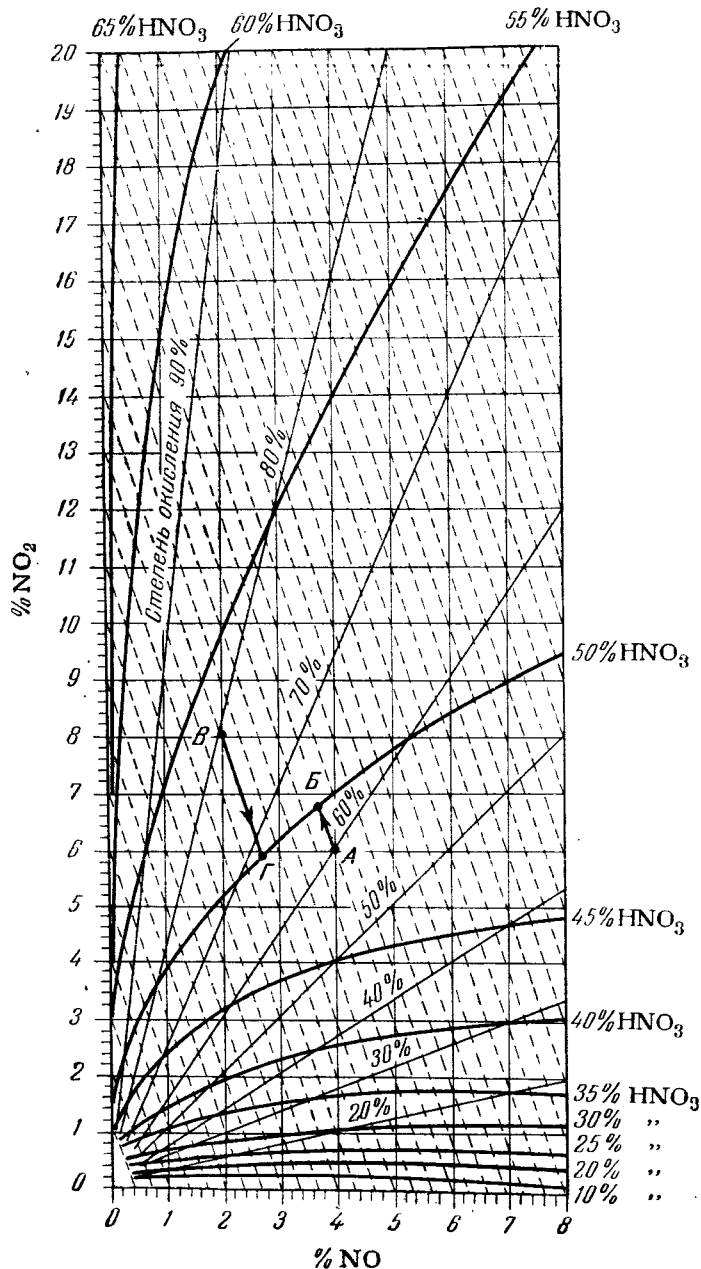
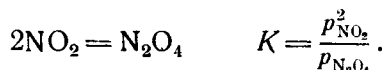
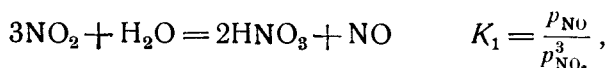


Рис. 21. Номограмма для определения соотношения окиси и двуокиси азота над азотной кислотой в условиях равновесия при 25° .

с 50%-ной кислотой (точка Б) степень окисления окиси азота повысится с 60 до 65% за счет разложения части азотной кислоты.

Ниже приведен метод вычисления равновесного состояния окислов азота над азотной кислотой, основанный на реакциях:



Введем обозначения для парциального давления начального газа и найдем парциальные давления (в атм) конечных газов:

	До поглощения	После поглощения
NO	a	$K_1 \cdot x^3$
NO ₂	b	x
N ₂ O ₄ ' . . .	c	$\frac{x^2}{K}$

Согласно реакции поглощения, количество образующейся окиси азота в три раза меньше количества поглощенной двуокиси.

Рассматривая N₂O₄ как 2NO₂, получим:

$$3(K_1 \cdot x^3 - a) = (b + 2c) - \left(x + \frac{2x^2}{K}\right),$$

или

$$3K_1 \cdot x^3 + \frac{2x^2}{K} + x = 3a + b + 2c. \quad (5)$$

Тогда степень поглощения окислов азота в %:

$$z = \frac{(b + 2c) - \left(x + \frac{2x^2}{K}\right)}{b + 2c} 100.$$

Степень превращения в азотную кислоту в %:

$$y = \frac{2}{3} z.$$

Определим в качестве примера 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

$$a = 0,02, \quad b = 0,047, \quad c = 0,016 \text{ атм.}$$

Пользуясь константами, приведенными в табл. 29, необходимо производить расчет K по тому уравнению, по которому производилось вычисление и K_1 , а именно:

$$\lg K = \lg \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = -\frac{2866}{T} + \lg T + 6,251.$$

При 25° $K = 0,128$ и $K_1 = 456$.

Тогда

$$3 \cdot 456 x^3 + \frac{2x^2}{0,128} + x = 3 \cdot 0,02 + 0,047 + 2 \cdot 0,016.$$

Из этого уравнения получим, что парциальное давление двуокиси азота в момент равновесия: $x = 0,0385$ атм.

Далее находим парциальное давление окислов азота 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 $\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4$:

$$z = \frac{(0,047 + 2 \cdot 0,016) - (0,0385 + 2 \cdot 0,0116)}{0,047 + 2 \cdot 0,016} 100 = 22\%.$$

Степень превращения двуокиси азота в кислоту:

$$y = \frac{2}{3} \cdot 22 = 14,6\%.$$

В практике степень превращения окислов азота в азотную кислоту иногда рассчитывают по разности парциальных давлений всех окислов азота в начальном и конечном газе. В данном случае

$$P_{\text{нач.}} = a + b + 2c = 0,02 + 0,047 + 0,032 = 0,099 \text{ атм},$$

$$P_{\text{конеч.}} = K_1 x^3 + \frac{2x^2}{K} + x = 456 \cdot 0,0385^3 + \frac{2 \cdot 0,0385^2}{0,128} + 0,0385 = 0,0877 \text{ атм}.$$

Доля всех окислов азота, превращенных в азотную кислоту, от начального их количества составит:

$$\frac{P_{\text{нач.}} - P_{\text{конеч.}}}{P_{\text{нач.}}} = \frac{0,099 - 0,0877}{0,099} = 0,114,$$

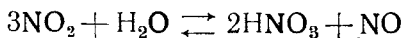
или 14,6% количества двуокиси азота.

М. А. Остроумов * вывел уравнение с учетом сокращения объема газовой смеси. Для газа обычного состава расчет по его

* ЖХП, 12, 16 (1940).

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°*.

Необходимо отметить, что в настоящее время реакцию



используют для окисления окиси азота концентрированной азотной кислотой. В этом случае она протекает в обратном направлении, и будет получаться не окись азота, а утроенное количество двуокиси азота; кислота же будет разбавляться от 98 до 75%, а при ведении процесса при высоких температурах — до 59%.

24. 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 при обычных условиях она во много раз больше скорости образования необходимой двуокиси из окиси азота. По некоторым данным, равновесие между двуокисью азота и кислотой устанавливается в 1,2 сек. По другим данным, установление равновесия длилось 4 часа, но степень поглощения двуокиси азота была почти такая же, как по первым данным. Это иногда позволяет рассчитывать производительность поглотительных башен по времени, необходимому для окисления окиси азота, и по степени поглощения образовавшейся двуокиси азота согласно уравнению равновесия. Подобный расчет дает возможность определить свободный объем поглотительных башен, но для определения поверхности насадки не пригоден. Поэтому этот метод является приближенным, хотя при определенных соотношениях между поверхностью насадки и свободным объемом дает незначительное расхождение между практическими и расчетными данными.

Для расчета барботажных поглотительных колонн этот метод дает хорошо согласующиеся с практикой результаты. Точность результатов повышается при введении в расчет коэффициента, характеризующего степень достижения равновесия между газами 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 атм, введен поправочный коэффициент F , который при нагрузке в 10,6 т HNO_3 в сутки равен 0,45 для 57%-ной кислоты и 0,39 для 16%-ной кислоты.

* Химстрой, 3, 126 (1934).

Значения практических поправочных коэффициентов при 30° представлены на рис. 22.

По опытным данным, полученным при поглощении двуокиси азота водными растворами азотной кислоты в колбе, отношение поверхности которой к объему равно 54,5, были определены коэффициенты скорости поглощения окислов азота, исходя из следующего уравнения скорости реакции:

$$\ln \frac{C_0}{C_1} = kq \frac{Q}{V},$$

или

$$\ln(1-y) = -kq \frac{Q}{V},$$

где C_0 и C_1 — начальная и конечная концентрации $\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4$ в газе в %;

k — коэффициент скорости поглощения, в данном случае соответствующий количеству двуокиси азота, превращенной в азотную кислоту за 1 мин. на 1 м² поверхности насадки (он включает и движущую силу поглощения);

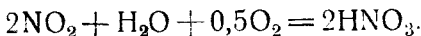
q — поверхность 1 м³ насадки в м²;

Q — объем насадки в м³;

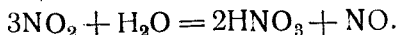
V — объемная скорость газа в м³/мин;

y — степень поглощения.

Эти коэффициенты не являются собственно коэффициентами скорости поглощения, а коэффициентами скорости превращения двуокиси азота в азотную кислоту согласно реакции



Иначе говоря, в них учтено окисление той окиси азота, которая выделяется по реакции:



Поэтому приведенные коэффициенты (табл. 32) хорошо согласуются с практикой в том случае, когда применяется насадка с таким свободным объемом, какой имелся в поглотительном аппарате при проведении исследований (поверхность 54,5 м² на 1 м³ свободного объема насадки).

Например, нитрозный газ, содержащий 7,9% NO_2 , при 30° проходит поглотительную башню, объем которой $Q = 120 \text{ м}^3$

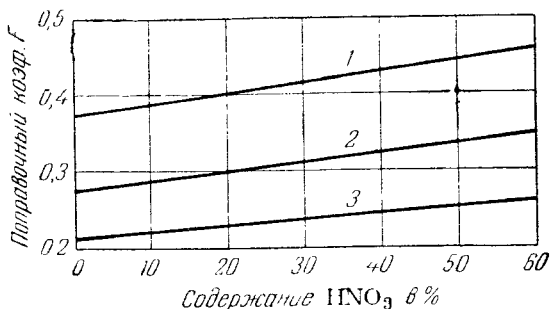


Рис. 22. Значения поправочных коэффициентов F для расчета колонн, работающих под давлением 7 атм:

1 — при нагрузке на колонну 10,6 т HNO_3 в сутки; 2 — 20 т HNO_3 в сутки; 3 — 40 т HNO_3 в сутки.

Таблица 32

Коэффициенты скорости поглощения NO_2 водными растворами HNO_3

Содержание HNO_3 в %	Содержание NO_2 в %								
	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$k \cdot 10^3$ при 30°									
5	6,46	6,80	7,28	7,56	7,89	8,14	8,32	8,50	8,65
10	6,46	6,80	7,28	7,56	7,89	8,20	8,47	8,66	8,78
16	6,22	6,71	7,07	7,44	7,77	7,99	8,14	8,26	8,38
25	5,76	6,40	6,89	7,13	7,25	7,44	7,53	7,59	7,68
37	5,03	5,21	5,58	5,97	6,43	6,71	6,95	7,07	7,13
42	4,42	4,63	4,97	5,52	5,97	6,37	6,64	6,89	7,04
52	3,35	3,41	3,78	4,36	5,27	5,88	6,28	6,64	6,89
60	1,67	1,75	2,27	3,17	4,27	5,09	5,70	6,22	6,46
$k \cdot 10^3$ при 40°									
5	8,02	7,83	7,89	7,99	8,26	8,47	8,64	8,82	8,81
10	7,44	7,89	7,71	7,89	8,02	8,47	8,69	8,87	8,93
16	6,95	7,19	7,35	7,56	7,86	8,08	8,26	8,38	8,47
25	5,76	5,82	6,13	6,46	6,71	6,89	7,01	7,13	7,25
37	4,79	4,54	4,54	4,79	5,03	5,27	5,39	5,52	5,64
42	4,08	3,84	3,90	4,02	4,33	4,54	4,75	4,94	5,03
52	2,87	2,64	2,58	2,73	3,08	3,41	3,72	3,99	4,18
60	0,78	0,80	0,99	1,20	1,59	2,08	2,58	3,00	3,41

заполнен кольцами и орошаемую 50%-ной кислотой со скоростью 100 м³/мин.

Определяем степень поглощения.

Из табл. 32 находим $k = 0,0063$; для насадки из колец размером $100 \times 100 \times 10$ мм величина поверхности $q = 57,8$ м²/м³.

Тогда

$$2,3 \lg(1 - y) = -0,0063 \cdot 57,8 \cdot \frac{120}{100}; \quad \lg(1 - y) = -0,19 = \bar{1},81;$$

$$y = 0,355, \text{ или } 35,5\%.$$

Уравнение скорости поглощения окислов азота растворами азотной кислоты в интерпретации Д. А. Чернобаева имеет следующий вид:

$$\ln \frac{C_0}{C_1} = kq \frac{Q}{V} f^{0,5},$$

или

$$\ln(1 - y) = -kq \frac{Q}{V} f^{0,5},$$

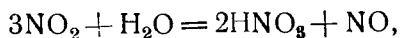
где i — интенсивность орошения, т. е. количество жидкости в л, смачивающей 1 м² поперечного сечения насадки в 1 мин.

Коэффициенты скорости поглощения окислов азота в интерпретации Д. А. Чернобаева имеют следующие значения:

Содержание HNO_3 в % . . .	0	10	20	30	40	50	60	65	70
$k \cdot 10^2$	3,05	3,02	3,00	2,91	2,65	2,26	1,63	1,13	0

В этом методе расчета в отличие от предыдущего y дает только степень поглощения двуокиси азота. Выделившаяся окись азота в количестве $1/3$ поглощенной должна быть снова окислена. Кроме того, нужно учитывать, что сейчас применяется в несколько раз бóльшая плотность орошения, чем это имело место в приведенных опытах, и влияние интенсивности орошения не отражается приведенным уравнением.

При проведении поглощения под атмосферным давлением решающим фактором попрежнему будет являться 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 по уравнению



общее количество окиси азота при многократном окислений, как это имеет место в поглотительных башнях, будет в 1,5 раза больше, чем при однократном окислении (см. расчет на стр. 104).

Поэтому время, необходимое для многократного окисления окиси азота, можно рассчитать по уравнению (8) (см. § 18), подставляя вместо $\gamma = \frac{b}{a}$ соответственно $\gamma = \frac{b}{1,5a}$.

Определим, например, время, необходимое для многократного окисления на 95% при 30° газа, содержащего 9,8% NO и 9,4% O_2 . В этом случае будем иметь:

$$2a = 0,098; b = 0,094; \gamma = \frac{b}{1,5a} = \frac{0,094}{1,5 \cdot 0,049} = 1,278; k_p = 42,8.$$

$$\tau = \frac{a}{k_p a^2 (\gamma - 1)(1 - a)} + \frac{2,3}{(\gamma - 1)^2} \lg \frac{\gamma(1 - a)}{\gamma - a},$$

$$\tau = \frac{0,95}{42,8 \cdot 0,049^2 (1,278 - 1)(1 - 0,95)} + \frac{2,3}{(1,278 - 1)^2} \lg \frac{1,278(1 - 0,95)}{1,278 - 0,95},$$

$$\tau = 460 \text{ сек.}$$

Для однократного окисления газа этого же состава при указанных выше 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 в нем предполагается пол-

ное поглощение двуокиси азота, идущее параллельно с окислением окиси азота, и не учитывается влияние концентрации кислоты на скорость поглощения окислов азота.

Как следует из приведенных данных, скорость поглощения двуокиси азота 65—70%-ной азотной кислотой близка к нулю. В пределах содержания азотной кислоты от 0 до 70% поглощение окислов азота сопровождается растворением их в воде и образованием в конечном итоге азотной кислоты. Как показали последние исследования, увеличение содержания азотной кислоты от 70 до 100% приводит снова к быстрому увеличению скорости поглощения двуокиси азота. В этом случае поглощенные окислы азота образуют раствор двуокиси азота в азотной кислоте. По нашим (совместно с Э. Эйдельман) данным, время поглощения окислов азота концентрированной азотной кислотой можно определить по уравнению

$$\tau = \frac{\rho}{k} \left[\frac{(p_g^0 - p_g^t) \ln \frac{p_g^0 - p_i^t}{p_g^t - p_i^0}}{(p_g^0 - p_i^t) - (p_g^t - p_i^0)} \right],$$

где

τ — время поглощения в сек.;

ρ — радиус насадки в см, равный отношению свободного объема насадки в ее поверхности;

k — коэффициент скорости поглощения;

p_g^0 и p_g^t — парциальное давление двуокиси азота в начальном и конечном газе в атм.;

p_i^0 и p_i^t — давление паров двуокиси азота над кислотой в атм.

Таблица 33

Коэффициенты скорости поглощения двуокиси азота (100% NO_2) концентрированной азотной кислотой

Температура в °C	Начальная концентрация азотной кислоты в %		
	92	95,5	98
+10	0,080	0,094	0,125
0	0,121	0,139	0,154
-10	0,153	0,164	0,169

Если пренебречь давлением паров двуокиси азота над кислотой, то

$$\tau = \frac{\rho}{k} \ln \frac{p_g^0}{p_g^t}.$$

Значения коэффициентов скорости поглощения двуокиси азота концентрированной азотной кислотой представлены в табл. 33.

Для сравнения на рис. 23 приведена диаграмма зависимости коэффициентов ско-

рости поглощения двуокиси азота от концентрации азотной кислоты.

Например, пусть двуокись азота (10% NO_2) поглощается чистой 98%-ной азотной кислотой при 0° . Насадка из колец имеет удельную поверхность $q = 120 \text{ м}^2/\text{м}^3$ и свободный объем $0,83 \text{ м}^3/\text{м}^3$. Определим время поглощения двуокиси азота на 75%, пренебрегая давлением паров ее над кислотой.

На основании имеющихся данных получим:

$$\rho = \frac{0,83 \cdot 10^6}{120 \cdot 10^4} = 0,692 \text{ см};$$

$$p_g^0 = 0,1 \text{ атм};$$

$$p_g^t = 0,1 (1 - 0,75) = 0,025 \text{ атм};$$

$$k = 0,154;$$

$$\tau = \frac{0,698}{0,154} \cdot 2,3 \lg \frac{0,1}{0,025} = 6,2 \text{ сек.}$$

Поглощение двуокиси азота концентрированной азотной кислотой при пониженных температурах уже широко используется в промышленной практике.

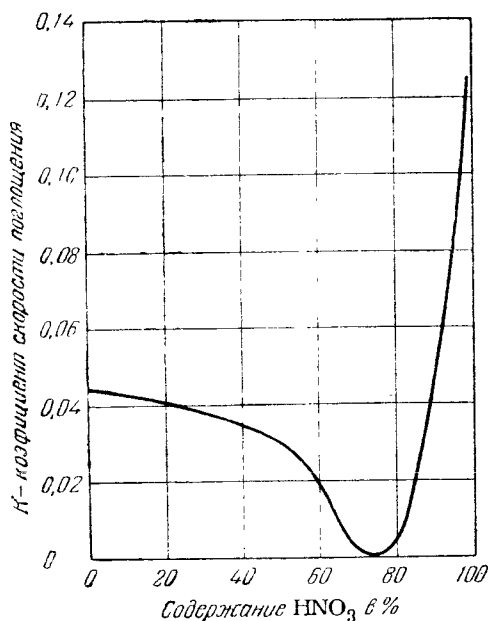


Рис. 23. Коэффициенты скорости поглощения двуокиси азота азотной кислотой различной концентрации из уравнения

$$k = \frac{\rho}{\tau} \ln \frac{p_g^0}{p_g^t}.$$

25. Физические свойства водных растворов азотной кислоты

Безводная азотная кислота мало устойчива. Она существует в виде белоснежных кристаллов только при -41° . Диаграмма кристаллизации двойной системы $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, представленная на рис. 24, указывает на существование тригидрата $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (53,8% HNO_3) с температурой кристаллизации -18° и одногидрата $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (77,8% HNO_3) с температурой кристаллизации -38° .

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).

Температура кипения водных растворов азотной кислоты с повышением содержания HNO_3 растет, достигая максимума

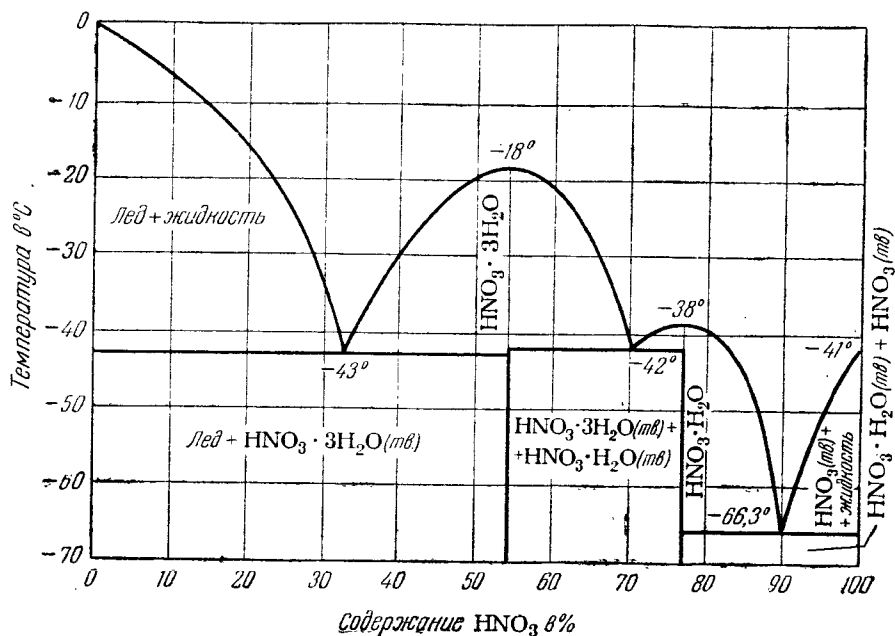
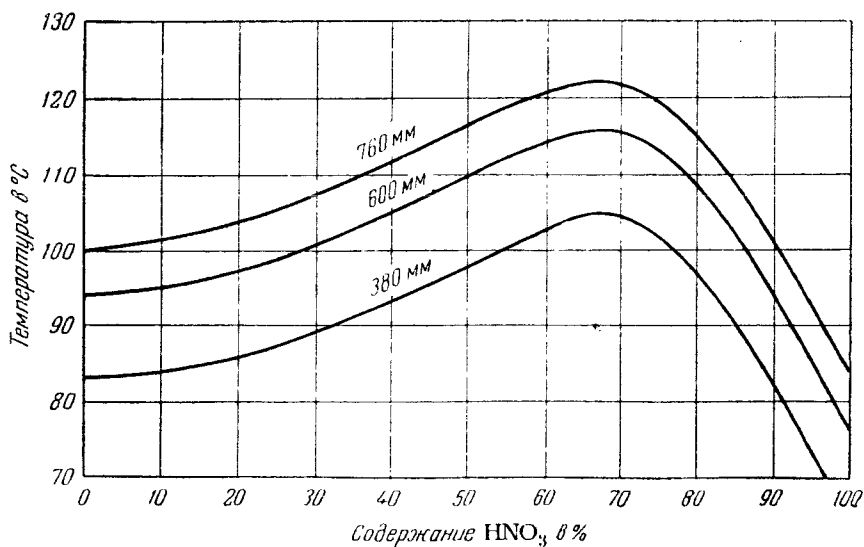
Рис. 24. Диаграмма кристаллизации системы HNO_3 — H_2O .

Рис. 25. Температуры кипения водных растворов азотной кислоты.

при 68,4% HNO_3 , а затем снова понижается (рис. 25). Смесь, содержащая 68,4% HNO_3 , является азеотропной, т. е. пары имеют то же содержание HNO_3 , что и жидкость.

Давление же паров азотной кислоты и воды над водными растворами азотной кислоты с увеличением их концентрации понижается, достигая минимума при концентрации в 68,4%, а затем снова повышается (рис. 26).

Соответственно этому меняется состав паровой фазы. При содержании азотной кислоты в жидкой фазе меньше 68,4% со-

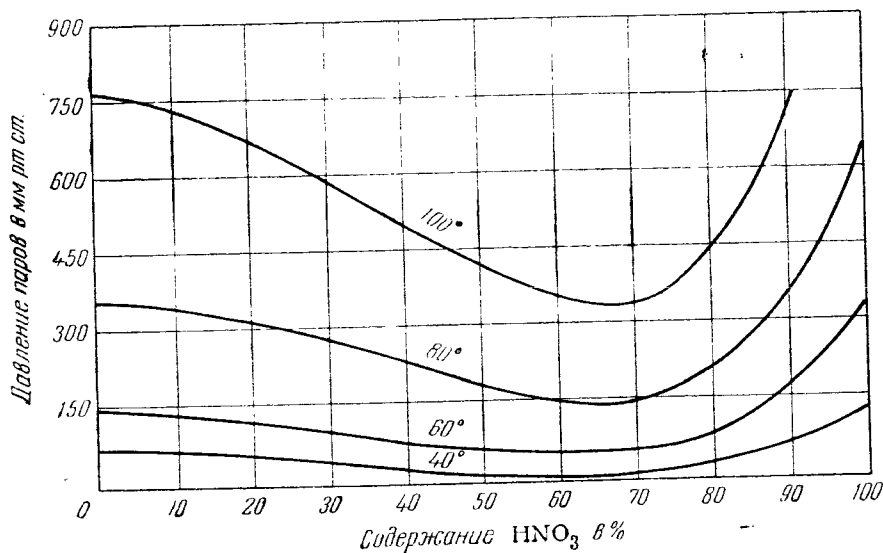


Рис. 26. Давление паров над водными растворами азотной кислоты.

держание воды в паровой фазе больше, чем в жидкой. При большем содержании азотной кислоты в жидкой фазе, наоборот, содержание азотной кислоты в паровой фазе больше, чем в жидкой.

Теплота образования азотной кислоты из элементов ($\text{N} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$) равна 34 400 кал, в жидкой фазе 41 660 кал, а в разбавленном водном растворе 49 100 кал на 1 моль HNO_3 .

Теплота плавления азотной кислоты составляет 9,5 кал/г, а теплота испарения 115 кал/г. Теплота разбавления безводной азотной кислоты водой до образования сильно разбавленного раствора равна 118,5 кал/г. Теплоты разбавления для других концентраций от 0 до 100% представлены на рис. 27.

Изменение теплоемкости водных растворов азотной кислоты в зависимости от концентрации дано на рис. 28.

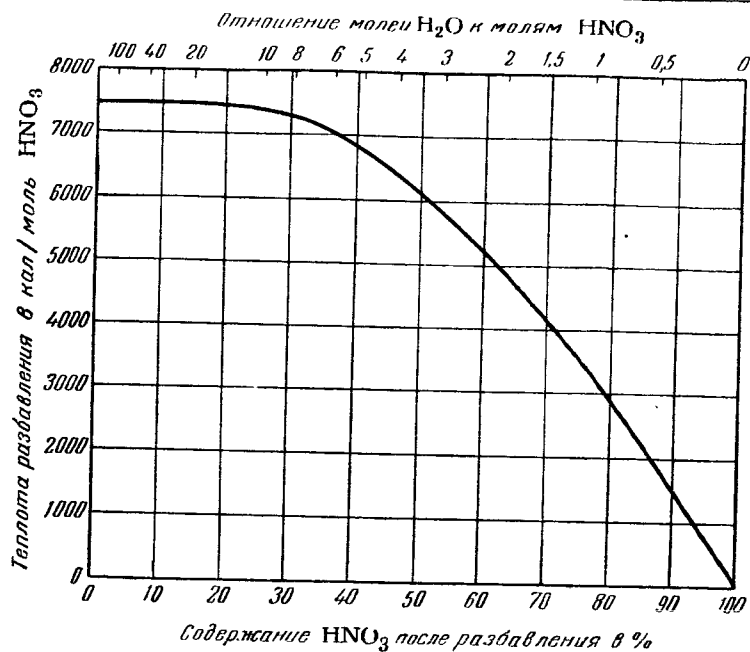


Рис. 27. Теплоты разбавления азотной кислоты водой, выраженные в кал на 1 моль HNO_3 .

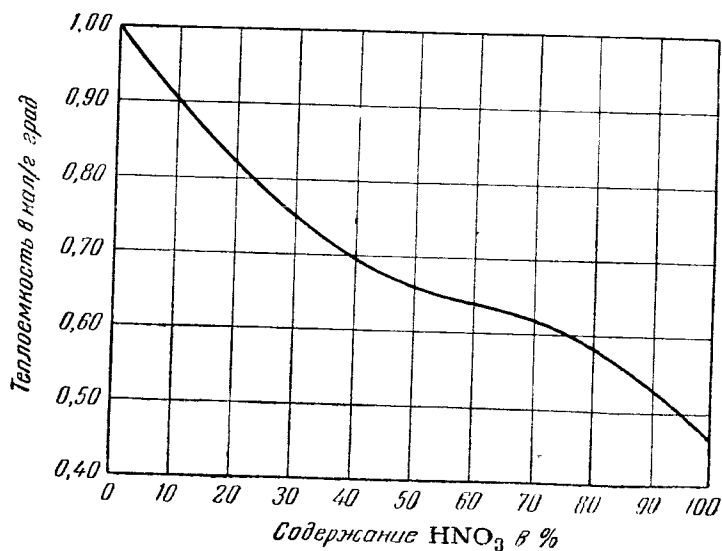


Рис. 28. Теплоемкость водных растворов азотной кислоты.

Максимальной электропроводностью обладают водные растворы с содержанием 30—42% HNO_3 . За пределами этой концентрации электропроводность уменьшается (рис. 29).

Вязкость растворов азотной кислоты, выраженная в сантипуазах, представлена на рис. 30.

Кривая зависимости вязкости от концентрации кислоты напоминает кривую

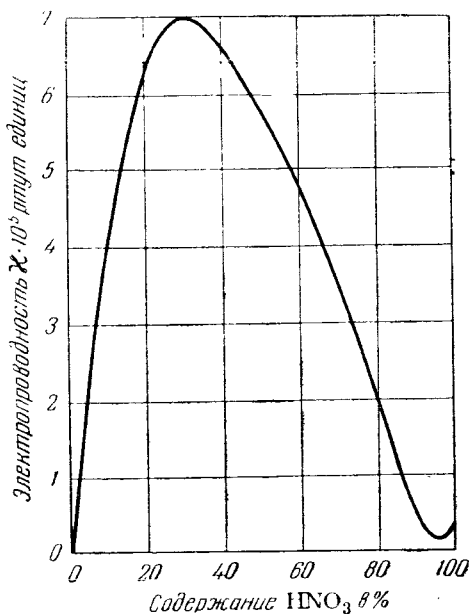


Рис. 29. Электропроводность водных растворов азотной кислоты.

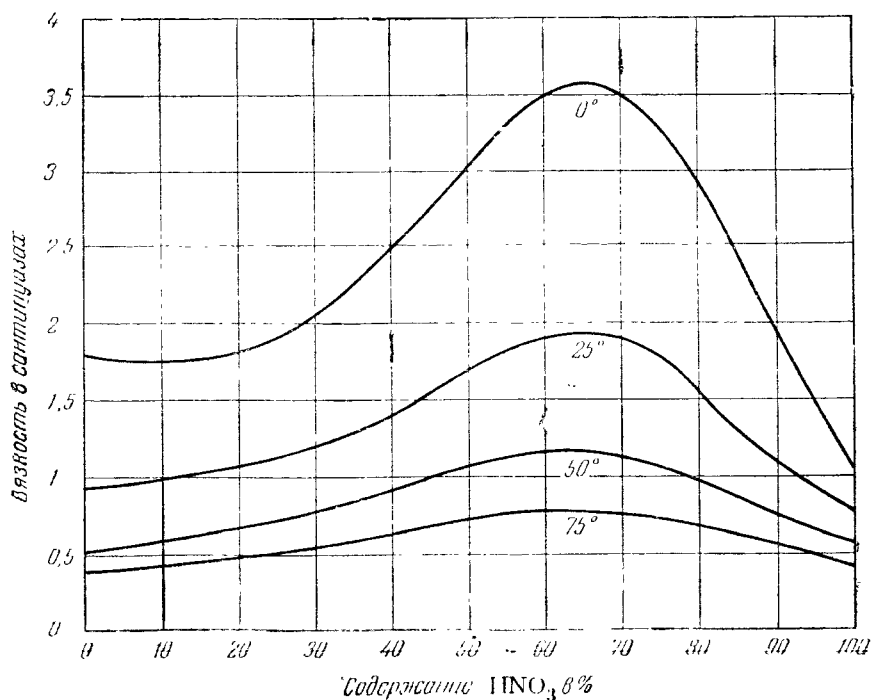
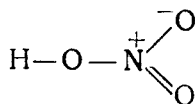


Рис. 30. Вязкость водных растворов азотной кислоты.

температур кипения. Максимальное значение вязкости наблюдается у 60—70% кислоты.

Молекула азотной кислоты имеет следующее строение:



26. Изменение концентраций нитрозных газов и кислоты в поглотительных башнях

Полученные в контактном отделении окислы азота обычно поступают в холодильники-конденсаторы и затем в ряд поглотительных башен с насадкой или в поглотительную колонну тарельчатого типа (если процесс протекает под давлением). В холодильнике-конденсаторе происходят охлаждение газа, частичное окисление окиси азота, конденсация паров воды, получившихся при окислении аммиака, и образование за счет взаимодействия воды и окислов азота некоторого количества разбавленной азотной кислоты. Содержание HNO_3 в конденсате составляет 10—15%, а количество ее равно 4—8% всей продукции при работе под атмосферным давлением; при работе под давлением 7 ата содержание HNO_3 в конденсате равно 50—55% и количество ее 40—50%. Изменение концентрации конденсата азотной кислоты в зависимости от степени поглощения окислов азота (по нашим расчетам) * представлено на рис. 31.

В поглотительных 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 происходят взаимодействие окислов азота с водой и образование азотной кислоты. Вода, необходимая для получения кислоты, поступает в последнюю по ходу газа башню или в верхнюю часть поглотительной колонны, если процесс ведется под давлением. Создание противотока газа и водного раствора кислоты является главным условием, обеспечивающим получение кислоты возможно более высокой концентрации. Кислота, полученная в последней по ходу газа башне, проходит последовательно все башни и поступает в первую по ходу газа. Движение же газа и жидкости в отдельных башнях может быть как параллельное, так и противоточное. При поглощении под давлением применяется только противоток.

Получение кислоты, содержащей больше 50—60% HNO_3 , связано с резким снижением производительности поглотитель-

* ЖПХ, 10—11, 1214 (1946).

ных башен. Так, повышение содержания HNO_3 в готовой кислоте с 45 до 50% уменьшает производительность системы в 1,5 раза. Дальнейшее повышение концентрации готовой кислоты связано с еще более резким снижением производительности системы. Установлено, что оптимальным с точки зрения

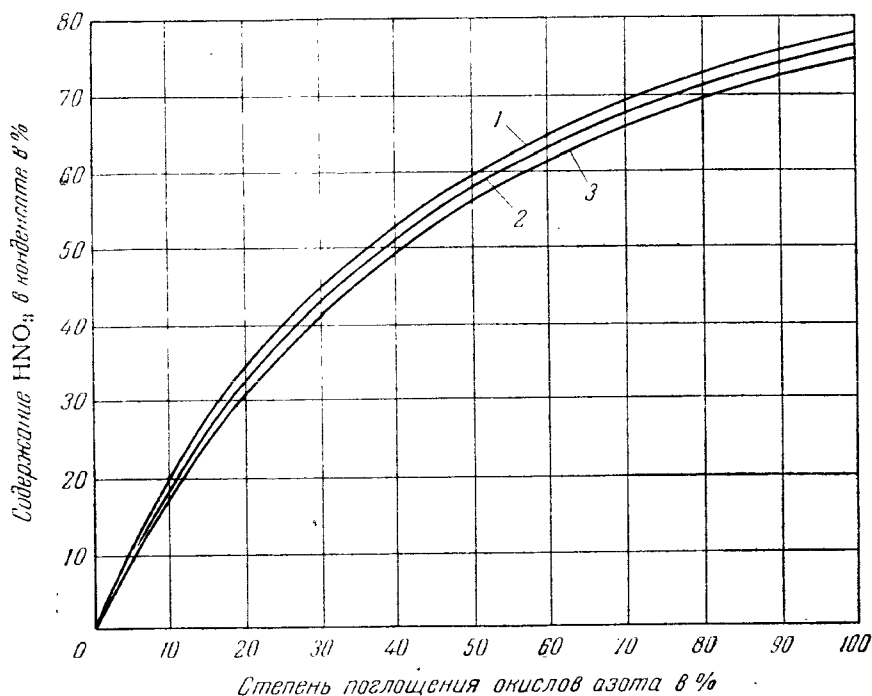


Рис. 31. Изменение концентрации азотной кислоты в конденсате в зависимости от степени поглощения оксидов азота при охлаждении нитрозных газов после контактного аппарата. Конденсация паров воды 100%.

1—степень контактирования 100%; 2—степень контактирования 95%; 3—степень контактирования 90%.

экономики содержанием HNO_3 в кислоте в системах, работающих под атмосферным давлением, является 45—52%, а в системах, работающих под давлением 7 ата или при пониженных температурах, 55—60%.

С целью уменьшения восстановительного действия окиси азота на азотную кислоту и повышения концентрации готовой кислоты часто перед первой поглотительной башней ставят окислительную башню.

Изменение концентрации кислоты и окислов азота в отдельных башнях показано в табл. 34.

Таблица 34

**Изменение концентрации кислоты и окислов азота
в отдельных башнях**

№ башни по ходу газа	Концентрация кислоты в %	Производитель- ность башни в % от общей	Начальная и конеч- ная концентрации окислов азота в башне в %
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

Как правило, в двух первых башнях скорость окисления NO больше скорости поглощения окислов азота, а в остальных баш-

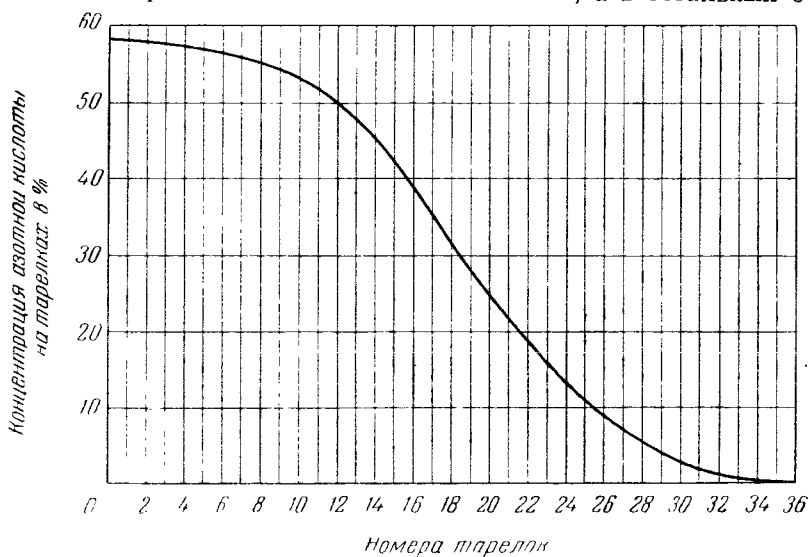


Рис. 32. Изменение концентрации кислоты по тарелкам поглотительной колонны.

нях наоборот. По мере поглощения и понижения концентрации окислов азота в газах будет преобладать окись азота, иными словами, в первых башнях скорость процесса контролирует поглощение окислов азота, а в последних — окисление NO.

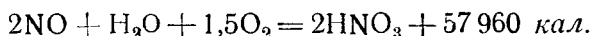
Распределение концентрации кислоты по отдельным тарелкам поглотительной колонны в заводских условиях представлено на рис. 32.

27. Температурный режим при поглощении окислов азота

Рассмотрение равновесия и кинетики реакций приводит к заключению о необходимости осуществлять переработку нитрозных газов в азотную кислоту при пониженных температурах. Единственной реакцией, на которую понижение температуры влияет отрицательно, является эндотермическая реакция разложения азотистой кислоты, которая, однако, 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 равновесие их смещается в благоприятную для образования азотной кислоты сторону при понижении температуры. Понижение температуры благоприятно сказывается также и на увеличении скорости реакций, в особенности реакции окисления окиси азота, скорость которой решает вопрос об общей продолжительности процесса получения азотной кислоты. Так, понижение температуры процесса поглощения с 40 до 20° позволяет повысить производительность системы в 1,5 раза, а понижение температуры с 40 до 0° — в 2 раза. Понижение температуры процесса поглощения позволяет получать и более концентрированную азотную кислоту.

Известно, что зимой, благодаря более низкой температуре, производительность башен повышается на 20—25%. В настоящее время применяют искусственное охлаждение зоны поглощения. Это позволяет при 0° получать под атмосферным давлением азотную кислоту концентрацией до 55—60% и одновременно повысить производительность в 1,5 раза по сравнению с системами, работающими при 30°.

Необходимость охлаждения зоны поглощения видна хотя бы из того, что температура нитрозного газа с 10% NO только за счет реакции окисления NO в NO₂ может повыситься на 200°. Количество тепла, которое выделяется при образовании азотной кислоты, составляет:



Максимальное количество тепла, выделяющееся при разбавлении безводной азотной кислоты, составляет 7470 кал/моль. При разбавлении до 50% HNO₃ выделяется 6170 кал/моль. Таким образом, общее количество тепла, выделяющееся при получении 50%-ной азотной кислоты, составляет на 2 моля кислоты

$$57\,960 + 12\,340 = 70\,300 \text{ кал.}$$

На 1 т 50%-ной кислоты это составит:

$$\frac{70\,300 \cdot 1000}{2 \cdot 63} = 558\,000 \text{ кал.}$$

Если учесть и тепло, отнимаемое от газа при охлаждении его в холодильнике-конденсаторе, и тепло, выделяющееся при конденсации паров воды (450 000 кал), то общее количество тепла, которое необходимо отнять от газа и кислоты, составит до 1 020 000 кал на 1 т HNO_3 . При среднем повышении температуры воды, охлаждающей холодильник-конденсатор, на 30° и воды в холодильниках, охлаждающих кислоту, на 10° 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—50%, на долю второй 35—25% и на долю остальных башен 30—25%. Отнятие тепла производится охлаждением нитрозных газов в холодильниках-конденсаторах трубчатого типа или в холодильных башнях. Дальнейшее охлаждение циркулирующей в поглотительных башнях кислоты производится в холодильниках оросительного типа или в трубчатках.

Кислотные холодильники закрытого типа удобны при наличии большого количества холодной воды.

Холодильники открытого оросительного типа удобны для чистки и при монтаже. Кроме того, за счет воздушного охлаждения можно снизить расход воды. Так, при ветре за счет воздушного охлаждения можно уменьшить расход воды на 25%.

Поверхность холодильника должна соответствовать количеству тепла, выделяющемуся в каждой башне. Она составляет 8—12 м² на 1 т HNO_3 , получаемой в сутки. По имеющимся данным, поверхность холодильников при башнях характеризуется величинами, приведенными в табл. 35.

Таблица 35

**Поверхность газовых и кислотных холодильников
на 1 т HNO_3 в сутки**

Холодильники	Поверхность холодильников в м ²	
	из хромоникелевой стали	из ферросилиция
Газовые	8,7	—
Первая башня	2,9	3,2
Вторая башня	2,2	2,4
Третья башня	1,5	1,7
Четвертая башня	0,7	0,85
Пятая башня	0,7	0,85
Шестая башня	0,0	0,00

При коэффициенте теплоперехода $K = 900 \text{ кал/м}^2 \text{ час}$ поверхность хромоникелевых холодильников при разности температур в 5° составляет до 8 м^2 на 1 т HNO_3 в сутки. Расход воды в газовых холодильниках составляет не менее $10\text{--}15 \text{ м}^3$, а 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 поглотительных колоннах, работающих под давлением, производят змеевиковыми холодильниками, установленными на тарелках между барботерами и погруженными в кислоту. Иногда применяют промежуточное охлаждение, связанное с выводом кислоты из отдельных секций колонны в холодильники. За счет введения внутреннего охлаждения удалось повысить производительность колонн в 3 раза.

28. Режим орошения

Поверхность соприкосновения газа и жидкости и форма насадки. При поглощении окислов азота развитая поверхность для более тесного соприкосновения газа и жидкости создается заполнением поглотительных башен насадкой. Вопрос о форме и размерах насадки имеет в данном производстве особенно большое значение, так как процесс образования азотной кислоты проходит здесь через ряд стадий, связанных с окислением окиси азота в газовой фазе, с растворением в орошающей жидкости двуокиси азота и образованием азотной и азотистой кислот, с последующим 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 зависит от поверхности соприкосновения газа с жидкостью, орошающей башню. Поэтому основным требованием, предъявляемым к насадке, является создание максимального объема при одновременно сильно развитой поверхности. Вместе с тем насадка не должна создавать большого сопротивления движению газа и бокового распора башни. Насадка должна обеспечивать хорошее распределение жидкости и газа по сечению башни, обладать большой стойкостью к кислоте и газу и значительной механической прочностью, поскольку слой насадки может достигать 25 м . Этим требованиям удовлетворяют керамические кольца. Характеристика применяемых колец приведена в табл. 36.

Обычно сначала загружают кольца большого размера, затем среднего и, наконец, кольца малого размера $25 \times 25 \times 3 \text{ мм}$. Последние укладывают небольшим слоем для создания равномерного распределения жидкости по насадке. Башню заполняют насадкой на $85\text{--}80\%$ ее объема.

Характеристика насадочных колец

Характер загрузки	Размер колец в мм	Свободный объем в %	Поверх- ность 1 м ³ колец в м ²	Число колец в 1 м ³ насадки	Вес 1 м ³ колец в кг
Правильными рядами	150×150×15	73,7	39,2	280	578
" " "	120×120×10	77,7	47,8	530	491
" " "	100×100×10	73,5	57,8	930	582
" " "	50×50×5	71,7	113,0	7000	—
В навал	100×100×10	79,6	44,5	715	449
" "	50×50×5	77,8	91,0	5630	490
" "	25×25×3	75,5	180,5	46 600	530

Если исходить из соотношения скорости окисления окиси азота и поглощения двуокиси азота, то в первых башнях, где скорость окисления окиси азота велика, необходимо было бы ставить насадку с развитой поверхностью, а в последних, где скорость окисления отстает от скорости поглощения, необходимо было бы ставить насадку с большим свободным объемом.

В настоящее время чередование незаполненных насадкой объемов башни с заполненными не производится, так как максимальная скорость образования азотной кислоты имеет место только при одновременном протекании реакции окисления окиси азота (учитывая и регенерацию ее) и поглощения двуокиси азота. Чередование процессов окисления и поглощения осуществляется только в поглотительных колоннах тарельчатого типа, работающих под давлением.

Плотность орошения. С точки зрения чистого поглотительного процесса на орошение башен следовало бы давать такое количество кислоты, чтобы полностью смачивалась поверхность насадки, так как дальнейшее увеличение орошения мало эффективно. Однако при применении насадочных поглотительных башен количество кислоты для орошения должно определяться и необходимостью отвода всего выделяющегося в башнях тепла. Вследствие этого повышение интенсивности орошения может дать большой эффект главным образом в первых башнях, где образуется наибольшее количество кислоты и выделяется основная доля тепла.

Интенсивность (плотность) орошения определяется количеством кубических метров жидкости, поступающих в течение 1 часа на 1 м² поперечного сечения насадки или башни. Рекомендуется в первой и второй башнях доводить плотность орошения до 10 м³/м² час, а в остальных до 3—5 м³/м² час. Даже

при высокой плотности орошения кислота, орошающая первую башню, нагревается на 3—5°.

В поглотительной колонне тарельчатого типа скорость поступления воды регулируется с таким расчетом, чтобы на выходе из колонны получать сразу продукционную кислоту.

29. Объемы поглотительных аппаратов

О суммарной скорости всего процесса получения азотной кислоты из окиси азота можно судить по величине реакционного объема, приходящегося на единицу продукции. Зависимость реакционного объема при поглощении от степени превращения нитрозных газов в 50%-ную азотную кислоту при 30° и небольшом разрежении в системе представлена в табл. 37.

Таблица 37

Удельный реакционный объем при получении 50%-ной кислоты
в пересчете на 1 т HNO_3

Реакционный объем в м ³	Степень превращения окислов азота в азотную кислоту в %	Съем кислоты с 1 м ³ объема в сутки в кг	Время пребывания нитрозных газов в поглотительных башнях в сек.	Реакционный объем в м ³	Степень превращения окислов азота в азотную кислоту в %	Съем кислоты с 1 м ³ объема в сутки в кг	Время пребывания нитрозных газов в поглотительных башнях в сек.
120	98	8,3	1920	23	92	43,5	370
50	96	20,0	800	16	88	62,5	260
30	94	34,2	475	10	75	100	160

На изменение реакционного объема при поглощении большое влияние оказывают температурный режим, концентрация готовой кислоты, соотношение между концентрацией окислов азота и концентрацией азотной кислоты, циркулирующей в башнях, содержание кислорода в газах, характер насадки и плотность орошения.

Ниже приведены удельные объемы поглотительных башен на 1 т HNO_3 в сутки при 90% кислотного поглощения (данные приближенные):

Температура кислоты в °С	40	25	0	0
Число башен	7	9	5	7
Содержание HNO_3 в продукционной кислоте в %	50	50	50	60
Удельный объем в м ³	58	30	20	27,5

Увеличение числа башен в системе дает возможность поддерживать наиболее благоприятное соотношение между концентрациями кислот, орошающих башни. На практике в системе бывает не менее 6—7 поглотительных башен. При меньшем их числе удельный объем сильно возрастает.

Поскольку окисление окиси азота является одной из наиболее медленно протекающих реакций, большое значение имеет концентрация окиси азота и кислорода в газе. Если в башни к нитрозным газам добавить воздух, то с повышением концентрации кислорода скорость окисления окиси азота вначале повышается, но это в свою очередь приводит к разбавлению нитрозных газов. Поэтому при большом количестве добавленного воздуха скорость реакции будет снижаться. Подсчеты показывают, что реакционный объем будет минимальным, когда избыток кислорода в нитрозных газах составит около 5,25%.

Для поддержания такого избытка кислорода необходимо вводить в каждую башню воздух в соответствующем количестве. Однако вследствие увеличения расхода энергии на продвижение газа через систему в заводской практике избыток кислорода снижают до 3—5%.

Особенно большое значение имеет добавление к нитрозным газам чистого кислорода. Ниже приводятся данные (по расчетам С. И. Каргина) об изменении удельного объема башенной установки в зависимости от количества добавляемого чистого кислорода. За 100% принят удельный объем башенной установки при работе на аммиачно-воздушной смеси без ввода добавочного кислорода.

Расход чистого кислорода на 1 т HNO_3 в м ³	0	63	170	315	520	800
Изменение удельного объема в %	100	84,5	61,6	42,8	28,4	19,5

Вместе с тем, учитывая большие трудности окисления NO и улавливания окислов азота при низкой концентрации остаточных газов под атмосферным давлением и сильно возрастающие в связи с этим объемы поглотительных установок, не стремятся в практике к поглощению нитрозных газов более чем на 98—99%.

30. Влияние давления на поглощение окислов азота

Скорость поглощения 10%-ной двуокиси азота азотной кислотой при 15° можно непосредственно определить по уравнению

$$L = \frac{\ln(A - V)}{K \cdot 10^{-5}},$$

где L — число l (при 0°) газа, содержащего 10% NO_2 , которое необходимо пропустить через 1 l кислоты, чтобы повысить содержание HNO_3 в г/л от V до A ,

V — начальная концентрация азотной кислоты, выраженная в 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.

Повышение давления даже в небольшой мере позволяет значительно ускорить процесс образования азотной кислоты и тем самым сократить удельный реакционный объем. Если в системе с гранитными поглотительными башнями поддерживают разрежение от 0 до 500 мм вод. ст. во избежание утечек газа через неплотности, то, применяя металлические башни, можно вести процесс под небольшим давлением. В этом случае вентиляторы ставят не после поглотительных башен, а перед ними. Изменение реакционного объема при кислотом поглощении окислов азота обычного состава на 92% характеризуется следующими данными: на 1 т HNO_3 в сутки при атмосферном давлении требуется 23 м³, при давлении 2 м вод. ст. 18 м³, при 5 м вод. ст. 12 м³. В системе, работающей под давлением 3,5 ата, реакционный объем при поглощении достигает 3 м³ на 1 т HNO_3 в сутки. При проведении процесса под давлением 7 ата в первых установках реакционный объем составлял 2,2 м³, а 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% всех окислов азота. Благодаря этому концентрация окислов азота, поступающих в поглотительную колонну, снижается до 5,5—6,5%.

Существенной помехой широкому распространению применения давления при поглощении окислов азота являются большой расход электроэнергии и высокая стоимость аппаратуры из хромо-никелевой стали. Так, если общий расход энергии в башенных системах производства азотной кислоты составляет 70—100 квт·ч на 1 т HNO_3 , то в системе, работающей под давлением 8 ата, 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.

Изучение процесса поглощения при получении азотной кислоты под давлением с применением воздуха, обогащенного кислородом, показало особенно высокую эффективность этого мероприятия. Так, на стандартной колонне (38 тарелок, 37 колпаков на тарелке, охлаждение внутреннее) получены показатели, приведенные в табл. 38.

Таблица 38

Сравнительные показатели режима при применении воздуха, обогащенного кислородом

Показатели режима	22% кислорода	29% кислорода
Производительность в m (в пересчете на HNO_3)	51	71
Содержание аммиака в смеси в %	10,2	12,14
Степень контактирования в %	94	96,6
Содержание окислов азота в выхлопных газах в %	0,32	0,31
Концентрация готовой кислоты (без окислов азота) в %	55	59,29
Давление в начале системы в $атм$	6,4	6,4
Давление в конце системы в $атм$	4,4	4,88
Температура кислоты в $^{\circ}C$	26	31
Концентрация кислотного конденсата в %	51,7	54,34

Зависимость концентрации (в пределах от 50 до 65%) готовой кислоты от концентрации окислов азота (в пересчете на NO_2), поступающих в поглотительную башню, можно приближенно найти из следующего уравнения:

$$C_{HNO_3}^2 = 6120 - \frac{19\,900}{C_{NO_2}},$$

где C_{HNO_3} — концентрация готовой кислоты в %;
 C_{NO_2} — концентрация окислов азота, поступающих в поглотительную башню, в %.

Зависимость производительности агрегата от концентрации аммиака в реакционной газовой смеси и потерь на выхлопе (при концентрации готовой кислоты в пределах 55—60%) выражается следующим уравнением:

$$\lg Q = 0,832 \cdot \sqrt[3]{C_{NH_3}} - \frac{0,0165}{C_{NO}},$$

где Q — нагрузка системы в t HNO_3 в сутки;
 C_{NH_3} — содержание аммиака (в %) в смеси, поступающей в контактный аппарат при соотношении $O_2 : NH_3 = 2$;

C_{NO} — концентрация окислов азота в выхлопных газах в %.

Это соотношение определено при температуре процесса поглощения 25—30°, концентрации конденсата 52—56% и при начальном давлении около 6,5 $атм$.

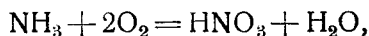
Исследования окисления аммиака под высоким давлением показали, * что при охлаждении газа после контактного аппарата образуется конденсат высокой концентрации (табл. 39).

Таблица 39

Зависимость концентрации кислотного конденсата от условий процесса
(средние величины)

Время пребывания газа в холодильнике в сек.	Парциальное давление NO в начальном газе в <i>ата</i>	Температура конденсата в °C	Содержание HNO ₃ в конденсате в %	Время пребывания газа в холодильнике в сек.	Парциальное давление NO в начальном газе в <i>ата</i>	Температура конденсата в °C	Содержание HNO ₃ в конденсате в %
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%, что близко к теоретически возможной, которая, согласно уравнению



составляет:

$$\frac{63 \cdot 100}{63 + 18} = 77,8\%.$$

* ЖПХ 10—11, 1214 (1946).

ГЛАВА IV

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОКИСЛОВ АЗОТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОЛЕЙ

31. Целесообразность улавливания растворами щелочей остатков окислов азота после кислотного поглощения

Башенный способ производства азотной кислоты, связанный с окислением аммиака и поглощением получающихся при этом окислов азота под атмосферным давлением, требует больших

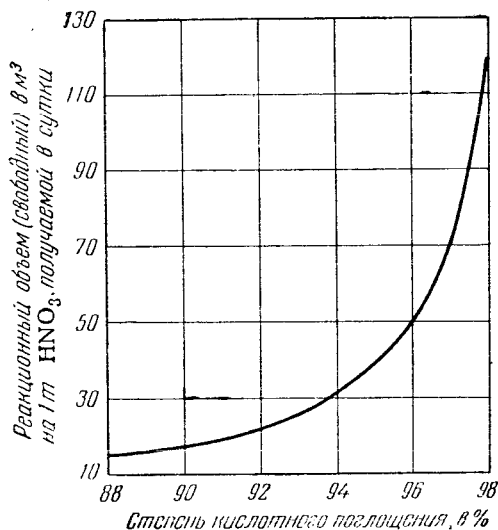


Рис. 33. Реакционный (поглотительный) объем в м³, приходящийся на 1 т HNO₃, получаемой в сутки.

Температура процесса 30—35°; концентрация кислоты 48—50%.

реакционных поглотительных объемов. Зависимость реакционного объема от степени использования окислов азота в башенном способе получения азотной кислоты представлена в табл. 37 (см. стр. 129) и на рис. 33.

В производственных условиях не стремятся к полному поглощению окислов азота. При увеличении степени поглощения окислов азота снижается расход сырья, но одновременно сильно увеличиваются амортизационные расходы. Оптимальная степень использования окислов азота в производстве азотной кислоты определяется минимальной себестоимостью продукции. Для систем, работающих под атмосфер-

ным давлением, она лежит между 93—97%, а для систем, работающих под давлением 8 ата, — между 96—99%.

Неполное поглощение окислов азота, естественно, приводит к повышению расхода аммиака. Затраты на аммиак составляют 75—80% от цеховой себестоимости азотной кислоты. Следова-

тельно, уменьшение расхода аммиака на 1% снижает себестоимость продукции на 0,75—0,80%.

В заводской практике для достижения возможно больших выходов окислов азота при повышенной производительности поглотительных установок прибегают к различным методам улавливания остатков нитрозных газов, заменяя воду другими поглотителями. Практическое применение могут иметь только те поглотители, которые обладают способностью поглощать менее окисленный газ (а именно трехокись азота, для образования которой требуется значительно меньше времени, чем для образования четырехокиси азота) и способностью поглощать окислы азота с большей скоростью, чем их поглощают водные растворы азотной кислоты. Такими поглотителями оказались растворы щелочей и частично растворы серной кислоты. Особое значение приобретают растворы щелочей, которые в результате поглощения окислов азота дают необходимые для промышленности и сельского хозяйства азотистокислые и азотнокислые соли. Другие многочисленные предложения в этом направлении оказались неосуществимыми вследствие того, что их применение не оправдывает затраченных расходов. Поэтому почти на всех мощных установках производства азотной кислоты по башенному способу, работающих под атмосферным давлением, остаточные окислы азота, содержащиеся в нитрозных газах после поглощения на 90—92% азотной кислотой, улавливаются щелочами. Практически щелочами дополнительно улавливается 5—7% окислов азота. Применение щелочного поглощения окислов азота повышает степень общего использования окислов азота до 98—99% и улучшает санитарно-гигиенические условия труда на азотнокислотных заводах. В последнее время улавливание остаточных окислов азота щелочами применяется и в системах, работающих под давлением.

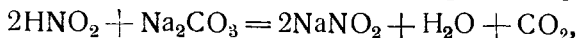
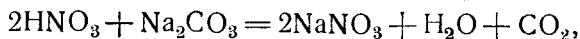
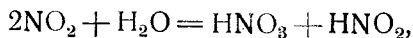
В промышленности поглощение остаточных окислов азота производится большей частью раствором соды, в меньшей мере известковым молоком. Применение этих поглотителей обуславливается дешевизной их по сравнению с другими щелочами.

32. Скорость поглощения окислов азота растворами щелочей

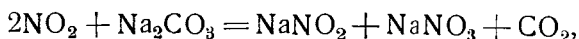
Взаимодействие окислов азота с водными растворами щелочей необходимо рассматривать как процесс, протекающий в несколько стадий, а именно:

- 1) проникновение окислов азота через газовую и жидкостную пленки на границе раздела фаз;
- 2) взаимодействие растворенных окислов азота в первую очередь с водой и образование кислот;
- 3) нейтрализация полученных кислот раствором щелочи.

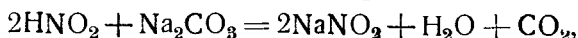
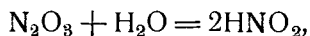
Реакции, протекающие при поглощении окислов азота растворами щелочей, можно представить (при применении углекислого натрия в качестве поглотителя) следующими уравнениями:



суммарно:



и



суммарно:

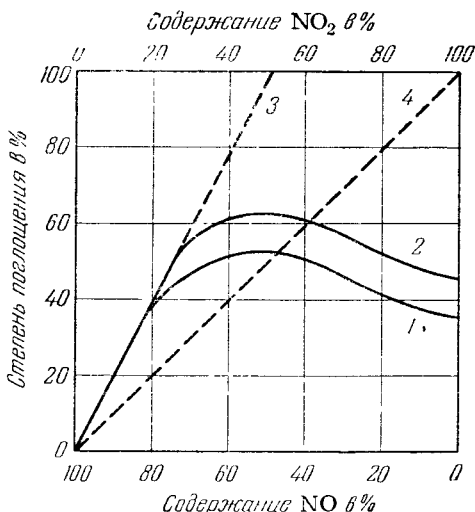


Скорость поглощения окислов азота растворами щелочей определяется реакциями взаимодействия окислов с водой. Реакция нейтрализации полученных в результате поглощения кислот не контролирует скорость суммарной реакции. Сравнение реакций, протекающих в кислой среде (см. стр. 103), с приведенными выше показывает, что щелочное поглощение устраняет недостатки кислотного поглощения, связанного с выделением окиси азота, малая скорость окисления которой сильно затрудняет ее использование.

Многочисленные исследования процессов поглощения окислов азота показывают, что при поглощении двуокиси или четырехокиси азота щелочами получают эквивалентные количества азотнокислой и азотистокислой солей.

Рис. 34. Степень поглощения окислов азота раствором щелочи при различном соотношении NO и NO₂:

1—для концентрации окислов азота 1%; 2—для концентрации окислов азота 2%; 3—для теоретического поглощения N₂O₃; 4—для теоретического поглощения NO₂.



При поглощении же смеси окиси и двуокиси азота, которая ведет себя, как трехокись азота, не всегда удастся получить чистую азотистокислую соль. Скорость поглощения нитрозных

газов растворами щелочей зависит от состава содержащихся в них окислов азота. На рис. 34 приведена зависимость степени поглощения окислов азота 20%-ным раствором едкого натра за время поглощения, равное 7 сек., от соотношения окиси и двуокиси азота в газе. Кривая 1 относится к концентрации окислов азота 1%, а кривая 2 — к концентрации окислов азота 2%. Пунктирные прямые 3 и 4 соответствуют поглощению окислов азота в виде N_2O_3 и NO_2 . Как видно из рис. 34, поглощение слабо окисленных газов, в которых окись азота преобладает над двуокисью, происходит в виде N_2O_3 . С увеличением отношения содержания двуокиси азота к содержанию окиси азота скорость поглощения газа растет. Максимальная скорость достигается, когда $NO_2:NO=1$, затем по мере дальнейшего увеличения этого отношения скорость поглощения снова уменьшается и далее, уже после полного окисления окиси азота, остается неизменной.

Коэффициенты поглощения окислов азота раствором едкого натра, определенные нами * при различном соотношении между окисью и двуокисью азота в газе, приведены в табл. 40. Общая степень поглощения означает поглощение окислов азота как в виде $NO+NO_2$, так и в виде NO_2 . Коэффициенты поглощения пересчитаны на элементарный азот.

Так как давлением окислов азота над водными растворами щелочей можно пренебречь, то расчет скорости поглощения окислов азота производится по уравнению

$$\ln \frac{C_0}{C_1} = kq \frac{Q}{v}, \text{ или } \ln(1-y) = -kq \frac{Q}{v} = -kq\tau,$$

где C_0 и C_1 — начальная и конечная концентрации нитрозных газов;

k — коэффициент поглощения, соответствующий количеству окислов азота, поглощаемых в одну секунду 1 м² поверхности насадки, смоченной жидкостью;

q — поверхность 1 м³ насадки в м²;

Q — свободный объем башни в части, заполненной насадкой, в м³;

v — объемная скорость проходящих газов в м³/сек;

y — степень поглощения;

τ — время поглощения в сек.

В табл. 41 и 42 приводятся полученные нами числовые величины коэффициентов скорости поглощения окислов азота растворами щелочи.

* ЖПХ 2, 167 (1939).

Таблица 40

Коэффициенты скорости поглощения окислов азота 20%-ным раствором NaOH при различном отношении NO : NO₂ в газе

Время 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
2% NO + NO ₂								
Общая степень поглощения, % . . .	44,7	52,8	54,0	61,6	61,2	51,0	40,0	21,0
Степень поглощения с получением NaNO ₂ , %	23,1	34,0	58,0	60,7	59,3	50,0	39,5	20,5
$k \cdot 10^3$ общий	0,765	0,97	1,01	1,24	1,23	0,928	0,66	0,303
$k \cdot 10^3$ с получением NaNO ₂	0,359	0,538	0,623	1,21	1,16	0,897	0,65	0,299
1% NO + NO ₂								
Общая степень поглощения, % . . .	33,0	41,0	44,2	54,0	53,0	47,0	39,2	21,0
Степень поглощения с получением NaNO ₂ , %	17,2	29,0	34,9	53,8	52,0	46,5	39,0	20,5
$k \cdot 10^3$ общий	0,517	0,682	0,757	1,01	0,97	0,823	0,644	0,303
$k \cdot 10^3$ с получением NaNO ₂	0,245	0,442	0,554	0,993	0,964	0,818	0,61	0,299

Так как в опытах определялось общее и частное поглощение (в виде только NO + NO₂ или только NO₂), то наряду с коэффициентами общего поглощения приводятся и коэффициенты частного поглощения, т. е. 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. 41 и 42, коэффициенты скорости поглощения окислов азота закономерно увеличиваются с повышением концентрации окислов азота в газе.

Повышение концентрации окислов азота в газе увеличивает движущую силу поглощения, что, естественно, приводит к увеличению скорости поглощения их растворами щелочей. Увеличение скорости поглощения особенно заметно при повышении концентрации окислов азота до 2—3%. Дальнейшее же повышение концентрации окислов азота, хотя и увеличивает скорость поглощения, но относительно меньше, чем при низкой

Таблица 41

**Коэффициенты скорости поглощения окислов азота 20%-ным
раствором NaOH**

При 25° и различном времени поглощения τ

Начальная концентра- ция окис- лов азота в % объемн.	$\tau = 7$ сек.			$\tau = 14$ сек.			$\tau = 28$ сек.		
	общая степень погло- щения в %	$k \cdot 10^3$		общая степень погло- щения в %	$k \cdot 10^3$		общая степень погло- щения в %	$k \cdot 10^3$	
		общий	частный		общий	частный		общий	частный
При поглощении NO_2									
0,5	24,0	0,356	0,341	28,0	0,215	0,205	35,4	0,143	0,135
1	33,0	0,520	0,503	39,0	0,320	0,307	45,8	0,198	0,189
2	45,8	0,795	0,753	49,2	0,438	0,417	53,2	0,246	0,238
5	53,1	0,980	0,920	56,0	0,533	0,506	58,2	0,283	0,266
10	56,5	1,080	1,02	59,6	0,587	0,535	62,5	0,318	0,298
При поглощении эквивалентной смеси $\text{NO} + \text{NO}_2$									
0,5	46,0	0,800	0,774	49,0	0,438	0,425	52,0	0,238	0,232
1	54,0	1,01	0,980	58,8	0,570	0,558	62,0	0,314	0,306
2	61,5	1,23	1,118	65,0	0,681	0,665	68,7	0,374	0,365
5	65,5	1,42	1,34	71,0	0,808	0,760	75,0	0,450	0,437
10	68,0	1,48	1,37	73,0	0,850	0,808	77,0	0,477	0,450

Таблица 42

**Коэффициенты скорости поглощения (общие) окислов азота разными
поглотителями**

При 25° и различном времени поглощения τ

Начальная концентрация окислов азота в % объемн.	Поглощающий раствор	Общий коэффициент поглощения $k \cdot 10^3$			
		$\tau = 7$ сек.		$\tau = 28$ сек.	
		при поглоте- нии NO_2	при поглоте- нии эквива- лентной смеси $\text{NO} + \text{NO}_2$	при поглоте- нии NO_2	при поглоте- нии эквива- лентной смеси $\text{NO} + \text{NO}_2$
0,5	18% Na_2CO_3	0,338	0,664	0,139	0,219
1		0,518	0,928	0,182	0,299
2		0,754	1,25	—	—
0,5	2% Na_2CO_3	0,36	0,598	0,135	0,202
1	15% NaNO_2	0,677	0,80	0,189	0,282
2	3% NaNO_3	0,822	1,07	0,268	0,323
0,5	10% Na_2CO_3	0,348	0,664	0,135	0,219
1	9% NaNO_2	0,538	0,920	0,189	0,310
	1% NaNO_3				

концентрации. Во всех случаях коэффициенты скорости поглощения эквивалентной смеси окиси и двуокиси азота ($\text{NO} + \text{NO}_2$) намного больше коэффициентов скорости поглощения двуокиси азота такой же концентрации (считая на элементарный азот). Однако с повышением содержания окислов азота разница между коэффициентами уменьшается. Так, для газа, содержащего 1% $\text{NO} + \text{NO}_2$, коэффициенты скорости поглощения будут почти в 2 раза больше таковых для газа, содержащего 1% NO_2 , а при концентрации в 10% они будут больше всего лишь в 1,5—1,3 раза.

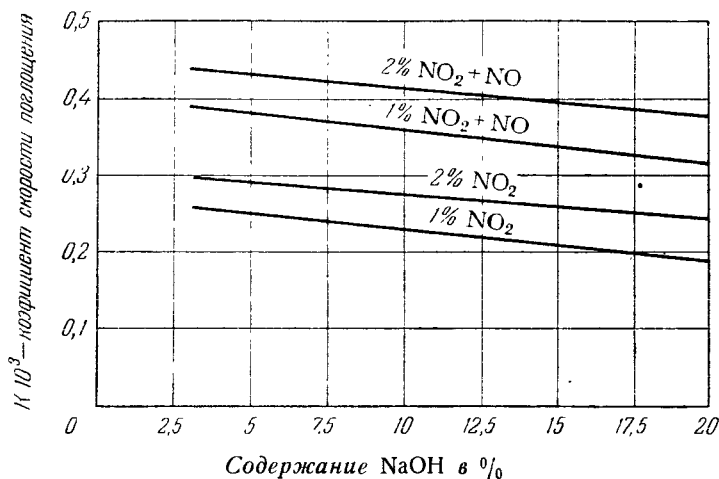


Рис. 35. Коэффициенты скорости поглощения окислов азота в зависимости от концентрации растворов едкого натра при 25°.

Коэффициенты скорости поглощения окислов азота также увеличиваются с понижением концентрации щелочи, вплоть до приближения к нейтральной реакции. В нейтральной и, в особенности, в кислой среде скорость поглощения снова уменьшается, причем в водной или азотнокислотной среде двуокись азота поглощается уже быстрее, чем трехокись азота.

Для сравнения ниже приводим коэффициенты скорости поглощения окислов азота водой при 25° и при времени поглощения 28 сек.:

$k \cdot 10^3$ для 1% NO_2 равно 0,206, а для 1% $\text{NO} + \text{NO}_2$ составит 0,117
 $k \cdot 10^3$ „ 2% NO_2 „ 0,240, „ „ 2% $\text{NO} + \text{NO}_2$ „ 0,166

Зависимость коэффициентов скорости поглощения окислов азота от концентрации растворов едкого натра приведена на рис. 35.

Следует, однако, добавить, что в заводских условиях получение щелочов повышенной концентрации и снижение в связи с этим расхода энергии на выпарку играют важную роль. С этим обстоятельством необходимо считаться в большей мере, чем со снижением скорости поглощения при получении щелочов высокой концентрации.

Скорость поглощения окислов азота раствором углекислого натрия несколько меньше, чем раствором едкого натра, так как выделяющаяся из соды углекислота замедляет поглощение двуокиси азота и, в особенности, трехокиси азота.

Скорость поглощения окислов азота растворами щелочей увеличивается с повышением давления газа. В табл. 43 и 44 приводятся данные С. Перельмана и Л. М. Канторович* по поглощению окислов азота раствором углекислого натрия под атмосферным и повышенным давлением.

Таблица 43

Поглощение NO_2 раствором Na_2CO_3 в зависимости от концентрации газа при различном давлении

Время поглощения в сек.	Давление 1 ата		Давление 6 ата	
	начальная концентрация газа в % объема.	степень поглощения в %	начальная концентрация газа в % объема.	степень поглощения в %
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	0,96	86	—	—

Таблица 44

Влияние состава поглощающего раствора на скорость поглощения окислов азота

Время поглощения 28 сек.

Содержание в г/л				Степень поглощения в %	
Na_2CO_3	NaHCO_3	NaNO_2	NaNO_3	давление 1 ата; концентрация газа 0,5%	давление 6 ата; концентрация газа 0,3%
110	20	36	15	77	90
2	3,8	100	12	66	81
5,7	1,3	352	63	67	80

* ЖХП 6, 3 (1940).

Коэффициент скорости поглощения k при поглощении NO_2 концентрации 0,35% раствором соды (110 г/л) под атмосферным давлением составляет 0,0003, а при поглощении $\text{NO} + \text{NO}_2$ той же концентрации и в тех же условиях — 0,00038. Под давлением 3 ата коэффициенты скорости поглощения будут соответственно равны 0,00044 для NO_2 и 0,0005 для $\text{NO} + \text{NO}_2$. При 4 ата коэффициенты скорости поглощения NO_2 и $\text{NO} + \text{NO}_2$ одинаковы и равны 0,0005.

Так же хорошо поглощаются окислы азота известковым молоком. Но при этом труднее получить щелока высокой концентрации. Из данных, приведенных в табл. 45, * видно, что известковое молоко, содержащее 50—70 г/л CaO , поглощает как NO_2 , так и смесь $\text{NO} + \text{NO}_2$ почти с одинаковой скоростью.

Таблица 45

Скорость поглощения нитрозных газов известковым молоком, содержащим 50—70 г/л CaO

Время поглощения в сек.	Начальная концентрация газа в %	Степень поглощения в %	Начальная концентрация газа в %	Степень поглощения в %
	При поглощении NO_2		При поглощении $\text{NO} + \text{NO}_2$	
9	0,46	80	0,47	78
18	0,52	89	0,51	88
28	0,60	94,5	0,65	92

Аналогичные опыты, проведенные с суспензией известняка примерно такой же концентрации, показали, что степень поглощения двуокиси азота была ниже на 10—14%, чем при применении известкового молока.

Исходя из стоимости щелочей, было бы выгодно применять известковое молоко, но трудности переработки щелоков малой концентрации заставляли применять углекислый натрий — более дорогой продукт по сравнению с известью. Однако в настоящее время эти трудности преодолены, и известковое молоко найдет в ближайшее время широкое применение на наших заводах.

Результаты опытов по поглощению окислов азота, проведенных в колоннах разных типов, представлены в табл. 46.

Как показали результаты практического применения метода поглощения окислов азота аммиачной водой на одном заводе, максимальная степень использования окислов азота едва достигает 80% при сравнительно небольших потерях с уходящими нитрозными газами. Это связано с разложением азотистокислого аммония, образующегося в процессе поглощения окислов азота.

* ЖНХ 6, 3 (1940).

Таблица 46

Скорость поглощения NO_2 раствором Na_2CO_3 (плотность 1,14)Концентрация газа 0,32—0,27 $\frac{1}{10}$ объема.

Время пребывания газа в колонне в сек.	Колонна барботажного типа		* Колонна с насадкой
	4 тарелки	6 тарелок	
18	48	—	80
28	54	71	90

Примечание: Скорость газа в прорезе колпачка барботажной колонны 1,15—0,5 м/сек.

Во всех случаях поглощения нитрозных газов низкой концентрации соотношение скоростей поглощения NO_2 и $\text{NO} + \text{NO}_2$ при разных методах изменяется незначительно. Чистые газы ведут себя несколько иначе.

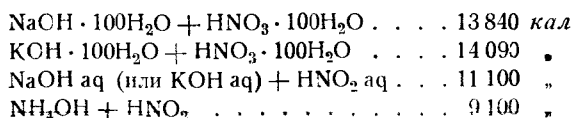
Скорость поглощения и даже соотношение между скоростями поглощения каждого газа резко меняются в зависимости от состояния газовой и жидкой фаз *. Так, при спокойном соприкосновении газа с растворами щелочей, при непосредственном поверхностном поглощении скорость поглощения NO_2 больше, чем $\text{NO} + \text{NO}_2$. При барботажном методе поглощения с большей скоростью газа и жидкости скорости поглощения NO_2 и $\text{NO} + \text{NO}_2$ мало отличаются друг от друга.

С практической точки зрения основной задачей является поглощение окислов азота низкой концентрации от 0,3 до 1%. В этом случае для улавливания щелочами дополнительно 5% окислов азота под атмосферным давлением, чтобы довести степень общего поглощения с 94 до 99%, необходимо 12—14 м³ реакционного объема на 1 т аммиака, окисляемого в сутки. В дальнейшем при расширении щелочного поглощения за счет сокращения кислотного поглощения возможна переработка окислов азота большей концентрации, чем 1%.

Необходимо рассмотреть также вопрос о влиянии температуры на скорость поглощения окислов азота растворами щелочей.

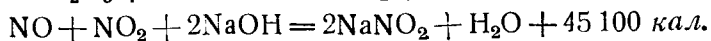
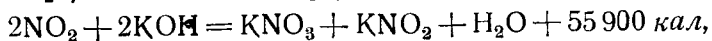
Теплота реакции взаимодействия окислов азота с растворами щелочей складывается из теплот образования окислов азота, азотной и азотистой кислот и нейтрализации последних щелочью.

Ниже приводятся данные о теплоте нейтрализации азотной и азотистой кислот щелочами:



* Укр. хим. журн. 10, 443 (1937).

Зная теплоту нейтрализации и теплоту образования кислот, можно рассчитать общую теплоту реакции образования солей в растворе:



Расчеты показывают, что при плотности орошения раствором едкого натра, равной $5 \text{ м}^3/\text{час}$ на 1 м^2 площади башни, повышение температуры газа и жидкости при поглощении газа, содержащего 1% NO_2 , составит $8,4^\circ$, а при содержании в нем 1% $\text{NO} + \text{NO}_2$ составит $6,5^\circ$. С повышением концентрации окислов азота соответственно повышается и температура циркулирующего раствора и газа.

За счет теплот окисления окиси азота и разбавления раствора температура может сильно возрастать.

По исследованию А. Г. Животовского, скорость поглощения окислов азота почти не изменяется с повышением температуры раствора едкого натра от 17 до 65° . Известно также, что при получении азотистокислого натрия из окислов азота поглощением их непосредственно после контактных аппаратов при температуре газа до 70° скорость поглощения трехокси 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 теплоту реакции охлаждением циркулирующих щелоков. Если количество поглощенных окислов азота незначительно, как это имеет место в настоящее время в заводской практике, то охлаждение циркулирующих щелоков в щелочных башнях не производится.

33. Соотношение скоростей окисления окиси азота и поглощения окислов азота щелочами

В современных установках для поглощения окислов азота растворами щелочей в щелочных башнях одновременно протекают два процесса: гомогенная реакция — окисление окиси азота — и поглощение полученных окислов азота растворами щелочей, происходящее в основном при соприкосновении газа с жидкостью. Так как степень окисления NO в NO_2 пропорциональна свободному объему, занимаемому газовой фазой, а количество поглощенных окислов азота пропорционально поверхности соприкосновения нитрозных газов с жидкой фазой, то основным требованием, предъявляемым к насадке, является

наличие максимального свободного объема в башне при наиболее развитой поверхности, образованной насадкой. Приведенные в табл. 47 и 48 данные позволяют сравнить скорость реакции окисления NO со скоростью поглощения растворами щелочей образовавшихся окислов азота.

Таблица 47

Время окисления окиси азота различной концентрации в сек.

Состав газа	Степень окисления в %				
	25	40	50	75	95
0,5% NO + 2,75% O ₂	103	206	318	970	6300
1% NO + 3% O ₂	48	97	149	457	3100

Таблица 48

Время поглощения окислов азота щелочным раствором в сек.

Подсчитано по константам приведенным в табл. 42

Состав газа	Степень поглощения в %				
	25	40	50	75	95
0,5% NO ₂	19,5	34,2	46,7	93	202
0,5% NO + NO ₂	11,9	21,0	28,7	57,5	124
1% NO ₂	13,7	24,5	33	65	144
1% NO + NO ₂	8,4	15	20,2	41	87

Из табл. 47 и 48 видно, что скорость окисления NO в несколько раз меньше скорости поглощения окислов азота такой же концентрации. Эта разница будет тем больше, чем меньше концентрация NO в газе. При одновременном протекании реакции окисления NO и поглощения окислов азота скорость реакции окисления уменьшается еще быстрее, так как вместе с образовавшейся в процессе окисления NO₂ поглощается и эквивалентное количество NO. Таким образом, концентрация NO в газе снижается, скорость окисления ее еще больше уменьшается, что в свою очередь задерживает и поглощение окислов азота.

При окислении NO с одновременным поглощением образующейся NO₂, вместе с равным количеством NO в виде NO + NO₂, изменение концентраций NO в уравнениях

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

и

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

будет пропорционально не $(a - x)$, а $(a - 2x)$.

В этом случае скорость реакции окисления NO при малой концентрации последней и большом избытке кислорода, когда его концентрацию можно считать постоянной величиной, выражается, по нашим данным, уравнением

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

После интегрирования и замены $\frac{x}{a} = \tau$, где α — степень окисления NO, получим уравнение для расчета времени окисления NO при одновременном поглощении образующихся окислов азота:

$$\tau = \frac{2x}{k a b (1 - 2\tau)}.$$

Для аналогичных условий, но без поглощения образующихся окислов азота, время окисления NO определяется, как и обычно, уравнением

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

Рассчитанное по этому методу время окисления NO представлено в табл. 49.

Таблица 49

Время окисления окиси азота в сек. при 25°

Состав газа	Степень окисления NO в %					
	10	20	30	40	45	49
Для самостоятельно протекающей реакции окисления NO						
0,5% NO; 2,75% O ₂	34,5	77,4	132	206	254	298
1% NO; 3% O ₂	15,6	35,5	60,8	94,5	116	137
При одновременном протекании реакции окисления NO и процесса поглощения NO + NO ₂						
0,5% NO; 2,75% O ₂	77,4	206	464	1236	2868	15 170
1% NO; 3% O ₂	35,6	94,5	213	567	1273	6940

Анализируя данные, представленные в табл. 47 и 49, можно заключить, что скорость окисления NO при самостоятельном протекании этой реакции в несколько раз больше, чем при одновременном поглощении полученных окислов азота. Так для окисления NO на 40% в газе, содержащем 1% NO, при

одновременном поглощении образующихся окислов азота требуется 567 сек., в то время как только для поглощения $\text{NO} + \text{NO}_2$ на 80% нужно всего около 75 сек.

Переход к поглощению окислов азота растворами щелочей более высокой концентрации вызовет уменьшение времени пребывания газа в поглотительных аппаратах.

Необходимо также стремиться к тому, чтобы в щелоках получалось как можно больше азотистокислой соли, а не азотной кислоты. Дело в том, что если даже направлять на поглощение окислы азота в виде NO_2 , то при этом можно получить только 50% азотнокислой соли и 50% азотистокислой. Между тем время, необходимое для окисления NO в NO_2 , исчислялось бы часами, да и скорость поглощения NO_2 значительно меньше скорости поглощения эквивалентной смеси $\text{NO} + \text{NO}_2$. Поэтому с технологической точки зрения выгодно вести поглощение окислов азота в виде N_2O_3 , которая быстрее образуется и легче поглощается щелочью, а затем перерабатывать азотистокислые соли в азотнокислые. Это обстоятельство имеет наибольшее значение при переработке газов низкой концентрации.

На практике в щелоках образуется от 5 до 20% азотнокислых солей от общего количества солей. Частично это происходит вследствие увлечения нитрозными газами в щелочные башни брызг и паров азотной кислоты, а также вследствие процесса инверсии азотистокислых солей, протекающего в башнях.

При одновременном окислении NO и поглощении получаемых окислов необходимо для увеличения скорости процесса изменять те условия, которые обеспечивают ускорение реакции окисления NO, а именно: низкую температуру, бодьшой свободный объем в башне и большую долю щелочного поглощения в общем процессе поглощения нитрозных газов.

Вместе с тем наиболее правильным решением вопроса об интенсификации процесса поглощения щелочными растворами окислов азота малой концентрации является проведение процесса в две отдельные последовательные стадии: окисление и поглощение.

Из сказанного следует, что если процесс окисления NO и подготовку окислов к поглощению вести отдельно от самого процесса поглощения, то концентрация NO не будет уменьшаться (в этом случае NO из газа не будет удаляться вместе с NO_2), и для образования N_2O_3 потребуется меньше времени, чем при параллельно идущем поглощении. В самом деле, для окисления на 40% газа, содержащего 1% NO, при одновременном поглощении требуется 567 сек. При раздельном ведении процесса для окисления NO такой же концентрации требуется 94,5 сек. и для поглощения $\text{NO} + \text{NO}_2$ 75 сек., т. е. всего 170 сек. вместо 567 сек.

Для осуществления отдельного проведения процессов необходимо установить перед щелочными поглотительными башнями специальную окислительную башню.

34. Насадка в щелочных башнях и плотность орошения

Когда реакция окисления окиси азота протекает одновременно с поглощением окислов азота, необходимо применять в башнях щелочного поглощения такую насадку, которая наряду с максимальной поверхностью обладает и максимальным свободным объемом.

Иное требование предъявляется при отдельном проведении сначала окисления окиси азота в окислительной башне и затем поглощения окислов азота в поглотительных башнях. В этом случае назначение щелочных башен заключается только в поглощении окислов азота. Поэтому здесь необходимо применять кольца меньшего размера, обладающие большой удельной поверхностью ($50 \times 50 \times 5$ мм и $25 \times 25 \times 3$ мм).

Вопрос о материале насадки имеет большое значение при применении в качестве поглотителя известкового молока, так как оно замазывает кольца, оседает на насадке и часто забивает щелочные башни. Для устранения этого нежелательного явления можно применять глазированные кольца. Иногда применяют хордовую насадку*, что позволяет почти полностью устранить забивание башен известью.

При определении количества орошения нужно исходить из необходимости достижения полной смачиваемости всей поверхности насадки. Не зная точно ни скорости истечения жидкости по поверхности, ни толщины стекающего слоя ее, 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, и будет соответствовать полной смачиваемости насадки. Эта плотность орошения для колец $50 \times 50 \times 5$ мм соответствует около $8 \text{ м}^3/\text{час}$ на 1 м^2 площади сечения башни**.

Зависимость степени поглощения от плотности орошения и от состава газов показана на диаграмме рис. 36.

В щелочных башнях количество орошения играет значительно большую роль, чем в других поглотительных аппаратах, поскольку возможно образование слабо орошаемых участков насадки, где могут происходить нейтрализация щелочи и инверсия

* Хордовая насадка представляет собой деревянные решетки, состоящие из отдельных сегментов. В собранном виде решетки заполняют все сечение башни.

** ЖПХ 2, 167 (1939).

растворов азотистокислых солей. Для устранения инверсии, которая связана с переходом NO_2 в NO , необходимо повысить плотность орошения.

На одном заводе при применении известкового молока плотность орошения хордовой насадки достигала $40 \text{ м}^3/\text{м}^2 \text{ час}$.

Если С. Перельман и Л. М. Канторович пришли к выводу о нецелесообразности поглощения окислов азота барботажным методом (см. табл. 46, стр. 143), то И. Н. Кузьминых и Е. Аигина

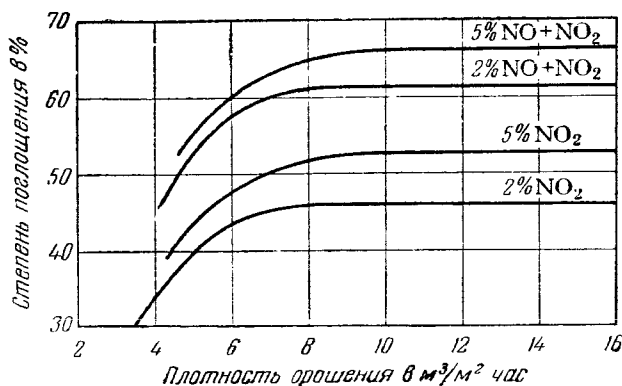


Рис. 36. Степень поглощения окислов азота растворами щелочи в зависимости от плотности орошения.

считают вполне рациональной замену насадочных башен для поглощения окислов азота щелочами поглотительными колоннами барботажного типа. На основании результатов исследования эти авторы утверждают, что для поглощения 1%-ного нитрозного газа на 90% в виде N_2O_3 при скорости газа в прорезях барботеров 2 м/сек достаточно всего 4 тарелок. При этом объем барботажной колонны оказывается почти в 20 раз меньше объема насадочной башни.

35. Влияние линейной скорости газа и давления на скорость поглощения окислов азота

Теоретически скорость поглощения определяется скоростью диффузии газа через газовую и жидкую пленки у поверхности раздела фаз. Уменьшение толщины жидкой пленки, которая определяется отношением вязкости жидкости к ее плотности, снижает сопротивление этих пленок и, следовательно, увеличивает скорость поглощения. К факторам, способствующим уменьшению сопротивления жидкой пленки, относятся быстрое перемешивание орошающей жидкости и повышение плотности орошения. Уменьшению сопротивления газовой пленки способствуют

также увеличение скорости движения газа вдоль поглощающей поверхности и понижение температуры. С понижением температуры вязкость газа уменьшается, и это значительно больше влияет на диффузию газа через пленку, чем соответствующее уменьшение скорости движения молекул.

Наиболее важным средством уменьшения сопротивления газовой пленки и, следовательно, увеличения скорости поглощения является повышение скорости газа в поглотительных башнях. Так, при уменьшении времени пребывания газа в поглотительной башне с 28 до 7 сек., т. е. в 4 раза, степень поглощения уменьшается всего лишь на 10—15%. Однако повышение скорости газа должно быть особенно эффективно при раздельном и последовательном проведении процессов окисления NO и поглощения окислов азота. Увеличение линейной скорости газа, применение насадки с большой поверхностью и отделение реакции окисления NO от поглощения окислов азота являются важными элементами интенсификации щелочного улавливания окислов азота.

При одновременном окислении NO и поглощении окислов азота линейная скорость практически утрачивает свое значение, поскольку контролирующей стадией является скорость окисления окиси азота. Там попрежнему главную роль будет играть время пребывания газа в поглотительной башне.

С повышением давления, по данным С. Перельмана и Л. М. Канторович, степень поглощения повышается. Наибольшее увеличение степени поглощения наблюдается при повышении давления до 3 *ата*. Под давлением 6 *ата* процесс контролируется не скоростью окисления, а скоростью поглощения.

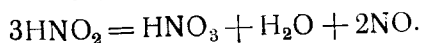
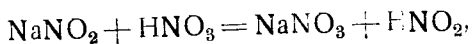
Известно несколько заводов, где нитрозные газы после кислотного поглощения в колоннах под давлением 5 *ата* подвергаются щелочному поглощению в двух последовательно соединенных между собой насадочных башнях с поверхностным орошением. Поглощение окислов азота производится известковым молоком. При этом улавливается до 6% всего количества окислов азота, поступившего из контактного отделения на поглощение.

Следует, однако, указать, что применение щелочного поглощения окислов азота имеет большое значение главным образом для установок, работающих под атмосферным давлением.

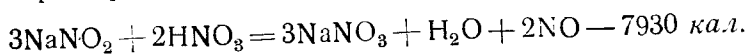
36. Инверсия растворов азотистокислых солей

При современном технологическом процессе поглощения окислов азота растворами щелочей всегда получается смесь азотистокислой и азотнокислой солей (так называемые нитрит-нитратные шелока). Упарка полученных шелоков дает смесь, содержащую от 10 до 30% азотнокислых и от 90 до 70%

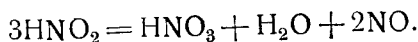
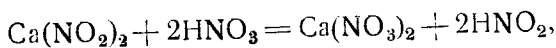
азотистокислых солей. Разделение смеси на азотистокислую и азотнокислую соль методом фракционной кристаллизации экономически невыгодно вследствие необходимости применения двух-трех перекристаллизаций. Поэтому в технике азотистокислые соли переводят в азотнокислые окислением нитрит-нитратного раствора азотной кислотой. Этот процесс называется *инверсией*. Происходящие при этом реакции протекают по следующим уравнениям:



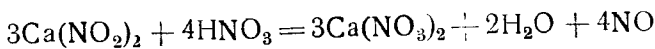
Суммарная реакция может быть выражена уравнением



При применении растворов азотистокислого кальция протекают аналогичные реакции:



Суммарно



Расход азотной кислоты составляет от 0,71 до 1 моля на 1 моль азотистокислого натрия.

По некоторым данным, реакция инверсии имеет бимолекулярный характер, и поэтому скорость процесса определяется первой реакцией. При соотношении $\text{NaNO}_2 : \text{HNO}_3 = 1 : 1$ скорость реакции будет определяться уравнением:

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a-x)^2, \text{ или } k\tau = \frac{x}{(a-x)a}; \quad x = \frac{k\tau a^2}{1 + k\tau a},$$

где x — количество NaNO_2 , прореагировавшего к моменту τ ;

τ — время реакции в мин.;

k — константа скорости;

a — начальная концентрация раствора NaNO_2 в моль/л.

Эмпирическая зависимость k от температуры в пределах 27—70° следующая:

$$\lg k = 11,47 - \frac{3767}{T}.$$

Расчеты продолжительности операции инверсии при различных температурах представлены в табл. 50.

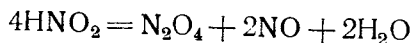
Таблица 50

Продолжительность инверсии

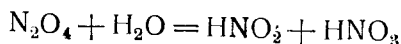
α начальная концентрация NaNO ₂ в г/л	(α - x) конечная концентрация NaNO ₂ в г/л	Время инверсии в минутах при температуре		
		24°	50°	70°
300	0,2	3126	215	57
400	0,2	3336	222	60

И. Р. Кричевским и Л. М. Канторович * показано, что скорость инверсии определяется скоростью разложения азотистой кислоты, образующейся в процессе реакции. При этом происходит сильное пересыщение раствора выделяющейся NO. Это пересыщение в 25—70 раз превышает общую растворимость NO в растворе в условиях равновесия. Даже после нейтрализации раствора и прекращения распада азотистой кислоты выделение растворенного NO продолжается еще в течение 1 часа. Содержание же NO в растворе, как видно из уравнений (1) и (2) (см. п. 22), ведет к задержке распада азотистой кислоты и, следовательно, к уменьшению скорости реакции.

При наличии недиссоциированной азотистой кислоты при данном парциальном давлении NO скорость разложения азотистой кислоты в соответствии с реакциями



и



будет определяться уравнением

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1 \frac{(a-x)^4}{p_{\text{NO}}^3}; \quad k_1\tau = \frac{p_{\text{NO}}^2}{2} \left[\frac{1}{(a-x)^3} - \frac{1}{a^3} \right],$$

где x — количество выделившейся окиси азота за время τ ;

τ — время в мин.;

k_1 — константа скорости прямой реакции, находящаяся по уравнению (3) (см. § 22);

a — начальная концентрация азотистой кислоты в моль/л;

p_{NO} — парциальное давление окиси азота в газе в атм.

Количество разложившейся азотистой кислоты соответствует $3/2$ выделившейся NO.

* ЖХИ 2, 139 (1935).

Скорость разложения азотистой кислоты сильно увеличивается с повышением температуры, а также при понижении парциального давления NO и при интенсивном пропускании через раствор газа.

Влияние температуры на скорость инверсии азотистокислого калия очень значительно, хотя и меньше, чем это соответствует распаду азотистой кислоты (табл. 51).

Таблица 51

**Изменение концентрации KNO_2 при инверсии
в зависимости от времени реакции и температуры**
 $\text{KNO}_2 : \text{KNO}_3 = 1 : 5$. Скорость продуваемого воздуха 2 л/мин

Время в мин.	Температура в °C			
	50	60	70	80
Концентрация KNO_2 в %				
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
Конечная концентрация HNO_2 в г/л				
	8,3	7,84	7,79	7,1

При увеличении скорости пропускаемого воздуха растет и скорость инверсии.

При ведении процесса инверсии в заводских условиях с продувкой воздухом при кислотности раствора 0,5—0,6% и 18° продолжительность операции достигает 20—22 час. За это время содержание азотистокислой соли падает до 0,3—0,5 г/л. При 55° продолжительность операции инвертирования такого же раствора снижалась до 7 час. В настоящее время при 70—90° в больших инверторах операцию заканчивают за 2—4 часа.

Вследствие большой продолжительности инверсии процесс ведут в аппаратах периодического действия. Перемешивание раствора производится воздухом. Максимальная скорость его в данном случае определяется необходимостью получить выделяющиеся при инверсии окислы азота в достаточно концентрированном виде. Проведение процесса под вакуумом уменьшает потери окислов азота и способствует большей скорости удаления их из раствора.

Для увеличения поверхности соприкосновения раствора с воздухом инверторы часто заполняют фарфоровыми кольцами. При инверсии щелоков азотистокислого кальция насадку необходимо удалить, так как кремневая кислота, содержащаяся

в извести, оседает на поверхности колец, образуя твердый цементирующийся слой.

Создание высокой кислотности безусловно уменьшает продолжительность операции, но с точки зрения расхода азотной кислоты это мало целесообразно.

Скорость инверсии очень велика в начале операции и быстро уменьшается в конце, когда содержание азотистокислой соли крайне мало. Так, инверсия происходит на 90—95% за первую треть времени, инверсия же остального количества азотистокислого натрия длится $\frac{2}{3}$ времени. Добавление азотной кислоты к инвертируемому раствору азотистокислой соли следует вести постепенно, так как в начале процесс инверсии сопровождается бурным выделением окислов азота.

И. Р. Кричевский и Л. М. Канторович предложили проводить инверсию в насадочной башне непрерывного действия. Как показывают их опыты, скорость инверсии азотистокислого калия в этом случае увеличивается почти в 20 раз по сравнению с барботажным периодическим методом. При применении непрерывной инверсии башню орошают смесью щелоков и азотной кислоты, а воздух подают снизу и направляют противотоком по отношению к жидкости. В этом случае будут получаться нитрозные газы с постоянной концентрацией окислов азота. Этот метод находит сейчас широкое применение. Соблюдение необходимого температурного режима производится предварительным нагреванием инвертируемой жидкости. При плотности орошения $0,8 \text{ м}^3$ на 1 м^2 площади башни в 1 час, температуре 90—105° и времени пребывания жидкости в башне около 1 мин. выходящие щелока будут содержать всего 0,2—0,4 г/л NaNO_2 .

Если для продувки инвертора применять кислород и регулировать количество его, можно получить окислы азота высокой концентрации. Так, при инверсии кальциевых щелоков получается газ, содержащий 50—70% NO и 12—15% CO_2 .

Известно несколько заводов, получающих таким путем окислы азота для производства концентрированной азотной кислоты методом прямого синтеза.

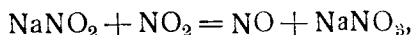
Как правило, после инвертирования нейтрализуют свободную кислоту, применяя для этого соду или едкий натр. Последний более удобен, так как при нейтрализации едким натром можно избежать образования двууглекислого натрия.

С. Перельман рекомендует проводить инверсию азотистокислого натрия под давлением. По его данным, повышение давления увеличивает скорость инверсии и одновременно уменьшает расход азотной кислоты.

Вопрос о применении кислорода для перемешивания раствора при инверсии азотистокислых солей под атмосферным и под повышенным давлением имеет большое значение не столько для

ускорения инверсии, сколько для получения концентрированных окислов азота (предложение А. Г. Животовского) *.

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. Поэтому, если суммарный процесс можно выразить уравнением



то в действительности он связан сначала 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 двуокись. Двуокись азота взаимодействует с водой с образованием азотной и азотистой кислот.

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 двуокиси азота, оптимальная температура инверсии азотистокислых солей окислами азота будет ниже, чем при инверсии азотистокислых солей азотной кислотой. По данным А. Г. Животовского ** оптимальная температура лежит между 20 и 40°.

О скорости инверсии растворов азотистокислых солей окислами азота можно судить по данным Е. Г. Седашевой ***, приведенным ниже. Они показывают зависимость степени использования окислов азота для инверсии растворов азотистокислого натрия, содержащих 250 г/л NaNO_2 и 50 г/л NaNO_3 , от времени инверсии (температура 20° и поверхность насадки 110 м² в 1 м³ объема):

Время инверсии в сек.	5	10	25
Степень использования (в %) дву- окиси азота при концентрации 5%	15,44	24,26	40,0
Степень использования (в %) дву- окиси азота при концентрации 9%	24,23	48,8	72,33

Опытами А. Г. Животовского установлено, что инверсия азотистокислого натрия окислами азота с концентрацией 9,7% протекает с постоянной кислотностью около 0,3 г-моль/л, причем скорость инверсии будет все время примерно одинаковая; только в конце процесса увеличивается кислотность и уменьшается скорость инверсии.

* ЖПХ 20. (1936).

** Химстрой 7, 380 (1934).

*** Укр. хим. журн. 11 (1936).

Применение башен для инверсии растворов азотистокислых солей нитрозными газами дало хорошие результаты.

Полученные после инверсии щелока обычно направляются на упарку и кристаллизацию. Получающиеся кристаллы содержат до 99—99,5% азотнокислой соли.

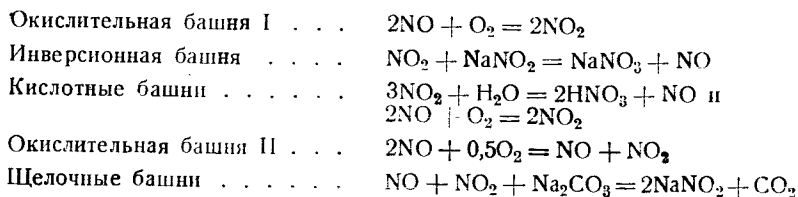
37. О комбинировании производств азотной кислоты и азотнокислых удобрений

Производство азотнокислых солей при получении азотной кислоты может быть увеличено посредством расширения щелочного поглощения окислов азота за счет снижения кислотного поглощения.

Если проанализировать скорость образования азотной кислоты, скорость поглощения окислов азота растворами щелочей и инверсии растворов азотистокислых и азотнокислых солей в зависимости от соотношения кислотного и щелочного поглощения окислов азота, то можно прийти к выводу о том, что при комбинировании кислотного и щелочного поглощения окислов азота могут быть достигнуты при определенном соотношении между выработкой азотной кислоты и ее солей минимальное время протекания процесса и минимальный объем поглотительных башен.

Время протекания реакции при получении азотной кислоты и азотнокислого натрия из окислов азота, полученных окислением 1 т аммиака, найденное нами расчетным путем, приведено в табл. 52.

При этом последовательность операций и протекающие в отдельных аппаратах реакции приняты следующими:



Необходимый реакционный объем, выраженный в м^3 на 1 т аммиака, окисляемого в сутки, вычислен по уравнению

$$V = 0,145 \cdot 1,3 \cdot \tau,$$

где 0,145 — средний объем газа, подвергающегося поглощению, в $\text{м}^3/\text{сек}$;

1,3 — коэффициент, учитывающий объем насадки в поглотительных башнях и объем труб в окислительных башнях;

τ — общее время протекания реакции в сек.

Таблица 52

Время протекания реакций в сек. при получении HNO_3 и азотнокислых солей в различных соотношениях

Концентрация аммиака 9,5%; температура 25°; степень поглощения 95%

Аппарат	Образование HNO_3 в %							
	95	90	80	70	60	40	20	0
	Образование NaNO_3 в %							
	0	5	15	25	35	55	75	95
Окислительная башня I	0	13	17	22	30	63	170	720
Инверсионная башня	0	5	11	17	23	42	65	105
Кислотные башни . .	905	463	186	85	42	16	5	0
Окислительная башня II	0	75	83	77	32	42	33	30
Щелочные башни . .	0	22	37	43	48	55	59	62
Всего	905	578	334	224	205	218	332	917
Реакционный объем в м^3								
	171	109	63	46	39	41	63	173

Время протекания всех реакций и соответствующий ему реакционный объем, приходящийся на 1 т аммиака, окисляемого в сутки, в зависимости от соотношения кислотного и щелочного поглощения окислов азота приведены на рис. 37.

Как видно, максимальная скорость реакции, а следовательно, минимальный объем поглотительного пространства имеет место тогда, когда получение азотной кислоты составляет 70—40% (в среднем 50%) и азотнокислых солей 25—55% (в среднем 45%).

В этом случае реакционный объем на 1 т аммиака сократится с 171 до 40 м^3 , т. е. в 4 с лишним раза. Этот метод работы даст возможность сократить расход металла на сооружение башен.

Несмотря на то, что расчет производился для указанной выше схемы процесса получения азотной кислоты и азотнокислых солей, найденная закономерность будет иметь место и при инверсии растворов азотистокислых солей в инверторах периодического и непрерывного действия не нитрозными газами, а азотной кислотой.

Весьма существенным является то, что расширение щелочного поглощения создает широкую основу для получения концентри-

рованных окислов азота, идущих на непосредственное производство концентрированной азотной кислоты.

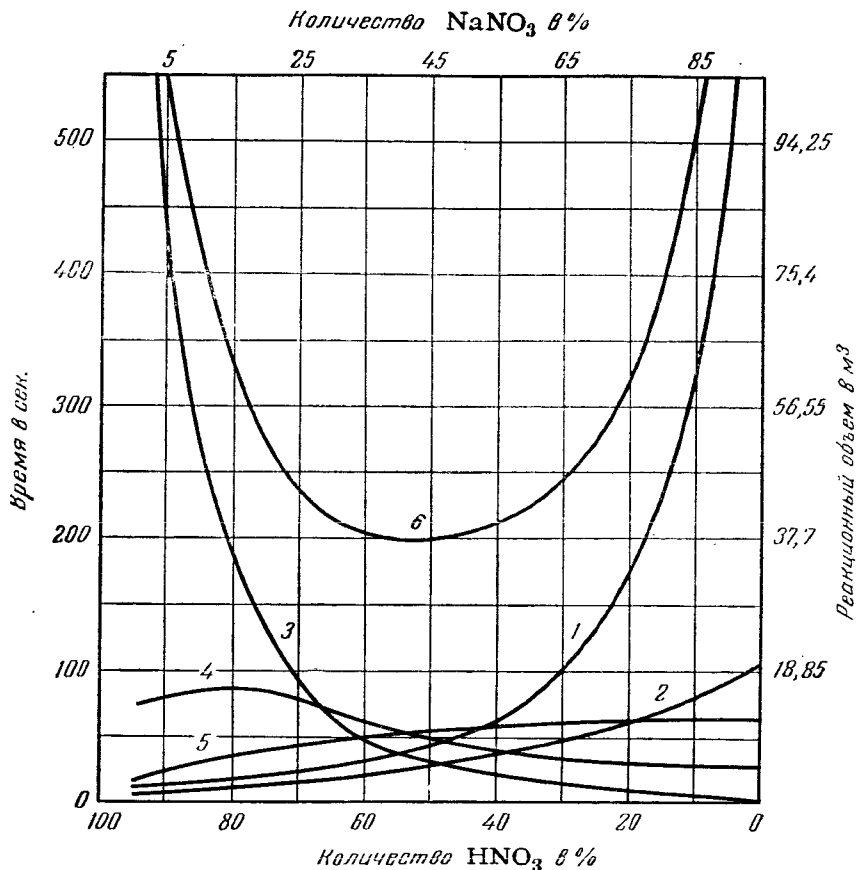


Рис. 37. Зависимость времени протекания реакций и поглотительного объема от соотношения получаемой азотной кислоты и азотнокислого натрия:

1—кривая окисления окиси азота в первой башне; 2—кривая инверсии; 3—кривая кислотного поглощения; 4—кривая окисления окиси азота во второй башне; 5—кривая щелочного поглощения; 6—кривая суммарного процесса—количества окисляемого газа из 1 т аммиака в сутки.

38. Условия получения растворов азотистокислых и азотнокислых солей высокой концентрации

Для поглощения окислов азота содой последнюю растворяют в воде до содержания, близкого к насыщению раствора. Содержание соды в растворе определяет и концентрацию нитритно-нитратных щелоков. Максимальная растворимость Na_2CO_3 в воде равна 33,8% при 35°, а при 30° она составляет всего 29%. Этим

и обуславливается получение на практике щелоков, содержащих всего около 250 г/л NaNO_2 и около 50 г/л NaNO_3 .

После инверсии и нейтрализации щелока направляют на упарку, где их концентрацию доводят до 600—700 г/л, а затем они поступают на кристаллизацию. Вполне понятно, что получение щелоков высокой концентрации имеет большое значение как для интенсификации инверсионных установок, так и, в особенности, для снижения расхода пара на концентрирование щелоков перед кристаллизацией.

В настоящее время осуществлен способ, по которому непосредственно в щелочных башнях получают более концентрированные, чем указано выше, щелока. Согласно этому способу, циркулирующие щелока донасыщают содой или, в случае применения известкового молока, известью. Это мероприятие возможно потому, что растворимость азотистокислого и азотнокислого натрия в воде больше растворимости соды. Так, растворимость NaNO_2 при 30° составляет 48%, а NaNO_3 49%. Отсюда следует, что полученные после поглощения окислов азота щелока очень далеки от насыщения.

Совместная растворимость азотистокислого и углекислого натрия, определенная нами *, представлена в табл. 53 и на диаграмме рис. 38.

Таблица 53

Совместная растворимость NaNO_2 и Na_2CO_3 в воде при 30°

NaNO_2 в %	Na_2CO_3 в %	$\text{NaNO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ в %	Плотность раствора $\text{NaNO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ в г/см 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
40,35	4,31	44,66	1,367
43,80	1,79	45,59	1,376
46,20	0	46,20	1,372

Из табл. 53 и диаграммы рис. 38 следует, что по мере нейтрализации углекислого натрия и превращения его в азотистокислый или азотнокислый натрий представляется возможным снова производить насыщение щелоков содой и работать так до

* ЖХП 1, 26 (1938).

получения концентрации, близкой к полному насыщению раствора азотистокислым натрием, т. е. до 46,2%, или 636 г/л.

Донасыщение циркулирующих щелоков содой производят в тех же сборниках, где собираются стекающие из башен щелока.

Ниже приводятся данные заводских опытов по получению концентрированных растворов азотистокислого натрия посред-

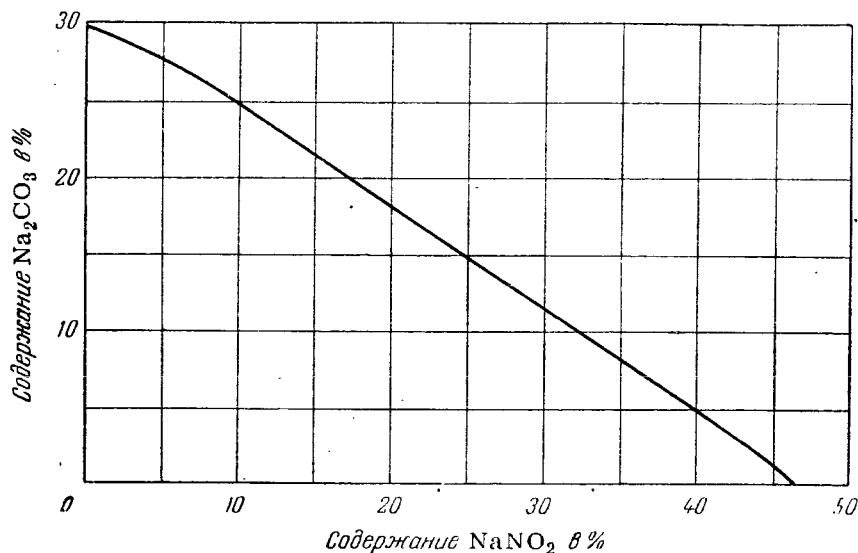


Рис. 38. Растворимость углекислого натрия и азотистокислого натрия в воде при 30° в совместном присутствии.

ством добавки соды к циркулирующим щелокам (опыты проведены И. Р. Лоренсом). Полученные данные показывают изменение концентрации циркулирующих щелоков в щелочных башнях при непрерывном насыщении щелоков содой:

Время в часах	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Содержание NaNO_2 в г/л .	276,3	307,5	342	387,5	399	426	440	500	517	524,5
Содержание NaNO_3 в г/л .	28,2	30,0	—	—	—	34,3	35,6	—	—	41,1

Этими опытами показана 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 метод получения щелоков высокой концентрации в случае применения извести. Если растворимость гидрата окиси кальция в воде мала, то растворимость

азотистокислого и азотнокислого кальция очень велики и больше растворимости соответствующих натриевых солей. В этом случае циркулирующие в щелочных башнях щелока можно использовать для гашения извести и тем самым создать условия для получения растворов азотистокислого и азотнокислого кальция высокой концентрации.

При поглощении окислов азота известковым молоком осуществление метода донасыщения циркулирующих щелоков сухой известью позволило получать на ряде заводов щелока высокой концентрации, а именно следующего состава:

$\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$. . .	220—250 г/л	CaCO_3 . . .	30—40 г/л
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. . .	25—35 „	CaO	5—10 „

Большие трудности при применении известкового молока вызваны накоплением углекислого кальция. На одних заводах от него избавлялись фильтрованием, а на других посредством нейтрализации азотной кислотой в процессе инверсии.

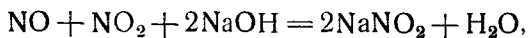
Этот метод получения щелоков высокой концентрации может дать особенно большой эффект при комбинированном способе получения азотной кислоты и азотнокислых солей, где количество перерабатываемых щелоков будет в десятки раз больше, чем на современных установках; кроме того, этот метод эффективен при использовании нитрозных газов инверсии для получения концентрированной азотной кислоты и чистого азотистокислого натрия.

В настоящее время нитратные щелока после инверсии используются и для получения азотнокислого калия конверсионным способом.

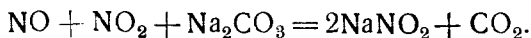
39. Получение азотистокислого натрия

Наряду с получением из окислов азота азотнокислых солей большое значение имеет и получение азотистокислых солей и, в частности, азотистокислого натрия. Современный способ получения азотистокислого натрия основан на поглощении слабо окисленных окислов азота растворами щелочей. Начало развития этого способа положил Д. М. Муретов *, предложивший его в 1871 г. взамен старого способа — сплавления селитры со свинцом.

Реакция получения азотистокислого натрия протекает по уравнению



или



Согласно данным табл. 40 и рис. 34 (см. стр. 136 и 138), при отношении $\text{NO} : \text{NO}_2$ ниже 80 : 20 наряду с азотистокислым обра-

* ЖРФХО, 4, 100(1871).

зуется и азотнокислый натрий. Таким образом, основным условием для получения азотистокислого натрия является невысокая степень окисления NO, не превышающая 20%. Другим важным условием для получения чистого азотистокислого натрия является интенсивное орошение щелочных башен, благодаря чему скорость поглощения окислов азота растворами щелочей оказывается больше скорости окисления окиси азота.

Разработанный на одном заводе способ получения азотистокислого натрия заключается в поглощении нитрозных газов, по-

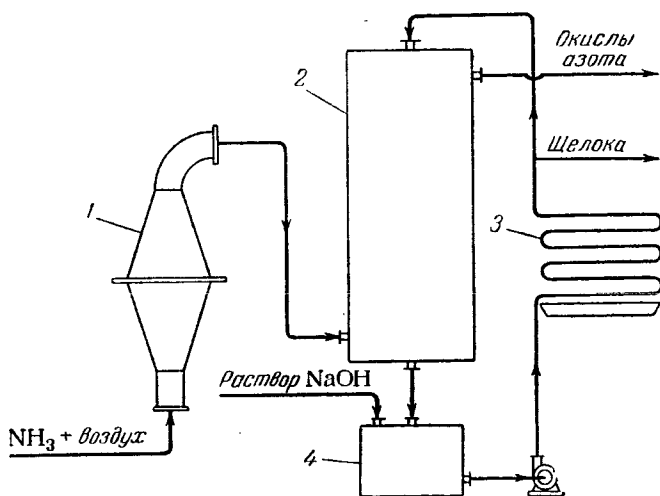


Рис. 39. Схема производства азотистокислого натрия:

1 — контактный аппарат; 2 — нитритная башня; 3 — холодильник.

ступающих непосредственно из контактных аппаратов, причем одновременно происходит и охлаждение самих газов.

Схема производства азотистокислого натрия представлена на рис. 39.

Окислы азота из контактных аппаратов через общий коллектор поступают в четыре параллельно работающие щелочные башни (нитритные). Свежеприготовленную щелочь из приемного бака насосом подают через холодильник на орошение нитритной башни. Из башни щелока через гидравлические затворы направляют снова в приемные баки. Щелочь для поглощения окислов азота вводят периодически, и она циркулирует до падения щелочности раствора до 1—2 г/л. Температурный режим поглощения можно регулировать охлаждением циркулирующих щелоков, поддерживая температуру их не ниже 65°, чтобы

не допустить конденсации паров воды из нитрозных газов. При скорости газа 0,43 м/сек поглощается 48,3 г связанного азота в 1 час на 1 м² поверхности насадки. Время пребывания газа в башне 8—9 сек. Концентрация щелоков 450—480 г/л NaNO₂ и 10—15 г/л NaNO₃.

В 1934 г. М. А. Минниовичем и В. Ф. Гогиным* осуществлен в заводских условиях двухступенчатый метод получения азотистокислого натрия. Сущность способа заключается в том, что вначале раствором едкого натра или соды в щелочных башнях поглощают газ низкой концентрации после кислотного поглощения, а затем окончательную нейтрализацию щелочи производят, как обычно, в нитритных башнях. Полученные щелока направляют на упарку и кристаллизацию. Накапливающийся в маточных жидкостях азотнокислый натрий после 2—3 циклов выводят вместе с азотистокислым натрием из системы и направляют на инверсию для переработки в натриевую селитру.

* Химстрой 9, 2470 (1933); ЖХП 2 (1937).

ГЛАВА V

СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА РАЗБАВЛЕННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Современные методы производства разбавленной азотной кислоты (от 45 до 62% HNO_3) могут быть разделены на три основные группы:

- 1) производство азотной кислоты под атмосферным давлением,
- 2) производство азотной кислоты под повышенным давлением,
- 3) производство азотной кислоты комбинированным методом (окисление аммиака производится под атмосферным давлением, а переработка окислов азота в кислоту — под повышенным давлением).

40. Системы, работающие под атмосферным давлением

На рис. 40 представлена система Химстроя для получения разбавленной азотной кислоты под атмосферным давлением.

Первая стадия производства заключается в подготовке аммиака и воздуха. Если аммиак поступает со склада в жидком виде, то он испаряется либо за счет отбросного тепла, либо раствором, который служит переносчиком холода. Полученный газообразный аммиак собирается обычно в газгольдере. Очистку газообразного аммиака производят на матерчатых фильтрах, а иногда применяют промывку его жидким аммиаком, который хорошо задерживает как пары масла, так и механические примеси.

Очистку воздуха от посторонних газов, имеющих кислый характер, производят обычно посредством промывки его в башне щелочью или водой. Лучше всего брать воздух из районов, не загрязненных этими газами, например из близлежащего леса. Для отделения механических загрязнений воздух фильтруют через матерчатые фильтры. Очищенный воздух вентилятором 1, спаренным с аммиачным, подается через смеситель в контактный аппарат 2.

Содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси колеблется в пределах от 9,5 до 12%. В случае работы на воздухе, подогретом до 180—250°, содержание аммиака поддерживают в пределах 9,5—10%. Если имеется возможность обогатить

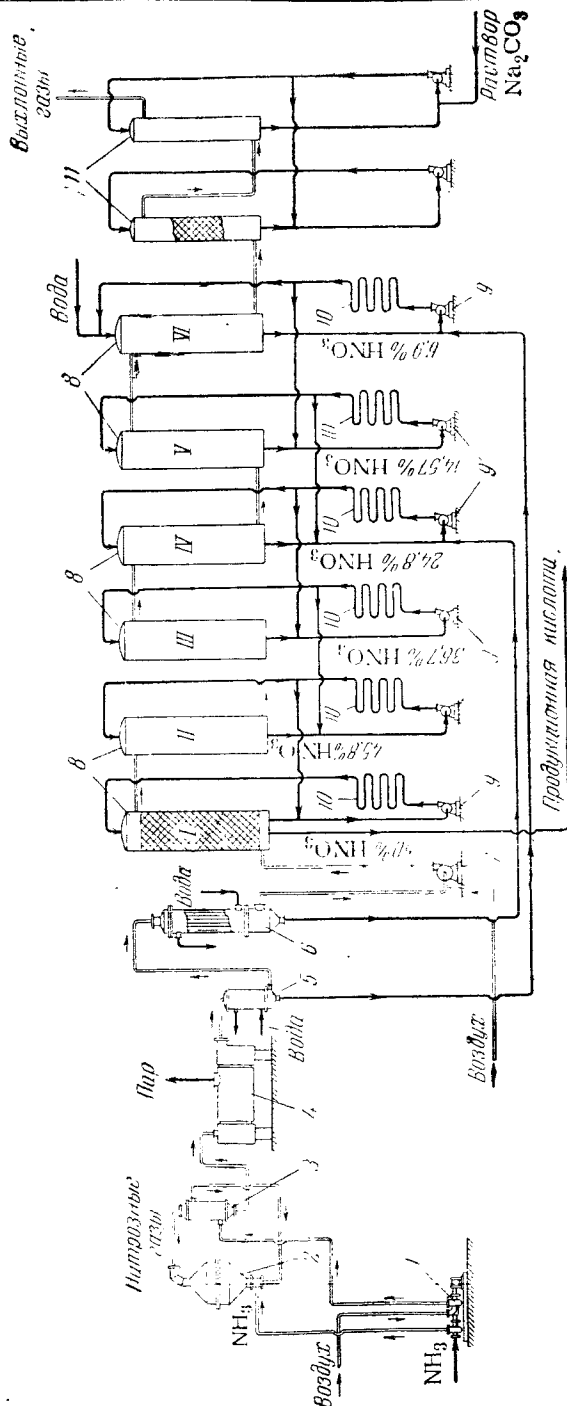


Рис. 40. Схема установки для производства разбавленной азотной кислоты под атмосферным давлением:

1—аммиачно-воздушный вентилятор; 2—контактный аппарат со смесителем; 3—подогреватель воздуха; 4—паровой котел; 5—скоростной холодильник; 6—холодильник-конденсатор; 7—вентилятор; 8—поглотительные башни; 9—насосы; 10—холодильники для кислоты; II—щелочные башни.

воздух отбросным кислородом, то содержание аммиака доводят до 12—12,5%. Газовую смесь до ее поступления на катализатор еще раз фильтруют через поролитовый фильтр, который размещается в контактном аппарате 2 непосредственно перед катализаторными сетками.

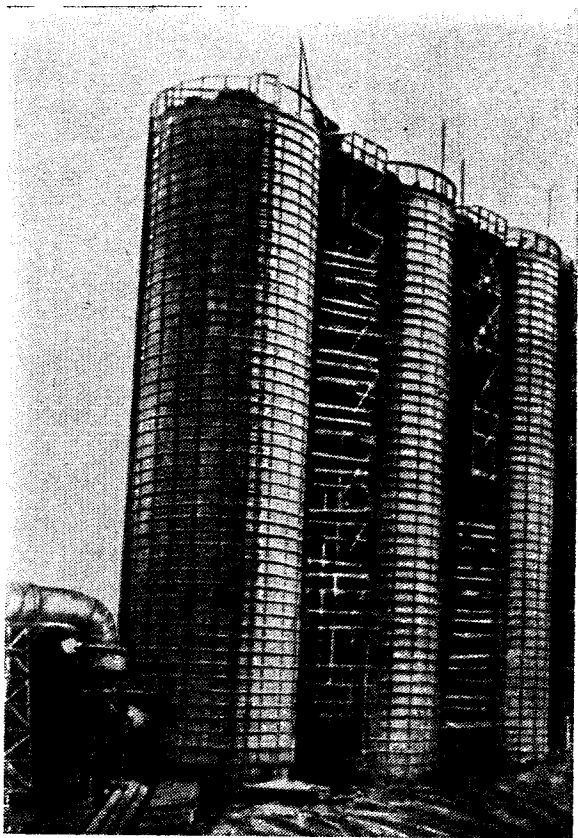


Рис. 41. Внешний вид поглотительных башен.

Аммиачно-воздушную смесь далее 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 их производится водой в трубчатых холодильниках 5 и 6, где образуется азотная кислота концентрацией от 3 до 20%. Охлажденные нитрозные газы поступают

далее в поглотительную систему 8, которая обычно состоит из шести башен * (I—VI). Поглощение производится водой. В поглотительную систему подается дополнительно воздух с таким расчетом, чтобы в выхлопных газах содержалось 5,5 % кислорода.

Каждая башня орошается кислотой соответствующей концентрации. Циркуляция кислоты осуществляется при помощи центробежных насосов 9, подающих ее через холодильники 10, охлаждаемые водой для отвода выделяющегося в башнях тепла. По мере закрепления кислота передается самотеком из башни в башню навстречу ходу газа и по достижении заданной концентрации выводится из системы. Чаще всего готовая кислота выдается из второй по ходу газа башни. Если же газы перед входом в первую башню хорошо окислены и охлаждены, то наиболее концентрированная кислота (45—50 %) может быть получена в первой башне, которая и является продукционной.

Внешний вид поглотительных башен представлен на рис. 41.

Готовая кислота содержит растворенные окислы азота. Во избежание потерь окислов азота кислоту, предварительно подогретую до 50—55°, продувают воздухом. Полученные при этом окислы возвращают в поглотительную систему.

Концентрация окислов азота в нитрозных газах, поступающих в поглотительную систему, составляет около 10 % и снижается после шестой башни до 0,8 %, что соответствует выходу по кислотному поглощению 90—92 %. Остатки окислов азота улавливают в башнях 11, орошаемых щелочами. В качестве поглотителя применяют чаще всего раствор соды (200—250 г/л), иногда известковое молоко (120—150 г/л) или даже суспензию известняка. Полученные нитрит-нитратные щелока обрабатывают азотной кислотой для перевода азотистокислых солей в азотно-кислые. Выделяющуюся при инверсии смесь окиси азота и воздуха направляют в поглотительную систему.

Расходные коэффициенты на 1 т HNO_3 :

Аммиак	0,29—0,30 т	Пар (12 ат)	200 кг
Электроэнергия	70—90 кВт-ч	Платина	0,06—0,07 г
Вода	80—100 м ³		

На 1 т HNO_3 в паровом котле 4 получается от 0,6 до 0,8 т пара. Удельный объем кислотного поглощения при получении 50 %-ной кислоты и выходе 92 % составляет 30—32 м³ на 1 т HNO_3 , полученной в сутки. Реакционный объем аппаратуры щелочного поглощения составляет 15—30 % объема аппаратуры кислотного поглощения.

На рис. 42 представлена схема другой установки, которая имеет ряд интересных особенностей. В этой установке смешение аммиака с воздухом производят непосредственно в улите вентил-

* Поглотительная система может содержать от шести до десяти башен в ряду.

лятора 1. Подогрев аммиачно-воздушной смеси производят паром в теплообменнике 2 до 80° и далее нитрозными газами в теплообменнике 3 до 180° . В последнее время стали отказываться от предварительного подогрева и переходить на работу с повышенным (до 12%) содержанием аммиака. Аммиачно-воздушная смесь после подогрева очищается в поролитовом фильтре 4.

Для рационального использования тепла окисления аммиака контактный аппарат 7 изготовлен как единый аппарат с паровым котлом 8. Нижняя часть контактного аппарата 7 заполнена нагревательными трубками. Нитрозные газы, отдав часть тепла в котле, поступают далее в экономайзер 9. Вода из сепаратора 11 центробежным насосом высокого давления 6 подается в нагревательные трубки котла 8; здесь за счет тепла нитрозных газов образуется паро-водяная эмульсия, которая проходит трубки с большой скоростью и выбрасывается в сепаратор 11, где пар отделяется от воды. Насыщенный пар проходит пароперегревательные трубки, расположенные в средней части парового котла 8, и поступает потребителям. Свежая вода, предварительно подогретая в экономайзере 9, подается в сепаратор 11 насосом 5.

Такой агрегат дает на 1 т HNO_3 до 1,1 т пара давлением до 25 атм с температурой перегрева 400° . Благодаря высокому коэффициенту теплопередачи в трубках котла, что достигается принудительной циркуляцией воды, размеры котла небольшие.

Поглотительная система отличается от системы Химстроя немногим. Здесь вместо трубчатого газового холодильника установлены холодильные башни 12, выполненные из камня. Эти башни работают, как и обычные поглотительные башни, в которых газы орошаются кислотой, а тепло отводится в кислотных холодильниках. Хороший теплообмен между газом и кислотой на насадке и длительное пребывание нитрозных газов в холодильных башнях обеспечивают высокую степень окисления окиси азота.

Поглотительная система состоит из одной окислительной башни 13, пяти двухходовых кислотных поглотительных башен 14, выполненных из гранита, и двух железных башен 15 для щелочного поглощения.

В остальном система не представляет собой ничего оригинального.

Основные расходные коэффициенты данной установки на 1 т HNO_3 :

Аммиак	0,29 т	Вода	70 м ³
Электроэнергия	90 квт-ч	Платина	0,055—0,03 г

Удельный объем кислотного поглощения составляет 23,2 м³ на 1 т HNO_3 в сутки и щелочного — 7,7 м³.

На рис. 43 представлена схема контактного узла, в котором применялся неплатиновый катализатор. Смещение аммиака с воздухом производится в улите вентилятора 3. Аммиачно-воздушная смесь подогревается в три ступени: в калорифере 4 до 80° , в теплообменнике парового котла 5 до 100° и теплом нитрозных газов в газовом теплообменнике 6 до 300° .

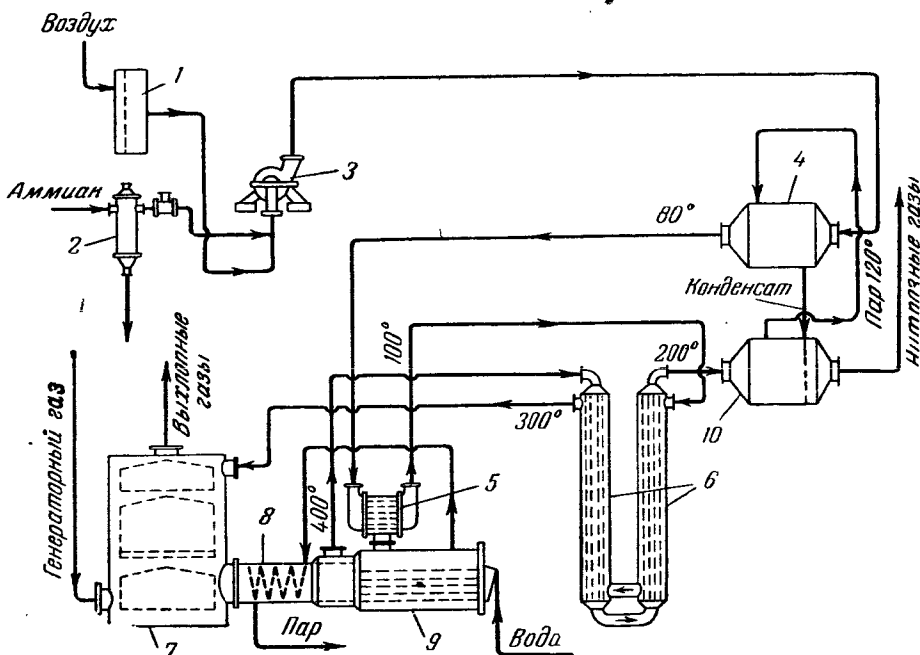


Рис. 43. Схема контактного узла с применением неплатинового катализатора:

1 и 2—фильтры; 3—вентилятор; 4—калорифер для подогрева аммиачной смеси; 5 и 6—теплообменники; 7—контактный аппарат; 8—перегреватель пара; 9—паровой котел; 10—испаритель воды.

Аммиачно-воздушная смесь, содержащая 7,5% аммиака, конвертируется на неплатиновом катализаторе в контактном аппарате 7. Катализатором служат таблетки из окиси железа, окиси марганца и окиси висмута (на 100 частей железа, 6 частей марганца; окиси висмута содержится 6%). Контактный аппарат представляет собой цилиндрическую печь диаметром 4500 мм и высотой 6500 мм, выложенную огнеупорным кирпичом, с двумя колосниковыми сводами. Верхний свод служит для распределения газа по сечению печи, а на нижний насыпается катализатор. Производительность аппарата 9,5 т аммиака в сутки.

Перед пуском печь разогревается генераторным газом и, когда температура кладки достигает $600\text{--}700^\circ$, переводится на работу с аммиаком. Температура контактирования 800° .

Нитрозные газы после контактного аппарата 7 последовательно поступают в пароперегреватель 8 парового котла 9, в теплообменник 6 и котел низкого давления 10, а затем направляются в поглощающую систему. Температура газа после парового котла составляет 400° , после теплообменника 200° и после котла низкого давления 120° . Нитрозные газы перерабатываются в башенной системе обычным порядком в 45%-ную кислоту.

Расходные коэффициенты на 1 т HNO_3 :

Аммиак	0,30 т	Электроэнергия	90 квт-ч
Вода	70 м ³	Контактная масса	0,8 кг

Удельный объем кислотного поглощения равен $21,8 \text{ м}^3$, а удельный объем щелочного — $5,83 \text{ м}^3$ на 1 т HNO_3 в сутки.

Известна одна система, производящая разбавленную азотную кислоту из окислов азота, получаемых окислением аммиака чистым кислородом под атмосферным давлением.

Схема такой установки представлена на рис. 44. Газообразный аммиак и кислород в отношении 12:88 смешиваются в смесителе 2 и поступают в контактный аппарат 3, где на платино-родиевом катализаторе аммиак окисляется в окись азота. Нитрозные газы после первого контактного аппарата охлаждаются до 130° воздухом в открытой трубчатке 4 и поступают во второй смеситель 5, куда добавляется аммиак из расчета получения в смеси $\text{NH}_3 : \text{O}_2 = 16 : 84$. Нитрозно-аммиачно-кислородная смесь поступает во второй контактный агрегат, где аммиак окисляется при 765° ; нитрозные газы снова охлаждаются окружающим воздухом в трубчатке без кожуха 6 до 250° . Газовая смесь еще раз обогащается аммиаком в смесителе 5 из расчета получения в смеси $\text{NH}_3 : \text{O}_2 = 22 : 78$ и проходит через третий контактный аппарат, который работает при 800° . Таким путем удастся довести содержание окислов азота в нитрозных газах до 24—26%, а после выделения реакционной воды в холодильнике 8 до 43—46%.

После третьего контактного аппарата тепло нитрозных газов используется в теплообменнике 7 для подогрева кислорода. Охлажденные нитрозные газы перерабатываются в поглощающей системе из 7 башен 10 в 62%-ную кислоту.

Металлические башни с насадкой из керамических колец снабжены циркуляционными насосами для отвода тепла реакции и орошаются с наружной стороны водой.

Каждый контактный аппарат состоит из шести параллельно включенных ячеек, имеющих высоту 940 мм и сечение в зоне крепления сеток $200 \times 200 \text{ мм}$. Размер сеток $160 \times 180 \text{ мм}$. Воздушный холодильник 4 после первого контактного аппарата имеет

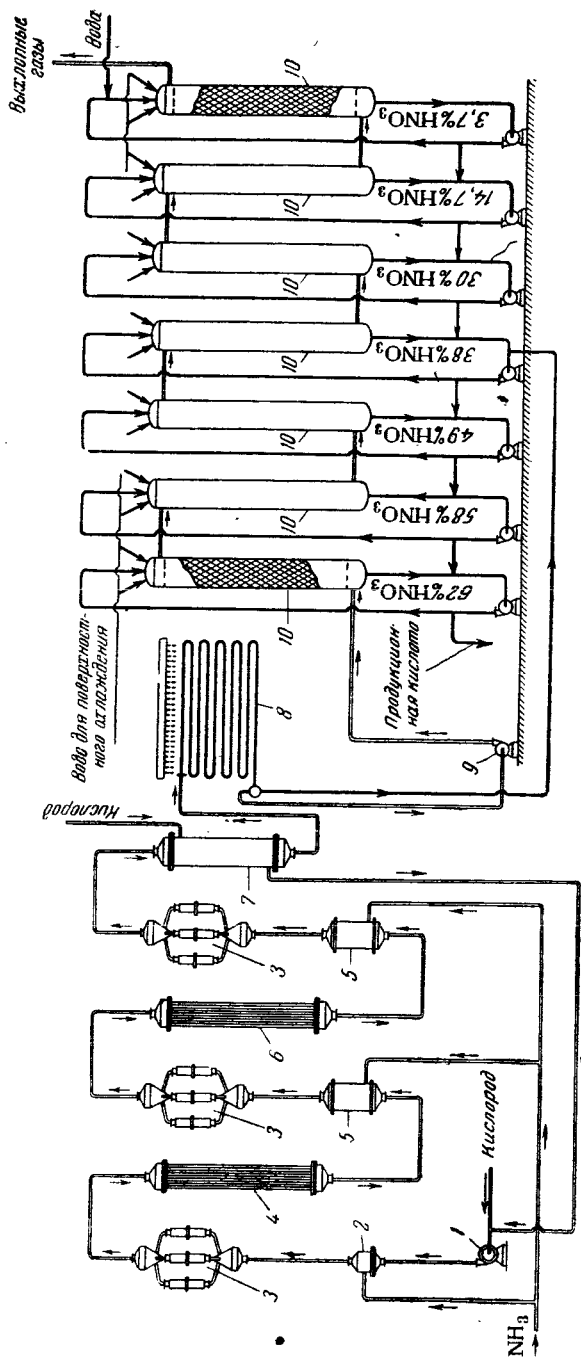


Рис. 44. Схема установки с применением для окисления аммиака чистого азотной кислоты:

1 — кислородный вентилятор; 2 и 5 — смесители; 3 — контактный аппарат, состоящий из 6 ячеек; 4 и 6 — воздушные холодильники (без кожуха); 7 — теплообменник для подогрева кислорода; 8 — оросительный холодильник; 9 — вентилятор; 10 — поглощательные колонны.

диаметр 550 мм, высоту 4090 мм; в холодильнике 12 труб диаметром 78 мм. Воздушный холодильник 6 после второго контактного аппарата имеет диаметр 710 мм и высоту 4090 мм. Подогреватель кислорода имеет диаметр 530 мм, высоту 3140 мм, число труб 31 диаметром 38 мм. Поглотительные башни имеют диаметр 600 мм и высоту 4760 мм.

На одну поглотительную систему работают 4 контактных агрегата, состоящих из 3 последовательно включенных контактных аппаратов, т. е. всего 12 контактных аппаратов, или 72 ячейки ($12 \times 6 = 72$). Это соответствует мощности в 32 т HNO_3 в сутки. При этих условиях удельный поглотительный объем составляет около $0,3 \text{ м}^3$ на 1 т HNO_3 в сутки.

Расходные коэффициенты на 1 т HNO_3 :

Аммиак	0,313 т	Платина	0,484 г
Кислород	970 м^3	Вода	210 м^3
Электронергия	2,5 квт-ч		

Обращает на себя внимание большой расход кислорода и платины. Обе эти статьи должны сильно удорожать продукцию.

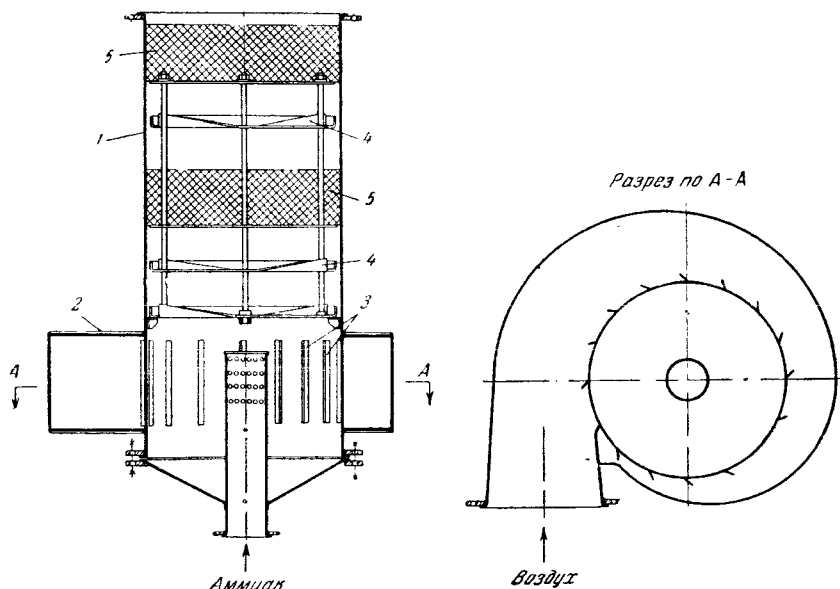


Рис. 45. Смеситель аммиака и воздуха.

1 — кожух; 2 — улитка; 3 — жалюзи; 4 — завихрители; 5 — кольца.

Вместе с тем следует отметить новый момент в технологии описанного процесса — окисление аммиака в присутствии окислов азота.

41. Аппаратура цехов разбавленной азотной кислоты

Смеситель аммиака и воздуха. Изображенный на рис. 45 смеситель аммиака и воздуха рассчитан на обслуживание одного контактного агрегата. Общая высота смесителя составляет 1852 мм, диаметр центральной части равен 810 мм.

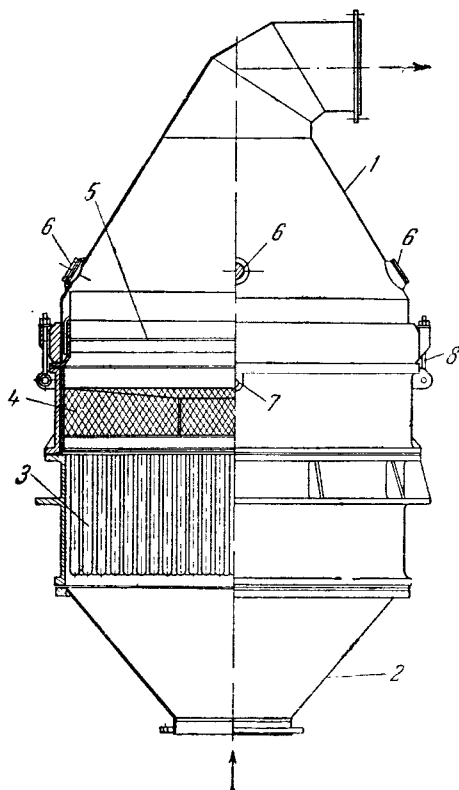


Рис. 46. Контактный аппарат диаметром 2 м:

1—верхний конус; 2—нижний конус; 3—пороли-
товые трубки; 4—слой колец; 5—катализаторные сетки;
6—смотровые стекла; 7—окно для зажигания сеток;
8—прижимное устройство для верхнего конуса.

Контактный аппарат.

На рис. 46 представлен контактный аппарат. Центральная часть аппарата цилиндрическая, нижняя и верхняя — конусные. Нижний конус диаметром в основании 2000 мм и высотой 900 мм изготовляют из алюминия и иногда заполняют на небольшую высоту фарфоровыми кольцами. Среднюю часть (цилиндрическую) изготовляют из чугуна и футеруют листовым алюминием толщиной 3—4 мм. В ней имеется трубная решетка для закрепления пороли-
товых трубок. Количество трубок колеблется от 265 до 563 шт., длина от 750 до 1000 мм. Над пороли-
товыми трубками укреплен алюминиевый противень с дырчатым днищем, в который помещают фарфоровые кольца; высота колец составляет 300 мм. Вблизи фар-
форовых колец расположены платино-родиевые сетки. Контактные сетки

предварительно зажимают кромками между двумя кольцами из жароупорной стали и вместе с ними закладывают в контактный аппарат. Кольца прижимаются к опоре накидными болтами. Во избежание выгибания сеток над ними помещают на шарнирах колосники из полосовой жароупорной стали.

Общая высота контактного аппарата достигает 4094 мм. Высота нижнего конуса составляет 900 мм, верхнего 1450 мм; диаметр входного патрубка 750 мм, выходного 565 мм.

Верхний конус аппарата изготовлен из жароупорной нержавеющей стали и снабжен четырьмя смотровыми окнами для наблюдения за состоянием катализатора и тремя штуцерами для разогрева сеток. Во избежание выделения тепла в рабочее помещение верхний конус контактного аппарата закрывают защитным кожухом, присоединенным к вытяжной вентиляции. Таким образом, создается искусственная тяга воздуха между двумя конусами, способствующая охлаждению контактного аппарата.

За последние годы некоторые заводы отказались от установки защитных кожухов и перешли на покрытие конусов тепловой изоляцией, стремясь создать нормальные температурные условия в помещении и сохранив

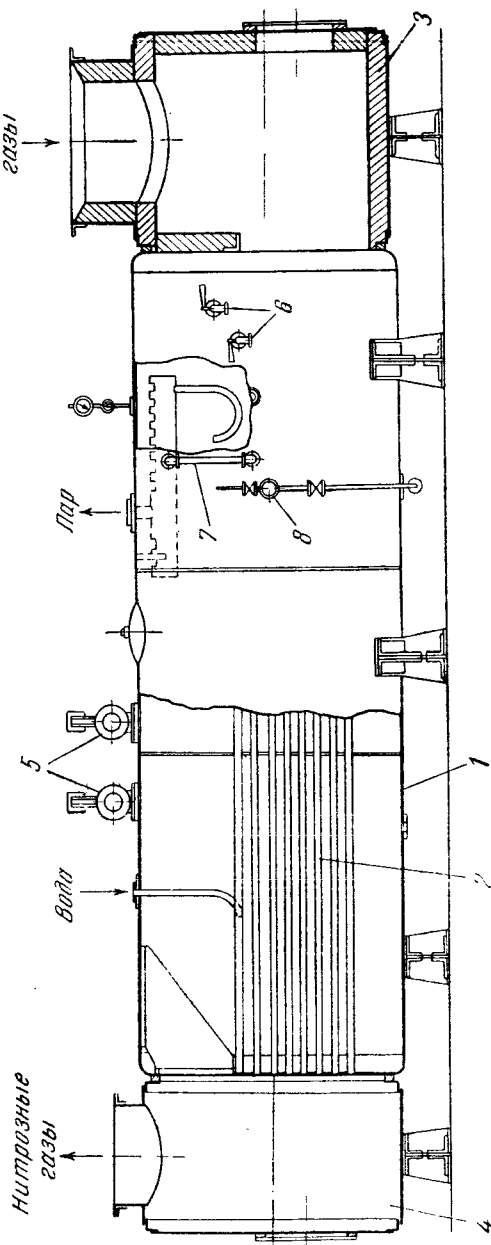


Рис. 47. Котел-утилизатор с поверхностью нагрева 144 м²:
1 — корпус котла; 2 — трубка; 3 — выходная трубка; 4 — выходная камера; 5 — предохранительное стекло; 6 — водяные контрольные краны; 7 — водомерное стекло; 8 — эжектор.

нить тепло, полученное от окисления аммиака. Производительность контактного аппарата 6—10 т аммиака в сутки.

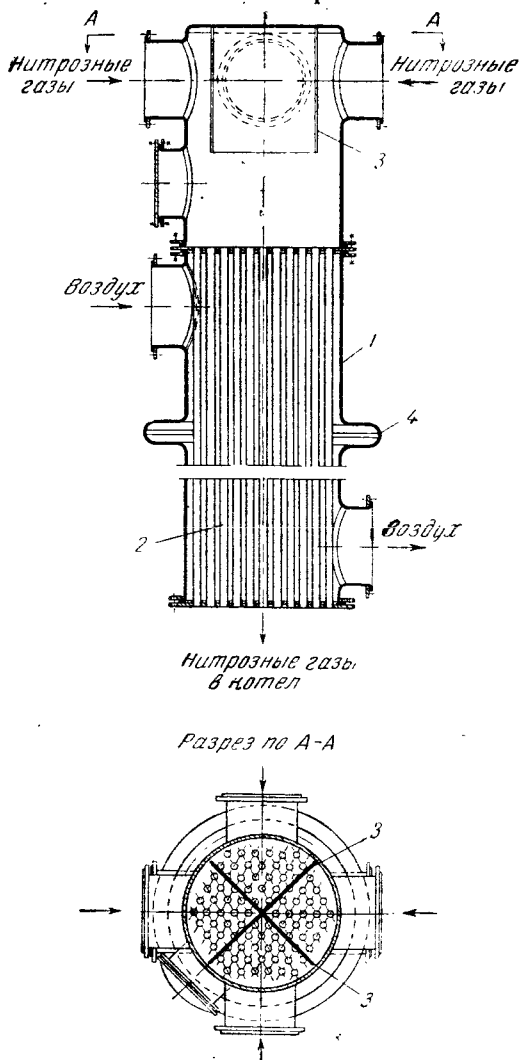


Рис. 48. Подогреватель воздуха поверхностью нагрева 50 м^2 :

1—кожух; 2—трубки; 3—перегородки; 4—компенсатор.

мого нитрозного газа равно $4900 \text{ м}^3/\text{час}$. Для наблюдения за уровнем воды в котле имеется водомерное стекло. На котле установлены манометр, предохранительные клапаны и прочая арматура.

Котел - утилизатор.

Общая длина котла утилизатора (рис. 47) 7247 мм, диаметр 1600 мм, длина трубной части 5000 мм. Кожух котла сварной из стали толщиной 14 мм. Трубки котла диаметром 41,5 мм (194 шт.) и анкерные трубки (47 шт.) размещаются в нижней части барабана, занимаемая в высоту 750 мм. Нитрозные газы проходят по трубкам, а в межтрубном пространстве находится вода и над нею пар. У торцов котла имеются коробки для входа и выхода нитрозных газов. Первую по ходу газа коробку футеруют шамотным кирпичом для предохранения металла от прогорания. Во избежание потерь тепла в окружающую среду котел изолируют тепловой изоляцией. Поверхность нагрева описанного котла составляет 144 м^2 , а производительность его 1150 кг пара в 1 час (давление 9 ат) при перепаде температуры нитрозных газов от 710 до 250° .

Количество пропускае-

Подогреватель воздуха. На рис. 48 изображен подогреватель воздуха, рассчитанный на обслуживание четырех контактных аппаратов диаметром 1,1 м. Общая высота его составляет 3420 мм и диаметр 1000 мм. В аппарате имеются теплообменные трубы диаметром 57 мм (91 шт.). Поверхность теплообменника составляет 50 м². Аппарат изготовлен из стали Я1Т. Нитрозные газы проходят по трубкам, а между трубками проходит воздух, который при этом нагревается до 200°.

Для устранения перегрева трубной доски со стороны входа нитрозных газов подогреватель работает прямотоком. Во избежание механических перенапряжений, могущих возникнуть в результате удлинения трубок и кожуха, последний снабжен линзовым компенсатором.

Газовый холодильник. Трубчатый газовый холодильник, изображенный на рис. 49, имеет диаметр 1600 мм и высоту 7696 мм. Газы проходят сверху вниз по межтрубному пространству, а охлаждающая вода поступает снизу вверх по трубкам. Для изготовления кожуха и трубок применяется сталь типа Я1Т. Всего в холодильнике 289 труб длиной 6 м. Поверхность охлаждения составляет 290,5 м². Образующаяся в холодильнике азотная кислота отводится через боковой штуцер. Холодильник рассчитан на охлаждение в 1 час 9200 м³ нитрозного газа от 230 до 60°. Охлаждающая вода (18 м³/час) при этом нагревается от 25 до 50°.

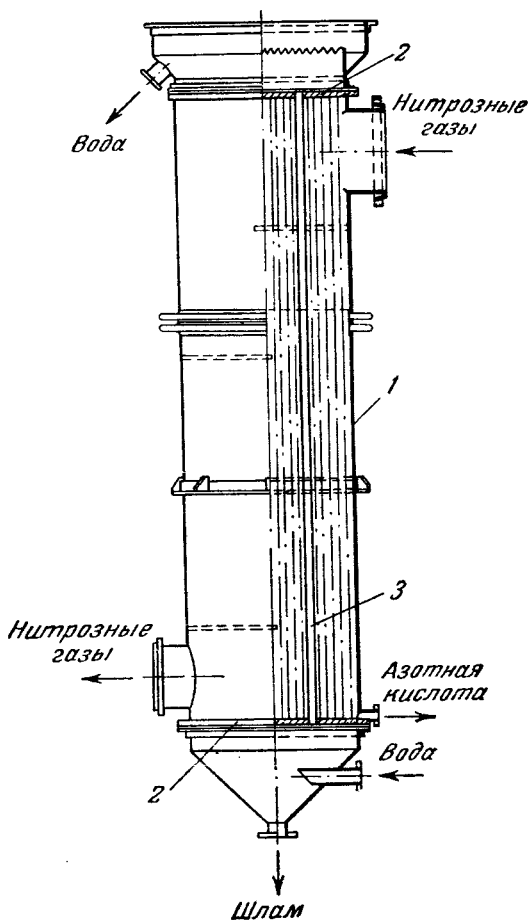


Рис. 49. Газовый холодильник поверхностью охлаждения 290,5 м²:

1—кожух; 2—трубные доски; 3—трубки.

Поглотительная башня. Поглотительные башни в начальный период развития азотнокислотного производства изготовляли из керамики. Они не получили широкого распространения и вскоре

были вытеснены башнями, сделанными из песчаника, гранита, а позднее из нержавеющей стали. Песчаниковые и гранитные башни выкладывают из фасонных камней в один или несколько слоев по толщине стенки, с прокладками из чистого асбеста на кислотоупорной замазке и снаружи стягивают железными бандажами. Кладку камней производят с таким расчетом, чтобы кислота, попавшая на внутреннюю сторону стенки, не омывала соединительных швов, а стекала с каждого ряда камней внутрь башни.

На рис. 50 изображена такая 16-гранная гранитная башня. Наружный диаметр ее составляет 6240 мм, а общая высота 23 132 мм. Высота фундамента над поверхностью земли составляет 5000 мм. На фундаменте кладут лист стали Я1Т, а затем гранитные камни.

Металлические башни более надежны в эксплуатации, чем гранитные. Хорошо изготовленная башня работает без ремонта десятки лет, не обнаруживая утечки кислоты и нитрозных газов. Сварку металлических башен производят в лежачем положении, а затем уже готовый цилиндр поднимают и устанавливают на фундамент.

Поглотительную башню, из какого бы материала она

ни была изготовлена, устанавливают на фундамент, в котором остаются проходы для наблюдения за сварными швами в днище.

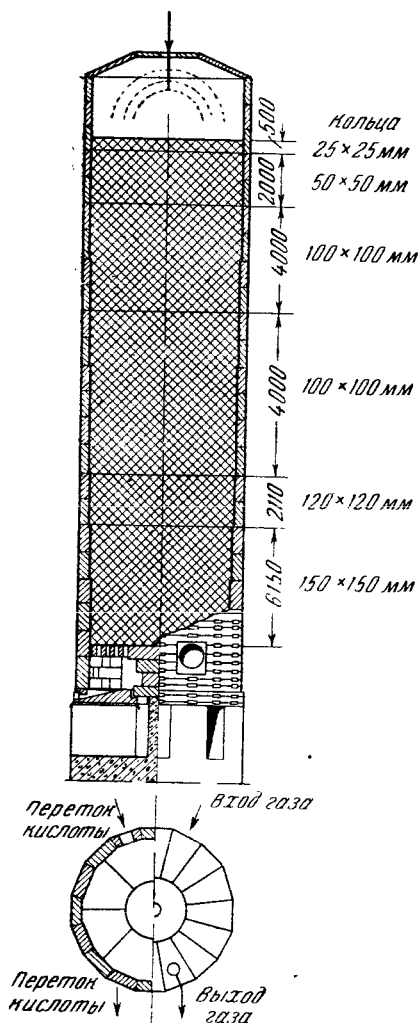


Рис. 50. Поглотительная гранитная башня.

Нижняя часть башни представляет собой колосниковую решетку, лежащую на подпорках. Колосники и подпорки могут быть выполнены как из спецстали, так и из гранита. Подколосниковое пространство служит приемником и распределителем нитрозных газов, входящих в башню. На колосники кладут керамические кольца.

Верхняя часть башни остается пустой и служит для размещения разбрызгивающих устройств и отвода газов. При малом диаметре башни ограничиваются одним кольцом разбрызгивателей, при большом же диаметре разбрызгиватели размещают в два и три концентрически расположенных кольца.

Башни бывают одноходовые и многоходовые. Многоходовые башни имеют одну или две продольные перегородки, которые делят ее на две или четыре секции. Каждую секцию с точки зрения технологического процесса можно рассматривать как самостоятельную башню.

Неравномерное распределение орошающей жидкости по насадке и большое сопротивление газовому потоку являются главными недостатками многоходовых башен.

В последнее время башни строят преимущественно одноходовые из кислотоупорной стали. Такие башни позволяют создать в системе небольшое давление посредством установки нитрозного вентилятора в голове системы, тогда как башни из камня и керамики могут работать только под вакуумом. Известны также поглотительные башни из углеродистой стали, футерованные кислотоупорным кирпичом.

Башни для поглощения окислов азота щелочами изготавливаются обычно из листовой углеродистой стали (методом клепки) без футеровки и с футеровкой керамиковой плиткой. Крышки башен, которые могут соприкасаться с нитрозными газами, делаются из кислотоупорной стали.

Кислотные холодильники. Применяются кислотные холодильники самых разнообразных конструкций: оросительные, труба в трубе и трубчатки, расположенные вертикально или горизонтально.

При загрязненной воде и высокой начальной температуре ее применяют оросительные холодильники.

Такой холодильник, имеющий поверхность 110 м^2 , состоит из 80 труб длиной 5650 мм и диаметром 76 мм. Сверху установлено 7 корыт для распределения воды, орошающей трубы. Общие габариты холодильника: длина 5650 мм, ширина 2380 мм и высота 2690 мм.

В остальных случаях целесообразнее применять холодильники-трубчатки закрытого типа (рис. 51). Такой холодильник представляет собой двухходовую трубчатку из U-образных труб, по которым течет кислота; по межтрубному пространству про-

ходит вода. Длина его равна 5235 мм, а диаметр кожуха 476 мм. При 56 трубках диаметром 32 мм охлаждающая поверхность его составляет 25 м².

Описанный холодильник представляет собой один элемент. Из нескольких таких элементов, включив их последовательно по ходу кислоты и воды, можно собрать холодильник любой поверхности. Эта конструкция благодаря высокому коэффициенту теплопередачи, достигающему 1000 кал/м²час, и удобству в эксплуатации получила за последнее время широкое распространение.

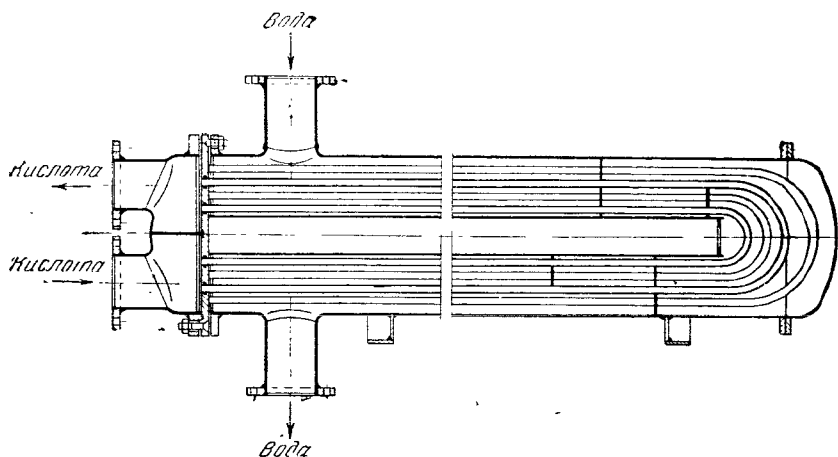


Рис. 51. Кислотный холодильник поверхностью охлаждения 25 м².

Вентиляторы. Для продвижения газов через систему аппаратов в установках для производства разбавленной азотной кислоты, работающих без повышенного давления, применяют вентиляторы и эксгаустеры. Воздушный вентилятор и вентилятор для аммиака расположены на одном валу и приводятся в движение одним электромотором. Создаваемый ими напор рассчитан на продвижение газа до контактных сеток. Дальнейшее продвижение газов производится нитрозным вентилятором, установленным перед щелочными башнями или перед кислотными башнями. Напор аммиачно-воздушного вентилятора составляет от 200 до 700 мм вод. ст. Наряду с аммиачным и воздушным вентиляторами с двумя улитками на одном валу применяются также вентиляторы с одной улиткой, в которой производится смешение аммиака с воздухом. Нитрозный вентилятор в зависимости от места расположения создает напор или разрежение до 1000 мм вод. ст.

Для перекачки воды и кислоты применяют центробежные насосы.

42. Пуск и остановка систем, работающих под атмосферным давлением

Перед пуском цеха проверяют герметичность аппаратуры и коммуникации, наличие воды в водопроводной системе, напряжение в электросети и исправность насосов. Затем заправляют поглотительную систему разбавленной (30—40%-ной) азотной кислотой (за отсутствием кислоты — водой), пускают циркуляционные насосы и дают воду в холодильники для охлаждения циркулирующей через башни кислоты. В контактном отделении разогревают котел-утилизатор паром, вводимым из общезаводской магистрали. Вслед за тем пускают вентилятор для выхлопных нитрозных газов и аммиачно-воздушный вентилятор. Постепенно, открывая вентили на этих вентиляторах, создают в системе слабый ток воздуха, чтобы получить в контактном аппарате небольшой вакуум.

Аммиак подают с таким расчетом, чтобы содержание его в смеси составляло 8—9%, что устанавливается анализом или по показаниям расходомеров. После этого в контактный аппарат вводят факел водородного или спиртового пламени для разогрева платиновых сеток. При достаточном разогреве на контактных сетках начинается процесс окисления аммиака, и за счет тепла реакции сетки разогреваются по всему сечению аппарата.

По мере увеличения нагрузки устанавливают нормальный технологический режим на всех аппаратах, входящих в состав агрегата, а именно: дают питательную воду в котел-утилизатор, следя за уровнем воды и давлением пара; устанавливают переток кислоты в отдельных башнях применительно к концентрации ее по ступеням поглощения; регулируют подачу охлаждающей воды и т. д.

В процессе подготовки системы к пуску проверяют исправность контрольных, измерительных и защитных приборов. При неисправном отсекателе аммиака пускать цех воспрещается.

При плановой остановке цеха на длительное время сначала снижают нагрузку на систему, перерабатывают кислоту, находящуюся в башнях, и откачивают избыток ее на склад. Затем прекращают подачу аммиака и некоторое время продувают систему воздухом для удаления из аппаратуры нитрозных газов. Останавливают аммиачно-воздушные и нитрозные вентиляторы, кислотные насосы и прекращают подачу охлаждающей воды в аппаратуру.

При аварийной остановке цеха вследствие прекращения подачи электроэнергии выключают рубильники на всех моторах и закрывают вентили на кислотных насосах. Спускные

линии кислоты из башен закрывают во избежание переполнения буферных баков и разлива кислоты.

43. Системы, работающие под повышенным давлением

В противоположность системам, работающим под атмосферным давлением, здесь контактное окисление аммиака и поглощение нитрозных газов проводятся под повышенным давлением.

На рис. 52 приведена схема установки, работающей под давлением до 8 *ата*. Воздух сначала промывают водой в башне 1 и фильтруют через матерчатый фильтр 2. Затем его сжимают в турбокомпрессоре 3 до 9 *ата* и еще раз фильтруют в агрегатном фильтре 6. Фильтрующим материалом служит асбестовое полотно или фильтровальный картон, получивший сейчас широкое применение. В последнее время стали применять поролиновые трубки.

Очищенный воздух, имеющий после сжатия температуру 110—120°, далее подогревается теплом нитрозных газов до 300—350° в теплообменнике 7 и идет на смешение с аммиаком. Аммиак после испарителя 8, нагретый до 70°, очищается в фильтре 9 при помощи асбестового полотна. В смесителе 10 аммиак смешивается с воздухом (10% аммиака и 90% воздуха), и смесь с температурой 300° поступает в контактный аппарат 11, где на платино-родиевом катализаторе из 16—18 сеток аммиак окисляется до окиси азота, развивая температуру до 900°. Во избежание размягчения металла под действием высокой температуры нижнюю часть контактного аппарата и соединительную трубу охлаждают водой. Пройдя подогреватель воздуха 7, нитрозные газы охлаждаются до 450°, отдавая тепло воздуху, и с этой температурой поступают в водяной холодильник-конденсатор 12. На линии нитрозных газов перед входом в конденсатор устанавливают фильтр из длиноволокнистой стеклянной ваты для улавливания платины.

Некоторые установки оборудованы котлом-утилизатором, расположенным непосредственно после контактного аппарата. Воздушный подогреватель ставится после парового котла или не ставится совсем.

В холодильнике-конденсаторе 12 при охлаждении нитрозных газов до 40° образуется 53—56%-ная азотная кислота в количестве до 50% от общей выработки агрегата. Нитрозные газы из конденсатора-холодильника 12 поступают в поглотительную колонну 15, а кислота, отделившись в сепараторе 13 и пройдя фильтр для платины 14, может быть направлена либо в колонну на дальнейшее укрепление, либо выведена из системы как готовая продукция.

Добавочный воздух в количестве до 20% от основного вводится либо в конденсатор-холодильник 12, либо в нижнюю часть погло-

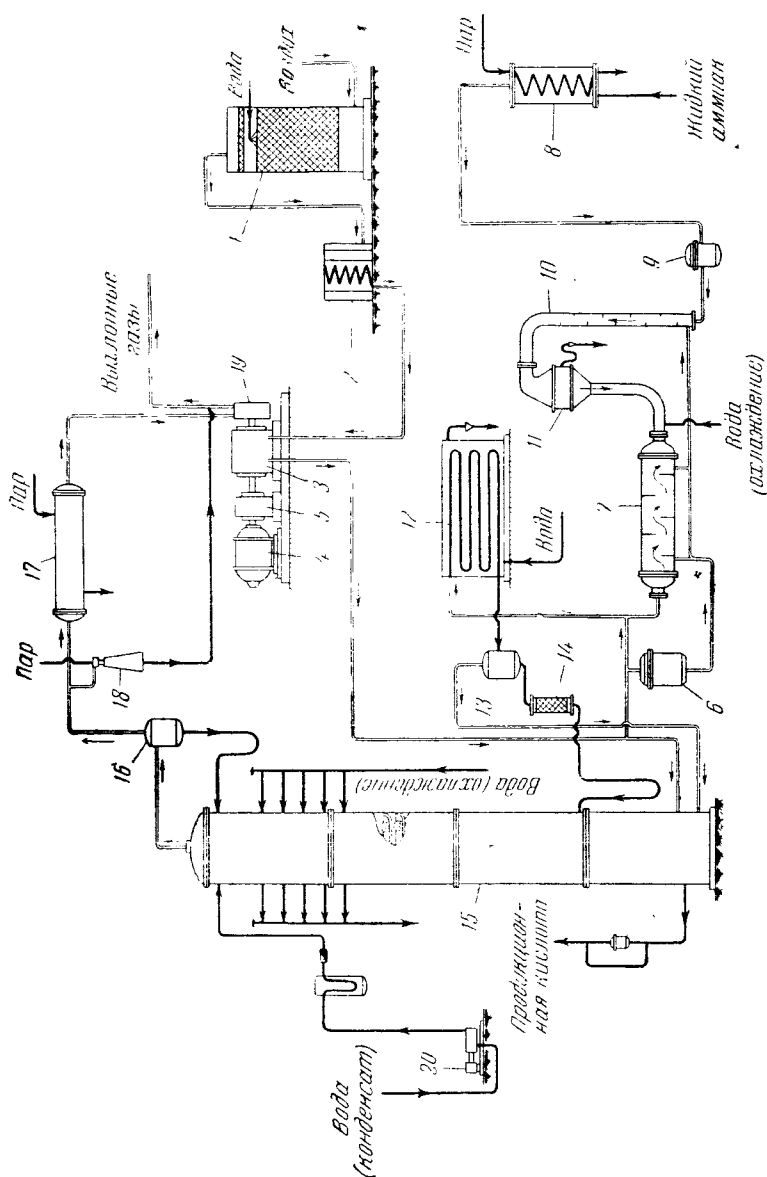


Рис. 52. Схема установки для получения разбавленной азотной кислоты под давлением 8 атм:

1 — башня для промывки воздуха; 2 — турбокомпрессор; 3 — фильтр; 4 — мотор; 5 — редуктор; 6 — сепаратор; 7 — фильтр для воздуха; 8 — подогреватель воздуха; 9 — испаритель аммиака; 10 — смеситель; 11 — контактный аппарат; 12 — холодильник; 13 — конденсатор; 14 — фильтр для платины; 15 — поглотительная колонна; 16 — брызгоулавливатель; 17 — подогреватель выхлопных газов; 18 — паровой эжектор; 19 — рекуперационная турбина; 20 — насос для конденсата.

тительной колонны 15. Нитрозные газы в поглотительной колонне последовательно проходят все тарелки, барботируя через слой кислоты, а кислота стекает по тарелкам навстречу газам, поглощая окислы азота и закрепляясь до концентрации 57—60%.

Колонна питается обычно конденсатом, который подается поршневым или центробежным насосом 20. Для отвода тепла, выделяющегося при поглощении окислов азота водой, на тарелках колонны укладываются змеевики, по которым проходит охлаждающая вода.

Концентрация окислов азота в нитрозных газах после погложительной колонны снижается до 0,2—0,3%, что соответствует выходу по кислотному поглощению 97—98%. В отличие от установок, работающих под атмосферным давлением, газы не подвергаются здесь щелочной промывке, а подогреваются либо паром в теплообменнике 17, как это указано на схеме, либо горячими нитрозными газами и поступают в рекуперационную турбину 19, насаженную на одном валу с турбокомпрессором, где отдают до 25—40% энергии, затраченной на сжатие воздуха.

Пуск системы производят под вакуумом, для чего в хвосте системы устанавливают паровой эжектор 18. Азотная кислота содержит растворенные окислы азота в количестве до 2—4% и подвергается продувке воздухом.

Расходные коэффициенты на 1 т HNO_3 :

Аммиак	0,29—0,295 т	Платина	0,15—0,20 г
Электроэнергия	340—500 кВт-ч	Пар	0,20—0,6 т
Вода	110—170 м ³		

Ниже приводим поверхность ряда аппаратов, отнесенную к 1 т HNO_3 , получаемой в сутки.

Поверхность испарителя аммиака составляет 0,6 м² при расходе пара 190 кг и нагреве аммиака до 70°. Поверхность подогревателя воздуха равна 0,35 м² при нагреве его от 110 до 350°. Поверхность котла-утилизатора составляет 0,33 м² при перепаде температуры нитрозных газов от 800 до 400°. Это соответствует 24 м² на 1 т пара, полученного в сутки.

Поверхность холодильника-конденсатора составляет ~30 м² при охлаждении газа от 200 до 30° и при расходе воды в количестве 65 м³. Поверхность змеевиков, охлаждающих кислоту в погложительной колонне, составляет 1 м².

На рис. 53 приведена схема другой установки для производства разбавленной азотной кислоты, работающей под давлением до 6,5 ата.

Остановимся лишь на некоторых особенностях этой системы. Очистка воздуха и аммиака производится здесь обычными методами. Воздух, сжатый в турбокомпрессоре 2 до 6,5 ата, смешивается в смесителе 7 с аммиаком, и полученная аммиачно-воздушная смесь распределяется по контактными аппаратам.

Установка раньше работала с подогревом аммиачно-воздушной смеси в теплообменнике 10 за счет тепла нитрозных газов; позднее, когда стали применять смесь с содержанием до

11 % аммиака, подогреватель был отключен. Температура воздуха после турбокомпрессора достигает $120 \div 150^\circ$, что вместе с теплом, выделяющимся при окислении аммиака, обеспечивает температуру на сетках контактного аппарата 8 около 840° . Нитрозные газы отдают часть тепла воде в котле-утилизаторе 9 и с температурой 400° поступают в теплообменник 11, где подогревают выхлопные газы, идущие в рекуперационную турбину 3. Дальнейшее охлаждение газов производится водой в трубчатом холодильнике 12. Охлажденные до $25\text{--}30^\circ$ нитрозные газы поступают в поглотительную колонну 13.

Поглотительная колонна представляет собой довольно примитивный аппарат и состоит из трех элементов, соединенных последовательно по ходу газа. Каждый элемент имеет насадку из керамических колец размером 25×25 мм. Два верхних элемента снабжены выносными газовыми холодильниками, а нижние работают без охлаждения. Колонна орошается водяным конденсатом однократно, без циркуляции кислоты.

Кислота получается с содержанием 43—45 % HNO_3 . Если желают получить кислоту с содержанием 60—62 % HNO_3 , то включают аммиачный холодильник 14 и охлаждают кислоту, поступающую на орошение нижней царги колонны.

Оставшееся количество окислов азота поглощается известковым молоком в двух последовательно включенных щелочных башнях 15. Концентрация известкового молока достигает $120\text{--}150$ г/л, и во избежание забивания башен шламом последние имеют хордовую насадку и работают на большой плотности орошения, достигающей $70 \text{ м}^3/\text{м}^2\text{час}$. Несмотря на это, башни время от времени останавливают для чистки насадки. Общее поглощение окислов азота составляет 99 %, из которых на долю щелочного поглощения приходится около 4—5 % и на долю кислотного 95—94 %.

Выхлопные газы проходят промывную башню 20, где отмываются остатки известкового молока, захваченного газами из башен щелочного поглощения, затем подогреваются в аппарате 11 и поступают в рекуперационную турбину.

К особенностям системы следует отнести улавливание платины при помощи фильтра, изготовленного из тугоплавкого стеклянного полотна и вмонтированного в коробку котла-утилизатора 9, на выходе газов.

Расходные коэффициенты на 1 т HNO_3 :

Аммиак	0,287—0,280 т	Электроэнергия	260 квт-ч
Воздух	4020—4735 м^3	Пар на отбелку кислоты	0,1—0,09 т
Платина	0,21 г (безвозвратные потери 0,07 г)	Конденсат-вода	0,75 м^3
Известь	47 кг	Пермутированная вода	0,9 м^3
		Охлаждающая вода	200—280 м^3

В качестве отходов получают:

Пар давлением до 16 ат	0,722 т
Нитрит-нитратные щелока	80—85 кг

44. Аппаратура цехов, производящих азотную кислоту под давлением



Рис. 54. Смеситель аммиака и воздуха:

1—труба смесителя; 2—стержень; 3—лопатки; 4—место для отбора пробы; 5—карман для термометра.

Смеситель аммиака и воздуха. На рис. 54 показана конструкция смесителя аммиака и воздуха диаметром 216 мм с толщиной стенок 13 мм. В смеситель вставляется стержень 2 высотой 1670 мм с 11 лопатками 3. Материал —

никель или хромоникелевая сталь.

Контактный аппарат. Показанный на рис. 55 контактный аппарат состоит из двух частей, соединенных фланцами. Нижняя часть представляет собой конусообразную чашу, отлитую из кислотостойкого металла. Вокруг нее имеется водяная рубашка. В круглое отверстие чаши закладывают 8 колосников из нихрома. На колосники кладут сетку из хромо-никелевой проволоки с редким плетением, на которой помещают 16—18 платиноводиевых сеток. Во фланце чаши имеются два отверстия: одно для отбора проб газа, а другое для термодпары, измеряющей температуру нитрозных газов.

Головка контактного аппарата представляет собой конус с боковым штуцером для подвода аммиачно-воздушной смеси. На вершине головки вставлено толстое кварцевое стекло для наблюдения за накатом и состоянием сеток. Сбоку головки имеется отверстие, предназначенное для зажигания аппарата, закрываемое пробкой с конической нарезкой. К боковому штуцеру головки присоединяется на фланце смеситель аммиака с воздухом. Во фланце между головкой контактного аппарата и смесителем закладывается сетка из тонкой хромо-никелевой проволоки для предохранения платиновых сеток от попадания на них грубых загрязнений и кусков асбеста.

Головка контактного аппарата изготавливается из никеля или из хромоникелевой стали с никелевой футеровкой или без нее.

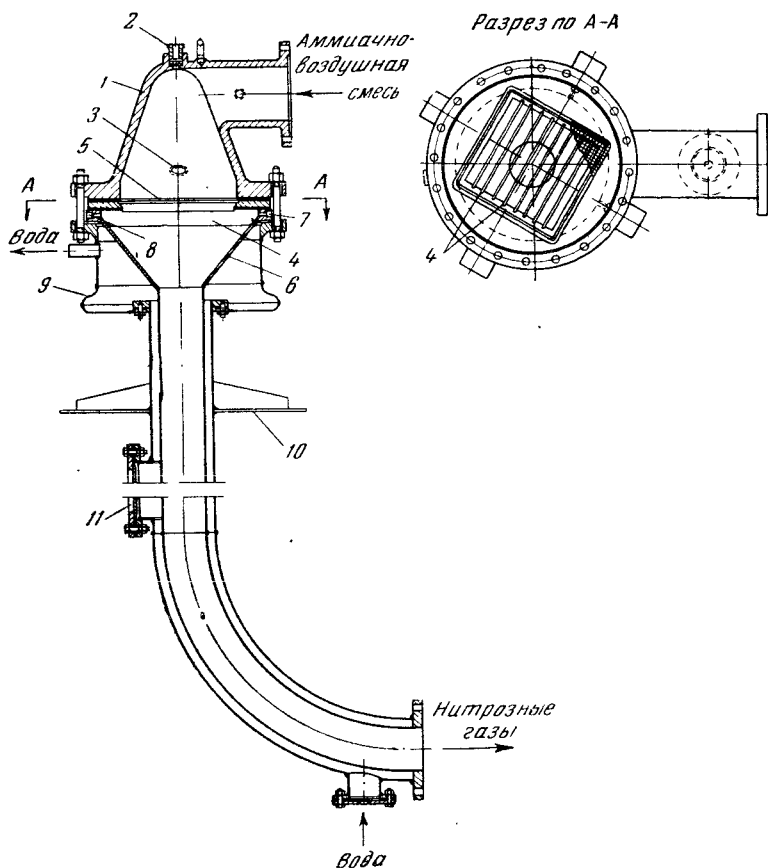


Рис. 55. Контактный аппарат, работающий под давлением 8 *атм*:

1—головка аппарата; 2—смотровое стекло; 3—окно для зажигания; 4—колосники; 5—катализаторные сетки; 6—чаша; 7—отверстие для термометра; 8—отверстие для отбора проб газа; 9—водяная рубашка; 10—опора; 11—люк для чистки рубашки.

Основные размеры аппарата следующие: сечение в месте закладки контактных сеток составляет 440×440 мм; диаметр фланцев 730 мм; высота верхнего конуса 500 мм, а общая высота контактного аппарата 875 мм. Толщина стенок верхнего конуса 26 мм, толщина стенок нижней чаши 12 мм.

В последние годы стали применять аппараты с круглыми сетками общим диаметром 520 мм и рабочим 500 мм. Производи-

тельность указанных аппаратов составляет 12—20 т аммиака в сутки.

Котел-утилизатор. Одна из конструкций парового котла для утилизации тепла нитрозных газов представлена на рис. 56. Пучок изогнутых трубок диаметром 57 мм помещен в корпус.

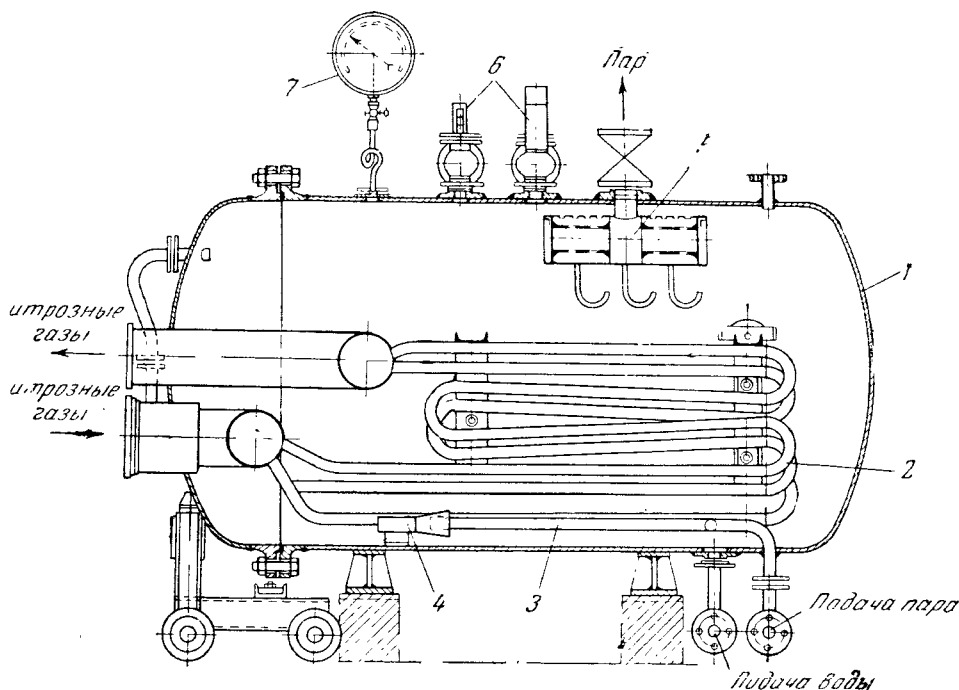


Рис. 56. Котел-утилизатор:

1 — корпус котла; 2 — нагревательные трубки; 3 — труба для подачи пара при разогреве котла; 4 — инжектор; 5 — влагоотделитель; 6 — предохранительные клапаны; 7 — манометр.

Корпус котла, имеющий диаметр 1400 мм и длину 2365 мм, изготовлен из углеродистой стали толщиной 15 мм и рассчитан на давление пара до 12 ат. С одного торца он закрыт приваренной крышкой, а с другой стороны — крышкой на фланцах. Эта крышка вместе с нагревательными змеевиками может отниматься от корпуса для ремонта. Входной штуцер для нитрозных газов имеет рубашку, в которую может поступать вода из водяного пространства котла, а образующийся пар отводится через трубку в паровую зону котла.

Поверхность нагрева котла равна $18,5 \text{ м}^2$, производительность 2—2,2 т/час.

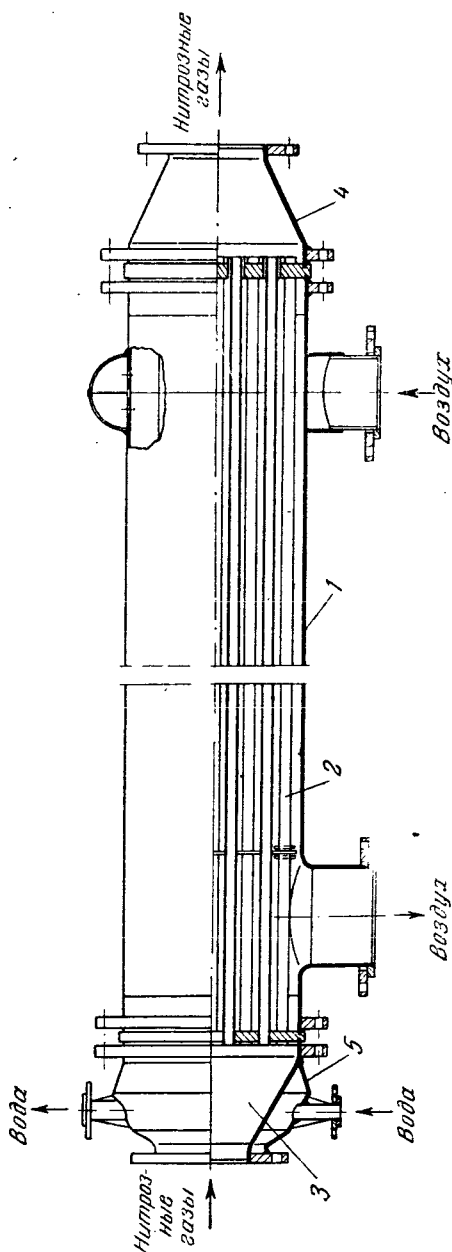


Рис. 57. Подогреватель воздуха:

1 — корпус; 2 — трубки; 3 — входной конус; 4 — выходной конус; 5 — водяной рубашка.

Подогреватель воздуха. На рис. 57 показана одна из конструкций теплообменника для подогрева воздуха за счет тепла нитрозных газов, выходящих непосредственно из контактного аппарата. По трубам (60 шт.) проходят нитрозные газы, а в межтрубном пространстве — воздух. Трубы на входе газа ввальцованы в трубную решетку, а на выходе имеют в решетке сальниковое уплотнение. Входная крышка теплообменника охлаждается водой. Диаметр труб равен 21 мм, длина 3465 мм. Диаметр кожуха 376 мм, длина 3996 мм. Поверхность теплообменника равна 15 м². Воздух нагревается с 30 до 300–350°.

Холодильник-конденсатор. Холодильник-конденсатор обычно делается погружного типа. В железной коробке, длиной 6880 мм, шириной 762 мм и высотой 2680 мм, находится 14 труб диаметром 70 мм. На один агрегат ставят три такие секции поверхностью 58 м² каждая.

Поглотительная колонна. На рис. 58 представлена поглотительная колонна тарельчатого типа, имеющая диаметр 1700 мм и общую высоту 13 037 мм.

Колонна состоит из четырех соединенных царг. В нижнюю царгу под первую тарелку поступают нитрозные газы, которые,

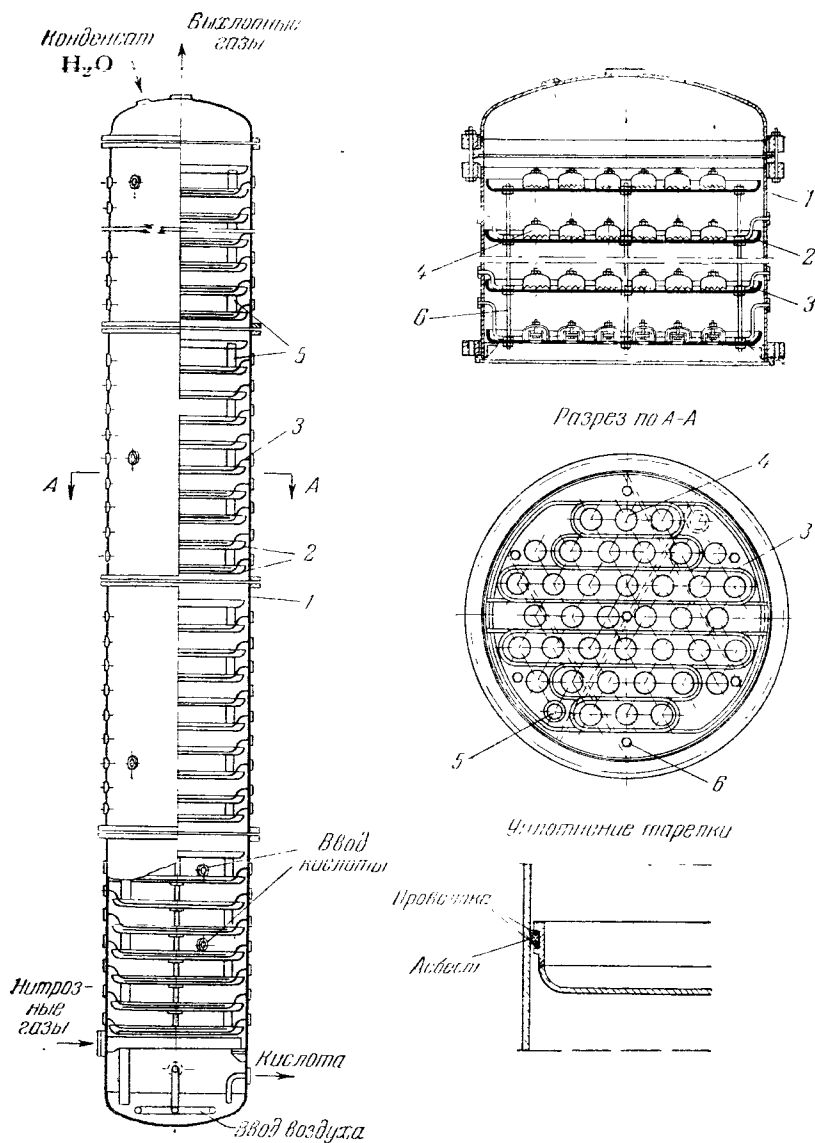


Рис. 58. Поглощительная колонна и ее детали:

- 1—корпус колонны; 2—тарелки; 3—охлаждающие змеевики; 4—барботажные колпачки;
5—переливные трубки; 6—опорные болты.

поднимаясь вверх, проходят 38 тарелок. Навстречу газам стекает кислота, которая и поглощает окислы азота. Конденсат из холо-

дильника-конденсатора подается на 4—7-ую тарелку, считая от основания колонны. Готовая кислота отводится из нижней части колонны через трубку, опущенную до дна ее.

На каждой тарелке имеется 37 барботажных колпачков с зубчиками, закрывающих столько же газовых стаканчиков. Для охлаждения протекающей кислоты на тарелке уложены змеевики из труб диаметром 17 мм. Количество змеевиков на тарелках разное: на нижних тарелках больше, на верхних меньше.

Для перетока кислоты с верхней тарелки на нижнюю имеется переливная трубка диаметром 133 мм, которая входит в стакан, находящийся на нижележащей тарелке. Высота переливной трубки над тарелкой равна 50 мм, что вполне достаточно для создания глубины барботажа. Расстояние между тарелками одинаковое по всей высоте колонны и составляет 300 мм.

Общая поверхность охлаждения колонны равна 1 м² на 1 т HNO₃, получаемой в сутки.

Наблюдение за работой колонны в заводских условиях показывает, что наибольшая концентрация кислоты достигается на 4—5-й тарелке. При повышенных нагрузках первые 5 тарелок работают не как поглотительные, а как окислительно-восстановительные.

Царги колонны изготовляют обычно из листовой стали (толщина 10 мм) марки Я1Т посредством электросварки. В качестве прокладки между фланцами применяют плетеный шнур из чистого асбеста, пропитанный горным воском и натертый графитовым порошком или из полихлорвинила.

Уплотнение тарелок осуществляют при помощи того же шнура, а для удержания его на месте между бортом тарелки и стенкой колонны забивают проволоку толщиной 5 мм. Расстояние между тарелками поддерживают при помощи распорных болтов. Охлаждающие змеевики закрепляют в стенке колонны посредством развальцовки, для чего это место усиливается приварной бобышкой. Вес колонны 15,4 т.

Показатели поглотительных колонн описанного типа:

Нагрузка по газу в пересчете на 0° и 760 мм рт. ст.	8100 м ³ /час
Линейная скорость газа в колонне	0,19 м/сек
Скорость газа в газовых стаканчиках тарелки	2,5 "
Скорость газа в прорезах барботажных колпачков	3,4 "
Количество жидкости, стекающее с тарелки	0,81 л/сек
Скорость жидкости в переливном патрубке	0,183 м/сек

Показатели работы турбокомпрессоров, применяемых для сжатия воздуха:

	I	II
Температура воздуха на всасывании, °С	+20	+40
Объем засасываемого воздуха при 0° и 760 мм рт. ст., м ³ /час	20 000	17 400
Конечное давление воздуха, атм	9	9

Количество газа, проходящего через рекуперационную турбину, $\text{м}^3/\text{час}$	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 $^{\circ}\text{C}$	150	150
Отдача мощности турбиной квт	700	550
Расход мощности на валу компрессора (без работы турбины) квт	2215	2040
Расход энергии на клеммах мотора (без турбины) квт-ч	2330	2150
Расход энергии на сжатие воздуха (на 1 т HNO_3) квт-ч :		
а) без рекуперации	476	507
б) с рекуперацией	334	377

45. Пуск и остановка системы, работающей под давлением

Перед пуском установки аппаратуру и коммуникацию тщательно проверяют на герметичность посредством опрессовывания ее воздухом. Одновременно с проверкой агрегата на герметичность проверяют исправность действия всех контрольно-измерительных приборов.

Пуск установок производят в следующем порядке: разогревают паром котел-утилизатор и испаритель аммиака и доводят давление в них до рабочего согласно инструкции. Пускают компрессор, подающий сжатый воздух в контактное отделение. Закрывают регулирующий выхлопной клапан и включают эжектор. Подачу пара на эжектор регулируют с таким расчетом, чтобы в системе было небольшое разрежение. Включают ток на автоматическую систему регулирования подачи аммиака. Дают конденсат в колонну и воду для охлаждения.

Продувают аммиачную линию, после чего подают в контактный аппарат аммиачно-воздушную смесь с содержанием аммиака 9—10%. Разогревают катализаторные сетки до темно-красного каления, наблюдая за их состоянием через смотровое стекло в крышке контактного аппарата.

Когда сетки раскалятся, отверстие розжига заворачивают пробкой. Постепенно добавляют воздух и аммиак до нормальной нагрузки. Далее давление в агрегате повышают до нормального посредством открытия регулирующего клапана в хвосте системы и прекращения подачи пара на эжектор.

При плановой остановке операции проводятся в такой последовательности:

- 1) снижают нагрузку аммиака и доводят температуру до 700° ;
- 2) по-агрегатно прекращают подачу аммиака в смеситель;
- 3) уменьшают подачу основного воздуха и прекращают подачу дополнительного;
- 4) спускают давление из агрегата посредством постепенного открытия хвостового клапана и закрытия головного клапана на

трубопроводе основного воздуха. Продувка агрегата воздухом при спуске давления продолжается 20—30 мин. до полного удаления из аппаратуры нитрозных газов.

46. Комбинированный способ производства азотной кислоты

Схема комбинированной установки приведена на рис. 59. Главная часть, а именно контактный узел, включая котел-утилизатор, остается такой же, как для установок без давления, поэтому она на рисунке не показана.

Нитрозные газы после выхода из котла охлаждаются в скоростном холодильнике 1; разбавленная 3%-ная кислота отделяется и собирается в сборнике 11, откуда насосом 12 подается на верхнюю тарелку поглотительной колонны 7. Во втором трубчатом холодильнике 2 обычного типа выделяется 30%-ная кислота, которая подается также в поглотительную колонну 7, на тарелку с соответствующей концентрацией кислоты.

Нитрозные газы с температурой 50° засасываются турбокомпрессором 3, сжимаются до 7 атa и с температурой 110—150° проходят оросительный холодильник-конденсатор 6. При сжатии нитрозных газов в турбокомпрессоре окись азота интенсивно окисляется, так как вместе с нитрозными газами засасывается добавочный воздух, необходимый для покрытия потребности в кислороде. Поэтому хорошо окисленные нитрозные газы в присутствии небольшого количества реакционной воды в конденсаторе 5 дают 55—62%-ную азотную кислоту. Эта кислота содержит до 2% растворенных окислов азота и идет непосредственно на продувку.

Нитрозные газы далее поступают в поглотительную колонну 7 барботажного тарельчатого типа, орошаемую конденсатом из скоростного холодильника и некоторым количеством водяного конденсата. Готовая кислота (60—62% HNO_3) выдается через спускной клапан 15.

Если для орошения колонны применяется горячий водяной конденсат, то в этом случае он предварительно охлаждается водой в холодильнике 16.

Нитрозные газы по выходе из колонны находятся под давлением 5 атa и содержат не более 0,2—0,25% окислов азота. Они подогреваются паром до 100° и проходят рекуперационную турбину 10, расположенную на одном валу с турбокомпрессором, где рекупируется до 25% электроэнергии, затраченной на сжатие нитрозных газов. Подогрев хвостовых газов необходим для предотвращения конденсации водяных паров на лопатках турбины.

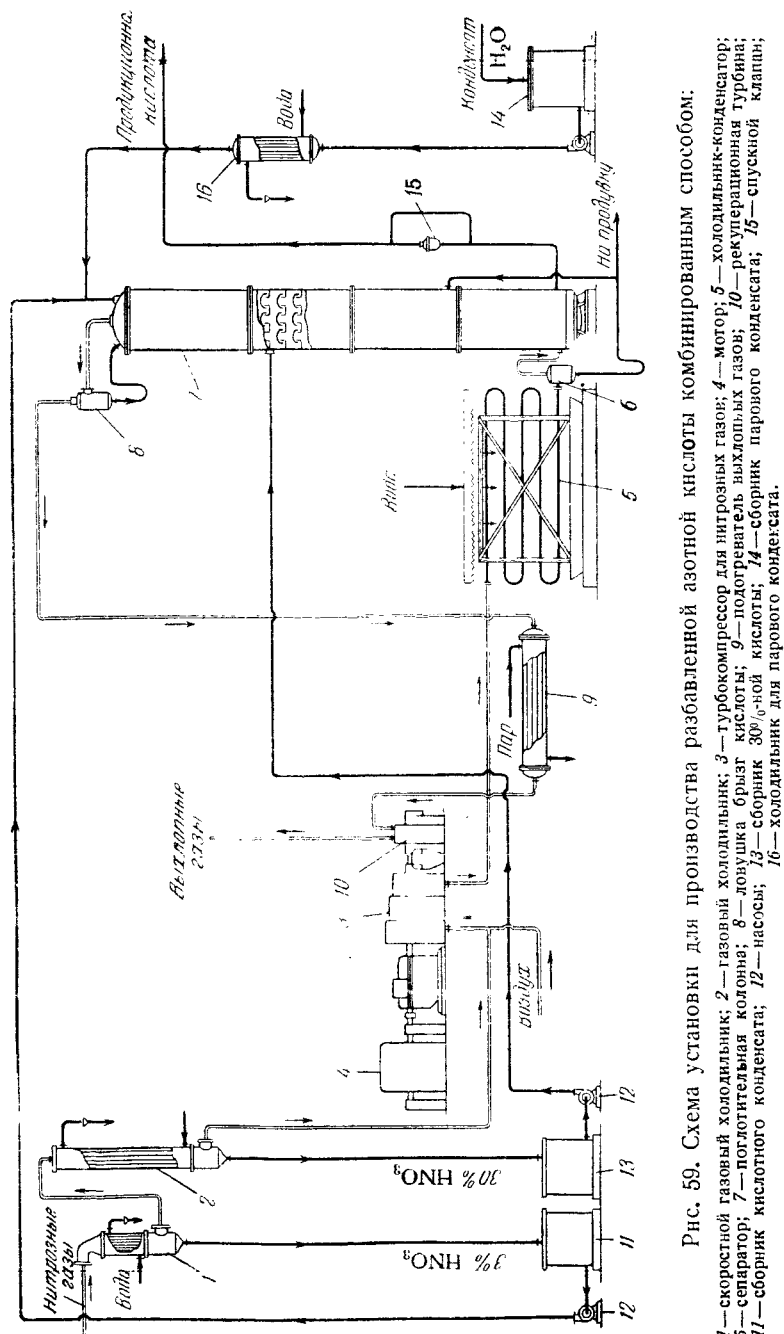


Рис. 59. Схема установки для производства разбавленной азотной кислоты комбинированным способом.

1 — скоростной газовый холодильник; 2 — газовый холодильник; 3 — турбокомпрессор для нитрозных газов; 4 — мотор; 5 — холодильник-конденсатор; 6 — сепаратор; 7 — поглотительная колонна; 8 — лопатка брызг кислоты; 9 — подогреватель выходных газов; 10 — рекуперационная турбина; 11 — сборник 30%-ной кислоты; 12 — насос; 13 — сборник парового конденсата; 14 — спускной клапан; 15 — насос; 16 — холодильник для парового конденсата.

Расходные коэффициенты на 1 т HNO_3 :

Аммиак	0,295 т	Пар	0,26—0,41 т
Электродэнергия	475—365 квт-ч	Платина	0,055—0,06 г
Вода на охлаждение	160—235 м ³		

Схема этой установки представляет собой комбинацию из схем установок, работающих при атмосферном давлении в части окисления аммиака и под повышенным давлением в части поглощения нитрозных газов; поэтому при пуске отделений этой системы поступают так же, как при пуске систем, работающих соответственно при атмосферном давлении и под повышенным давлением.

Аппаратура и показатели работы комбинированной установки. Основная аппаратура контактного отделения данной системы такая же, как и на установках для производства азотной кислоты, работающих под атмосферным давлением. Нитрозные газы после охлаждения до 30° и отделения конденсата сжимаются в турбокомпрессоре. На входе в компрессор температура нитрозных газов не должна быть ниже 50° во избежание попадания капель азотной кислоты в ротор машины. Из этих же соображений междуступенчатое охлаждение нитрозных газов в холодильниках турбокомпрессора проводят с таким расчетом, чтобы температура на выходе из холодильника не достигала точки росы. Применяемая для охлаждения вода должна иметь температуру не ниже 30° во избежание местных переохлаждений газа и конденсации азотной кислоты на стенках холодильника.

Температура нитрозных газов на выходе из последней ступени турбокомпрессора достигает 150—170° при давлении 7—7,4 ата.

Примерные показатели работы турбокомпрессоров, применяемых для сжатия нитрозных газов:

	I	II
Число оборотов в 1 мин.	8250	5900
Охлаждение	Внутреннее	Выносное
Условия всасывания:		
а) температура в °С	+50	+50
б) давление в ата	0,97	0,97
Объем газа в условиях всасывания в м ³ /час	18 900	18 900
Конечное давление в ата	7,4	7,0
Количество газа, проходящего через рекуперационную турбину, в кг/час	15 000	15 000
Давление газа на входе в турбину в ата	5	5
Противодавление за турбиной в ата	1,1	1,1
Температура газов на входе в турбину в °С	100	до 450
Отдача мощности турбиной в квт	300	845
Расход мощности на валу компрессора в квт	1830	1655
К. п. д. компрессора, включая редуктор, в %	59,3	67,0
Расход энергии на клеммах мотора (к. п. д. 0,95) в квт-ч	1980	1740

Рекуперация энергии в %	15	48,5
Расход энергии на 1 т HNO_3 с учетом рекуперации энергии в $\text{квт}\cdot\text{ч}$	442	236

Для охлаждения нитрозных газов после турбокомпрессора применяют обычно трубчатый холодильный оросительного типа. В отличие от установок, работающих под давлением, в комбинированной системе охлаждающиеся в конденсаторе нитрозные газы содержат в 2—2,5 раза меньше паров воды. Следствием этого является то, что концентрация конденсата в комбинированной системе достигает 60—62%.

Расход охлаждающей воды при перепаде температуры на 5—6° составляет 70 м³ на 1 т HNO_3 . Удельная поверхность холодильника при указанном выше режиме составляет 4 м² на 1 т HNO_3 , получаемой в сутки.

Поглотительная колонна для переработки нитрозных газов в азотную кислоту в комбинированной системе работает в условиях, которые мало отличаются (за исключением состава газа) от таковых в системах повышенного давления. Парциальное давление окислов азота на входе в поглотительную колонну в условиях комбинированной системы на 0,1—0,2 *ата* выше, чем в колонне, работающей на установках под повышенным давлением. Вследствие этого концентрация продукционной кислоты на комбинированных установках достигает 60—62%. Кроме того, производительность колонны на 25—30% выше, чем на установках повышенного давления.

47. Сравнительная характеристика различных систем

Для сравнительной оценки различных систем производства разбавленной азотной кислоты необходимо учитывать ряд факторов, которые определяют выбор той или иной системы. К числу этих факторов следует отнести: 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.

Следует также отметить, что системы без давления и комбинированная выдают 0,89 т, а система под давлением 8 *ата* — 0,67 т отходящего пара на 1 т HNO_3 .

Из сопоставления расходных коэффициентов можно сделать заключение, что система под атмосферным давлением является наиболее экономичной по эксплуатационным расходам. Однако следует помнить, что концентрация кислоты, полученной на установке под атмосферным давлением, не превышает 50%, в то время как комбинированная система выдает кислоту с содержа-

Таблица 54

Расходные коэффициенты в различных системах производства разбавленной азотной кислоты

Система	Аммиак в т	Платина в г	Электро- энергия в квт-ч	Пар в т	Охлаждаю- щая вода в м ³	Содержание HNO ₃ в продукцион- ной кислоте в %
Под атмосферным давлением с водяным охлаждением	0,295	0,05	85	0,1	125	48—50
Под давлением до 8 <i>ата</i>	0,295	0,25	351	0,58	183	58—60
Комбинированная система	0,295	0,05	353	0,1	183	60—62

нием 60—62% HNO₃, и, в зависимости от назначения кислоты, преимущества могут оказаться на стороне комбинированной системы или даже на стороне системы, работающей под повышенным давлением.

Если учесть все эксплуатационные затраты как на выработку разбавленной азотной кислоты, так и на переработку ее в конечный, одинаковый во всех случаях продукт, то получим следующее соотношение этого показателя по рассматриваемым системам:

Система под атмосферным давлением	1
Система под давлением до 8 <i>ата</i>	1,26
Система комбинированная	1,02

Таким образом, стоимость переработки аммиака в конечный продукт по комбинированному методу почти не отличается от стоимости переработки под атмосферным давлением. В конкретных промышленных условиях иногда выгоднее получать разбавленную азотную кислоту под повышенным давлением, если она идет на переработку в концентрированную азотную кислоту с применением серной кислоты.

Если рассмотреть единовременные капитальные затраты, включая все вспомогательные сооружения, то капиталовложения по системам можно выразить следующим соотношением:

Система под атмосферным давлением	1
Система под давлением до 8 <i>ата</i>	0,89
Система комбинированная	1,11

Комбинированная система требует больше затрат, так как хотя контактное отделение в этой системе такое же, как и в системе, работающей под атмосферным давлением, но добавочные затраты на теплоэлектроцентраль возрастают.

Если обратиться к затратам энергии, то системы будут характеризоваться следующими показателями:

Система под атмосферным давлением	1
Система под давлением до 8 <i>ата</i>	7,2
Система комбинированная	5,3

Комбинированная система потребляет меньше энергии, чем система, работающая под повышенным давлением.

Потребность в металле для отдельных систем может быть выражена следующими относительными цифрами:

Система под атмосферным давлением	1
Система под давлением до 8 <i>ата</i>	0,54
Система комбинированная	0,75

По этому показателю комбинированная система занимает промежуточное положение вследствие того, что давление применяется только во второй половине производственного цикла, а потребность в металле для контактного отделения такая же, как для системы, работающей под атмосферным давлением.

В отношении простоты оборудования и удобства его эксплуатации система под атмосферным давлением должна быть поставлена на первое место. Установки под давлением и комбинированные имеют сложное и ответственное оборудование в виде турбокомпрессоров и поглотительных колонн. Эти агрегаты стоят дорого и требуют тщательного обращения при эксплуатации и более квалифицированной рабочей силы для обслуживания. Установки, работающие под повышенным давлением, требуют большего числа контрольно-измерительных приборов, нежели установки, работающие под атмосферным давлением. Благодаря высокой напряженности платинового катализатора в условиях повышенной плотности газов при температуре контактирования процесс окисления аммиака требует более тщательного ведения и управления и практически без автоматических приборов не проводится. Малейшие отклонения в режиме контактного аппарата могут привести к сплавлению катализаторных сеток, что ложится большим дополнительным расходом на стоимость продукции.

Кроме рассмотренных выше техно-экономических показателей для трех различных методов получения разбавленной азотной кислоты, при выборе системы имеет значение и ряд других специфических условий, с которыми следует считаться. Сюда относятся: реальная возможность изготовления нужного оборудования, профиль комбината в целом и назначение продукции азотнокислотной установки, наличие отбросного кислорода, сейсмичность района строительства, цены на материалы, сырье и т. д.

ГЛАВА VI

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

48. 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. 60 и 61.

Таблица 55

**Температура кипения водных растворов HNO_3 и состав паровой
и жидкой фаз**
При атмосферном давлении

Температура кипения в $^{\circ}\text{C}$	Содержание HNO_3 в % вес.		Температура кипения в $^{\circ}\text{C}$	Содержание HNO_3 в % вес.	
	в жидкости	в парах		в жидкости	в парах
100,0	0	0	121,5	70,1	75,0
106,5	24,2	2,15	118,0	76,5	92,0
112,0	33,0	5,9	112,0	80,0	97,0
118,5	49,8	19,85	99,0	85,2	99,0
121,5	51,0	29,0	90,5	90,2	99,7
121,8	55,2	35,1	85,9	96,0	99,9
121,9	68,4	68,4	85,4	100	100

Из табл. 55 и диаграмм (рис. 60 и 61) видно, что при кипячении раствора, содержание HNO_3 в котором 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 его в парах будет больше азотной кислоты и меньше воды. Таким образом, при перегонке разбавленной азотной кислоты при помощи 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 121,9°. Изменение давления при перегонке водного раствора азотной кислоты почти не влияет на соотношение составов паровой и жидкой фаз. Так, повышение давления от 110 до 1220 мм рт. ст. изменяет состав азеотропной смеси с 66,8 до 68,4% HNO_3 .

Непосредственная перегонка разбавленных водных растворов азотной кислоты применяется в промышленной технике в тех случаях, когда из кислоты с содержанием до 42% HNO_3 получают кислоту с содержанием до 59—63% HNO_3 . Легко подсчитать количество укрепленной кислоты, получаемой посредством перегонки. Допустим, что концентрация исходной кислоты составляет a % вес. HNO_3 , содержание HNO_3 в паровой фазе составляет b %, а неперегонный остаток содержит c % HNO_3 . Обозначив количество отгона через x , можем 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 30%-ной кислоты до 118° в соответствии с диаграммой кипения будем иметь:

$$a = 30\%, \quad b = 18\%;$$

$$c = 48\%.$$

Тогда:

$$x = \frac{100(48 - 30)}{48 - 18} = 60\%.$$

Следовательно, из 100 кг исходной разбавленной кислоты испарится 60 кг, и 40 кг останется в виде 48%-ной азотной кислоты.

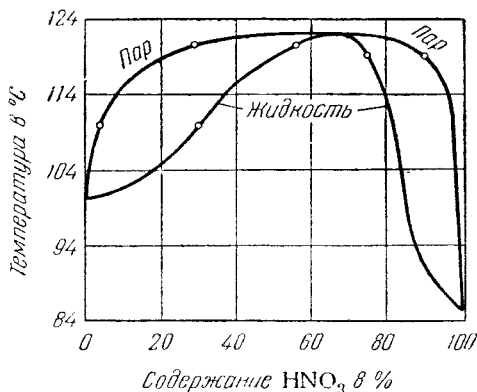


Рис. 60. Политермическая диаграмма кипения системы $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

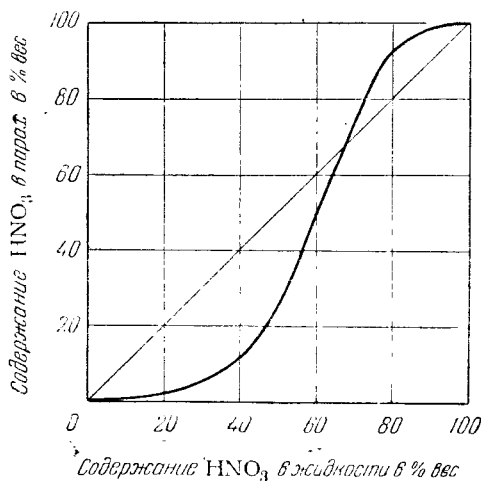


Рис. 61. Зависимость состава пара от состава жидкой смеси азотной кислоты с водой.

49. Концентрирование азотной кислоты при помощи водоотнимающих веществ

Работами Сапожникова и Паскаля установлено, что при перегонке разбавленных водных растворов азотной кислоты в присутствии водоотнимающих веществ (концентрированная серная

кислота) давление паров воды над смесью сильно снижается. Результаты исследования свойств смеси азотной кислоты, серной кислоты и воды приведены на рис. 62 и 63.

На рис. 62 представлена зависимость состава паров, выделяющихся при кипении тройной смеси под атмосферным давлением, от состава жидкой смеси, а на рис. 63 — зависимость тем-

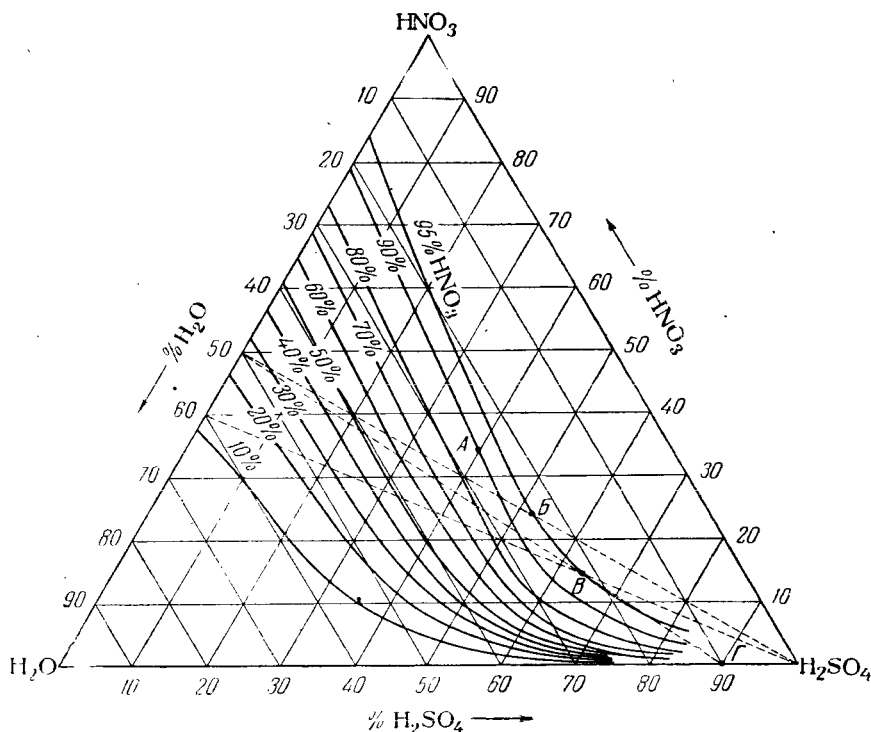


Рис. 62. Равновесные концентрации азотной кислоты в парах над тройными смесями: азотная кислота — вода — серная кислота.

пературы кипения от состава жидкой смеси. Построение этих диаграмм в виде треугольника основано на том, что сумма высот, опущенных из любой точки, лежащей 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, 34% азотной кислоты и 26% воды (точка A, рис. 62),

то в парах будут находиться азотная кислота и вода, которые при конденсации дадут раствор, содержащий 90% HNO_3 . Из рис. 63 находим, что данная смесь будет кипеть при температуре около 120° (при атмосферном давлении). Если задаться определенной конечной концентрацией азотной кислоты, то для каждой исходной концентрации разбавленной азотной кислоты должен существовать минимум серной кислоты. Очевидно, потребное количество серной кислоты будет минимальным в том случае,

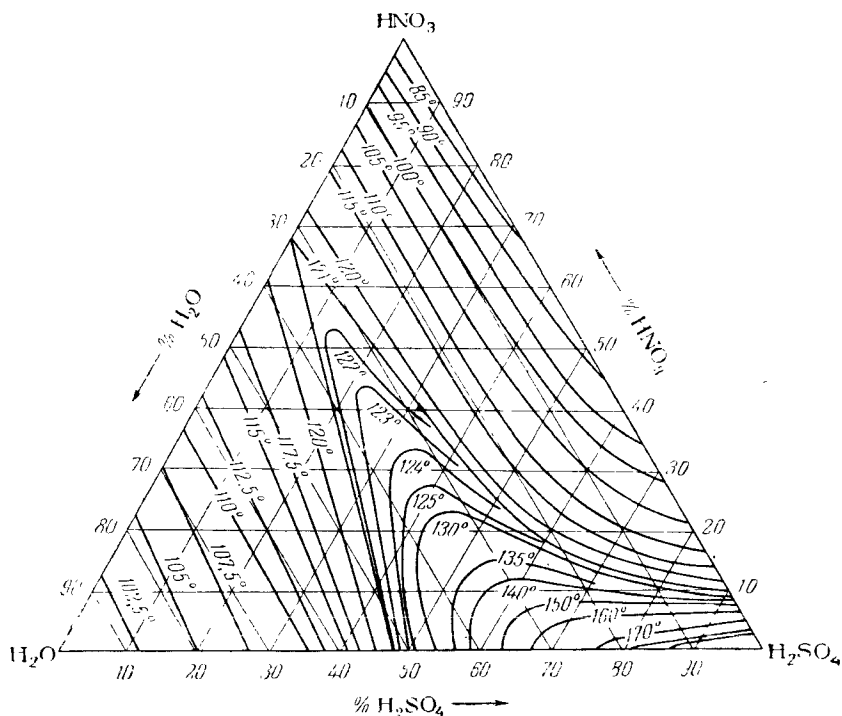


Рис. 63. Температуры кипения тройной смеси: азотная кислота — вода — серная кислота.

если для смешения брать не разбавленную серную кислоту, а безводную (вершина треугольника).

Определим состав тройной смеси из 50%-ной азотной кислоты и 100%-ной серной кислоты при условии получения в отгоне 95%-ной азотной кислоты. Соединяем прямой линией вершину H_2SO_4 на рис. 62 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 *Б*, которой соответствует содержание 52% H_2SO_4

в исходной смеси. Следовательно, на долю смеси азотной кислоты и воды приходится 48%; тогда начальная тройная смесь должна содержать 52% H_2SO_4 , 24% HNO_3 и 24% H_2O . Этим соотношением и определяется минимальный расход серной кислоты при данных условиях.

Если для смешения употребляется разбавленная серная кислота, то минимум расхода ее смещается. Например, определим состав тройной смеси из серной кислоты с содержанием 90% H_2SO_4 и разбавленной азотной кислоты с содержанием 50% HNO_3 . Серной кислоте указанного состава соответствует точка G , лежащая на стороне треугольника $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$. Эту точку и соединяем с точкой на стороне $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$, соответствующей 50%-ной азотной кислоте. Прямая, соединяющая обе точки, пересекает кривую содержания 95% HNO_3 в парах в точке B , которой соответствует состав тройной смеси: 62,5% серной кислоты, 15% азотной кислоты, 22,5% воды. Тройная смесь такого же состава может быть получена прибавлением безводной серной кислоты к раствору, содержащему 40% HNO_3 и 60% H_2O .

При отгонке концентрированной азотной кислоты определенного состава расход безводной серной кислоты зависит от содержания HNO_3 в разбавленной азотной кислоте, причем он будет тем больше, чем более разбавлена азотная кислота. Для одной и той же исходной разбавленной азотной кислоты расход серной зависит от концентрации купоросного масла, причем чем меньше концентрация серной кислоты, тем больше ее расходуется.

При переменных концентрациях разбавленной азотной кислоты и купоросного масла можно подобрать смесь, перегонка которой дает пары нужного состава. В самом деле, через точку B можно провести большое число прямых, которые зафиксируют соответствующие точки на сторонах треугольника $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$. Кроме того, при перемещении точки B по кривой, соответствующей постоянной концентрации паров, состав исходной смеси пройдет через большое число разнообразных значений, которые при перегонке дадут азотную кислоту одной и той же концентрации.

Так как расход серной кислоты сильно убывает с уменьшением содержания воды в исходной разбавленной азотной кислоте, то вполне рационально проводить концентрирование разбавленных растворов азотной кислоты в две стадии, сначала посредством отгонки воды простым нагреванием до содержания HNO_3 60—65%, а затем перегонкой в присутствии серной кислоты.

50. Условия денитрации серной кислоты

В процессе перегонки разбавленных водных растворов азотной кислоты в смеси с серной последняя разбавляется водой и

насыщается азотной кислотой и окислами азота, образующимися вследствие частичного разложения азотной кислоты. Нитрозилсерная кислота, содержащаяся в отработанной серной кислоте, сильно разрушает аппаратуру. На практике стремятся как можно полное денировать отработанную серную кислоту в самой перегонной колонне посредством нагревания ее острым паром. При разбавлении серной кислоты водой происходит гидролиз нитрозилсерной кислоты, и в растворах с концентрацией ниже 57,5% H_2SO_4 нитрозилсерная кислота совершенно отсутствует, что видно из следующих данных:

Концентрация серной кислоты в % вес.	98,0	95,6	92,0	87,0	80,0	70,0	57,5
Содержание нитрозилсерной кислоты в серной кислоте в % мол.	98,0	96,6	92,7	80,6	72,3	50,2	0,0

Для денирации отработанной серной кислоты ее следует нагревать паром (лучше всего острым) с таким расчетом, чтобы количество тепла, принесенное с ним, было достаточно для нагрева до температуры 150—160° и чтобы разбавление кислоты конденсатом соответствовало конечной концентрации в 68—70%.

Если в колонну давать пар, перегретый до 250°, и поддерживать концентрацию отработанной серной кислоты около 68%, то содержание нитрозилсерной кислоты будет колебаться в пределах от 0,05 до 0,1%. Если нагревание отработанной серной кислоты производить глухим паром, то в этом случае содержание нитрозилсерной кислоты составит около 1—2%. Расход пара на денирацию в последнем случае будет больше, а расход купоросного масла на концентрирование разбавленной азотной кислоты меньше, чем в случае обогрева острым паром.

51. Промышленные схемы концентрирования азотной кислоты

В промышленности достаточно широко распространены метод концентрирования азотной кислоты посредством простой отгонки воды (предварительное концентрирование) и метод перегонки в присутствии серной кислоты.

На рис. 64 приведена одна из схем предварительного концентрирования. 40—45%-ная азотная кислота непрерывно подается в перегонную колонну 2 с насадкой из колец, нижняя часть которой соединена с кипятильником 1, обогреваемым паром с температурой 110°. Кислота кипит внизу колонны под вакуумом 660—700 мм рт. ст. при температуре около 70°, выделяя пары с большим содержанием воды, которые, обмениваясь теплом на насадке со стекающей навстречу кислотой, еще больше обогащаются водяными парами. Пары, поднимаясь вверх по колонне, промываются на втором слое колец небольшим количеством холодной воды и

с малым содержанием паров азотной кислоты поступают в трубчатый конденсатор 3, где конденсируются с образованием 2—5 %-ной азотной кислоты. На дне колонны собирается кислота с содержанием 59% HNO_3 , которая непрерывно отводится из аппарата.

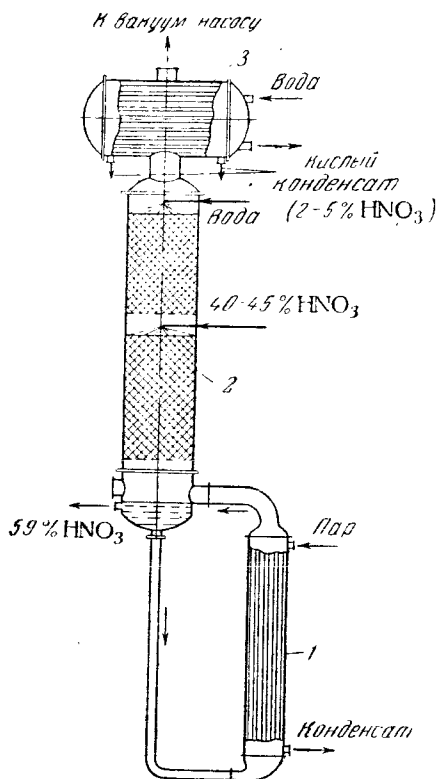


Рис. 64. Схема предварительного концентрирования разбавленной азотной кислоты:

1 — кипятильник; 2 — перегонная колонна; 3 — трубчатый конденсатор.

отводить кислоту с содержанием 60—63% HNO_3 . Вторую колонну следует изготовлять из ферросилиция, так как при температуре порядка 120—125° и концентрации кислоты 59—63% нержавеющие стали будут сильно корродировать.

Для повышения содержания HNO_3 в разбавленной азотной кислоте с 40 до 59% посредством одноступенчатой перегонки требуется на 1 т HNO_3 : объем колонны 0,25 м³, поверхность кипятильника 1 м², поверхность конденсатора 1,5 м².

Расходные коэффициенты на 1 т HNO_3 в виде 59%-ной азотной кислоты следующие: пара 1,3 т, воды на промывку паров 168—170 л, воды на конденсацию 25 м³, электроэнергии 5—6 квт-ч. Аппаратура выполняется из хромоникелевой или хромистой стали.

Перегонная колонна 2 имеет диаметр 1050 мм и высоту 9770 мм. Кипятильник 1 изготовляется диаметром 500 мм и высотой 4000 мм. Диаметр конденсатора 3 равен 1000 мм, а длина его 1800 мм.

Можно включить последовательно две колонны предварительного концентрирования, т. е. полученную в первой колонне 59%-ную азотную кислоту направить во вторую, работающую по той же схеме, что и первая колонна, но с промывкой паров горячей 59%-ной кислотой. Во второй колонне можно построить режим так, 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

Концентрирование разбавленных растворов азотной кислоты с использованием серной кислоты производится в колонне барботажного типа или в башне с насадкой из колец. Выделяющиеся пары азотной кислоты конденсируются в холодильнике, охлаждаемом водой, а разбавленная серная кислота (отработанная) после денитрации поступает на упаривание до содержания 92—95% H_2SO_4 и снова используется для концентрирования разбавленной азотной кислоты. Серная кислота, таким образом, циркулирует в замкнутом цикле, и расход ее обуславливается только потерями в производстве.

Из известных систем концентрирования разбавленной азотной кислоты широкое распространение получила система, представленная на рис. 65.

Разбавленная азотная кислота из напорного бака 1 поступает в колонну 6 через два фонаря-расходомера 4, включенных параллельно; часть кислоты проходит через испаритель 5 и подается в виде смеси жидкости и пара на десятую тарелку, а вторая часть в холодном состоянии подается на три тарелки выше. Купоросное масло из напорного бака 2 через регулировочную коробку 3 подается на шестнадцатую тарелку. В нижнюю часть колонны (под первую тарелку) подается острый пар для денитрации отработанной серной кислоты.

Пары азотной кислоты уходят через штуцер в крышке колонны после двадцатой тарелки и конденсируются в холодильнике 7. Образующаяся кислота содержит большое количество растворенных окислов азота и поэтому возвращается на верхнюю тарелку колонны, где продувается парами азотной кислоты, идущими из колонны в конденсатор. Пройдя две отбелочные тарелки, концентрированная кислота, свободная от окислов азота, выводится из колонны и, охлажденная в холодильнике 8, поступает на склад как готовый продукт.

Часть паров азотной кислоты, не сконденсировавшаяся в холодильнике 7, в смеси с окислами азота и воздухом, попавшим в систему вследствие неплотностей в аппаратуре, поглощается водой в башне 9, где образуется 50%-ная азотная кислота. Башня работает с циркуляцией раствора при помощи центробежного насоса 12 через водяной холодильник 14, а в некоторых случаях без него. Разбавленная азотная кислота, полученная в башне 9, поступает в цикл на концентрирование, а инертные газы выбрасываются в атмосферу вентилятором 10. Отработанная серная кислота по выходе из колонны 6 направляется в концентрационные аппараты или охлаждается водой в холодильнике 13, а затем направляется в промежуточные хранилища.

Температура паров азотной кислоты на выходе из колонны 6 составляет 70—85°, а 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 с температурой 150—170°. Давление перегретого пара на входе в колонну не превышает 0,5 *ата* и температура его около 250°. Давление насыщенного пара, поступающего в испаритель 5, составляет 4—6 *ата*.

Расходные коэффициенты на 1 т HNO_3 в виде концентрированной азотной кислоты:

Разбавленная азотная кислота (в пересчете на HNO_3) в т	1,02—1,015
Купоросное масло (91—92% H_2SO_4):	
а) при начальной концентрации азотной кислоты 48—50% в т	4,0—4,5
б) при начальной концентрации азотной кислоты 58—60% в т	3,0—3,3
Охлаждающая вода в м^3	50—70
Пар перегретый в т	0,5
Пар насыщенный в т	0,3
Электрэнергия в <i>квт-ч</i>	12—15

Удельные поверхности охлаждения и нагрева для установки с тарельчатой колонной диаметром 850 мм следующие: испарителя разбавленной азотной кислоты 0,16—0,2 м^2 , конденсатора азотной кислоты 0,5—0,55 м^2 , холодильника концентрированной азотной кислоты 0,1—0,12 м^2 , холодильника отработанной серной кислоты 0,5—0,55 м^2 .

На рис. 66 представлена схема установки, работающей с применением для перегонки колонны с насадкой. Установка работает без предварительного подогрева разбавленной азотной кислоты, которая при 25—35° из бака 1 через контрольный фонарь 2 вводится примерно в середину колонны, а купоросное масло поступает из бака 3 через фонарь 4 в верхнюю часть колонны 5. Все необходимое количество тепла вводится в нижнюю часть колонны с острым паром. Отбелка концентрированной азотной кислоты производится в нижней части трубчатого конденсатора 6, имеющей насадку из керамиковых колец. Охлаждение азотной кислоты производится в холодильнике 7.

Температура паров в верхней части колонны 5 достигает 113—120°. Температура отработанной серной кислоты 162—166°, а содержание в ней H_2SO_4 около 70%. Охлаждение отработанной серной кислоты производится в холодильнике 12. Пар поступает в колонну с температурой 150—170° при 0,5 *ата*.

При начальной концентрации азотной кислоты 53% и купоросного масла 92%, при потерях азотной кислоты до 2,5% и при конечной концентрации азотной кислоты 99% указанная колонна может давать до 85 т концентрированной азотной кислоты в сутки.

Такая высокая производительность перегонной колонны возможна благодаря замене тарелок кольцами, что уменьшает сопротивление, оказываемое аппаратурой газовому потоку, обеспечивая в то же время достаточный контакт между азотной и сер-

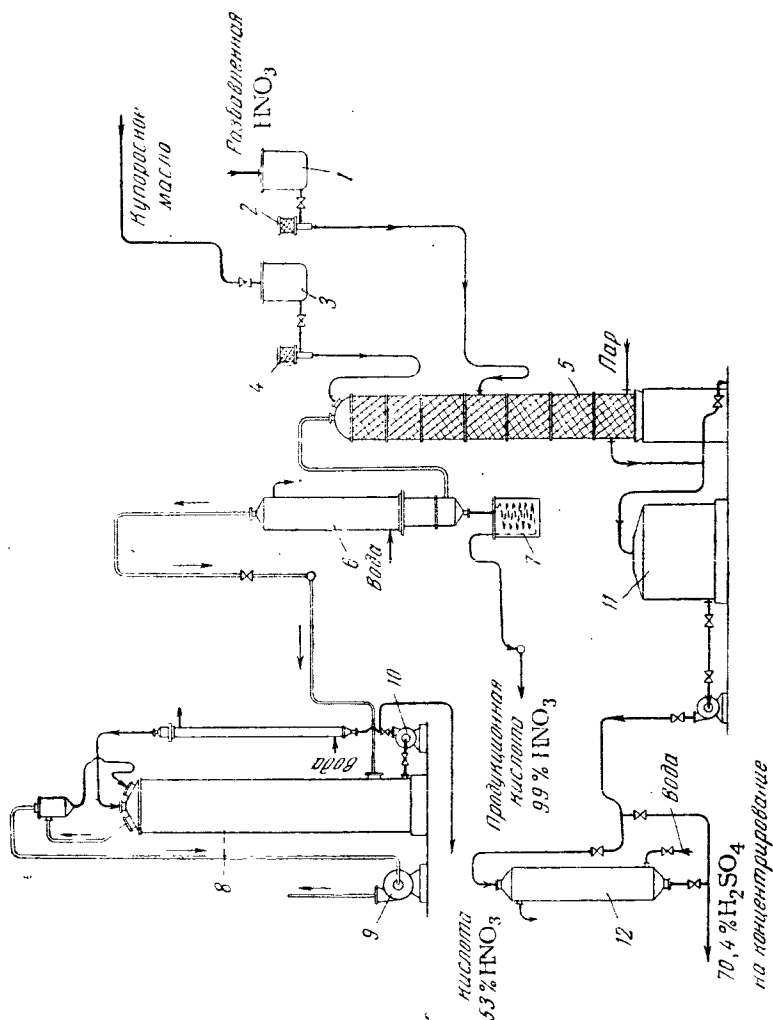


Рис. 66. Схема концентрирования азотной кислоты при помощи серной кислоты в колонне с насадкой:

1 — напорный бак для азотной кислоты; 2, 4 — контрольные фонари; 3 — напорный бак для серной кислоты; 5 — концентрационная колонна; 6 — конденсатор кислоты с кольцами в нижней части; 7 — холодильник для концентрированной азотной кислоты; 8 — поглотительная башня; 9 — вентилятор; 10 — насос; 11 — сборник отработанной серной кислоты; 12 — холодильник для отработанной серной кислоты.

ной кислотами. Это служит подтверждением правильности взгляда, что процесс перегонки азотной кислоты в присутствии серной является чисто тепловым процессом и что предельная его скорость определяется скоростью теплообмена и гидравлическими условиями аппаратуры.

Расходные коэффициенты производства концентрированной кислоты по такой схеме остаются в тех же пределах, что и по схеме с тарельчатой колонной, а именно: пара 0,6 т, электроэнергия 10 кВт-ч, воды 25 м³. Выход концентрированной азотной кислоты составляет 97,5%.

Дальнейшее усовершенствование установок по концентрированию азотной кислоты сводится к проведению денитрации серной кислоты в отдельной колонне с применением пара для нагревания и воздуха для продувки, и к увеличению размеров колонны и холодильников. Это позволит значительно интенсифицировать производительность агрегата концентрирования азотной кислоты.

52. Аппаратура для концентрирования азотной кислоты

Контрольный фонарь.

Представленный на рис. 67 контрольный фонарь служит для наблюдения за равномерной подачей азотной кислоты в перегонную колонну.

Азотная кислота подается в центральную трубу диаметром 57 мм, открытую сверху, в верхней части которой имеется продольная щель шириной 6 мм и глубиной 150 мм. Кислота из центральной трубы через щель переливается в кольцевое пространство, образованное внешней трубой. Верхний конец подающей трубы со щелью закрыт цилиндрическим стеклом, зажатым между фланцами. Для отсчета высоты струи наблюдательное стекло снабжено шкалой с делениями; каждому делению отвечает определенный расход жидкости в единицу времени.

Испаритель. Испаритель разбавленной азотной кислоты, представленный на рис. 68, служит для подогрева и частичного испарения азотной кислоты, поступающей в перегонную колонну. Он

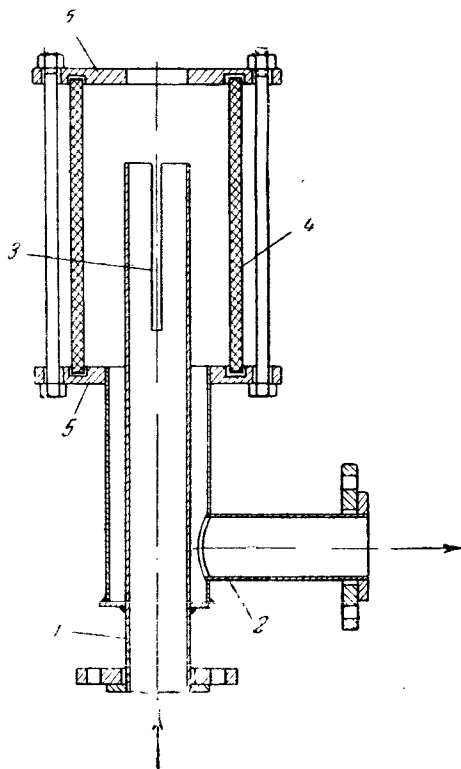


Рис. 67. Контрольный фонарь:

— подводящая труба; 2 — отводящая труба;
3 — щель; 4 — стекло; 5 — фланцы.

представляет собой набор плоских змеевиков из ферросилициевых 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, а парожидкостная смесь выходит через верхний коллектор с температурой 120°. Во избежание потерь тепла в окружающую среду и для улучшения условий труда трубы подогревателя изо-

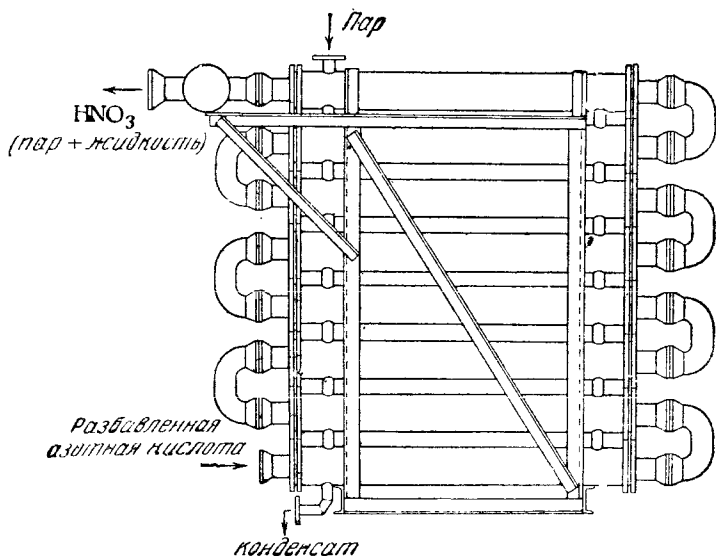


Рис. 68. Испаритель разбавленной азотной кислоты.

лируют совелитом. Поверхность нагрева описанного испарителя азотной кислоты составляет 11,5 м².

Конденсатор. На рис. 69 представлен конденсатор оросительного типа, который служит для конденсации паров азотной кислоты. Аппарат выполнен из ферросилициевых труб диаметром 100 мм, длиной 2000 мм; трубы расположены в 6 секциях по 9 шт. в каждой. Поверхность охлаждения равна 28 м². Вода на орошение труб подается сверху через распределительные лотки.

В аппарате конденсируется 99% поступающих паров кислоты. Пары азотной кислоты с температурой 80—85° подаются обычно в верхний коллектор, а концентрированная кислота с растворенными в ней окислами азота выходит с температурой 30—35° через

нижний коллектор. На некоторых установках конденсаторы работают по принципу противотока. При работе по принципу параллельного тока, сопротивление уменьшается; вследствие этого возможно увеличение производительности аппарата.

Концентрационная колонна. Представленная на рис. 70 концентрационная колонна барботажного типа состоит из отдельных царг, изготовленных из ферросилиция. Каждая царга отливается вместе с днищем, переходящим в центре в горловину. Горловина тарелки закрывается круглым зубчатым колпаком, обеспечиваю-

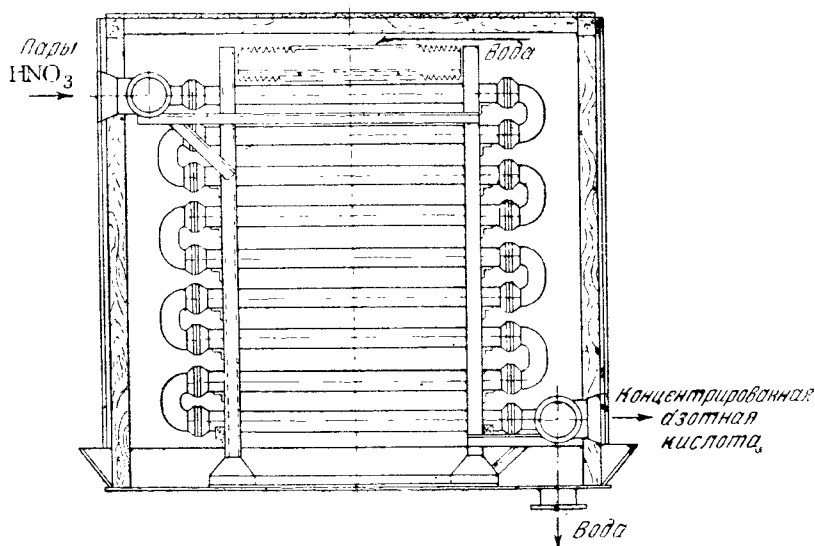


Рис. 69. Конденсатор оросительного типа.

щим пробулькивание паров через слой жидкости на тарелке. На горловине делаются приливы, а в барботажных колпаках соответственно им — пазы, которые при повороте в горизонтальной плоскости зацепляются и закрепляют таким образом положение колпака на тарелке, не давая ему возможности сбиваться при движении паров. Для перетока жидкости с тарелки на тарелку в них имеются переточные трубки, расположенные попеременно с противоположных сторон от центра тарелки. Ряд царг отливается со штуцерами для ввода в колонну азотной кислоты и купоросного масла. Нижняя царга с днищем является одновременно промежуточным сборником для отработанной кислоты; в нее же подается острый пар для денитрации разбавленной серной кислоты. Все царги стягиваются между верхним и нижним

фланцами длинными болтами. Прокладки между царгами клингеритовые, пропитанные кузбасским лаком.

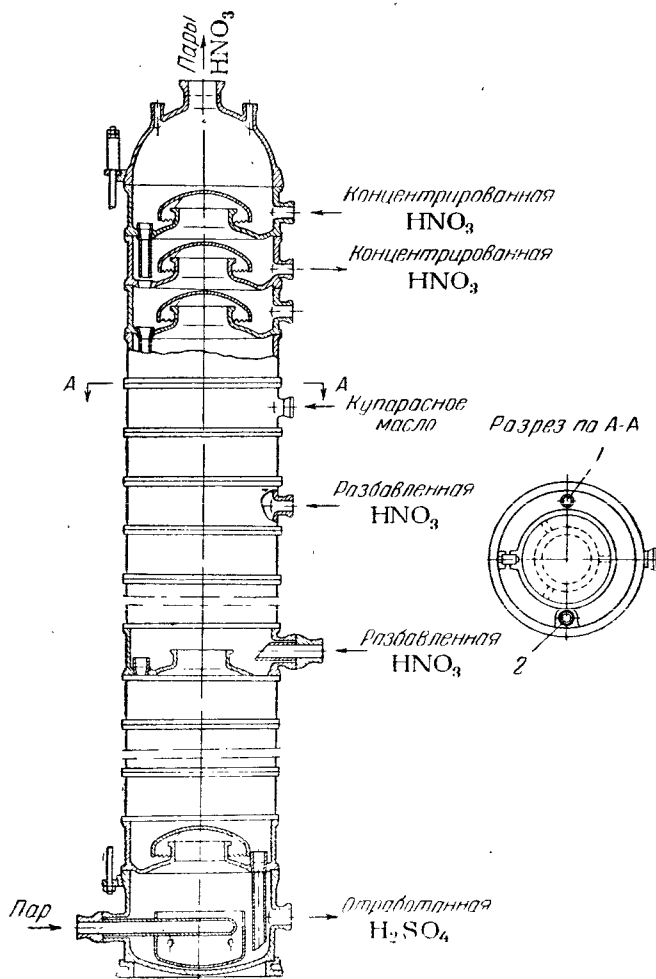


Рис. 70. Концентрационная колонна:

1, 2 — переточные трубки.

Для колонн из ферросилиция стали применять беспрокладочную сборку царг посредством взаимной притирки плоскостей соприкосновения царг на специальных станках.

Колонна состоит обычно из 20 царг. Габаритная высота ее 8770 мм при диаметре 1000 мм. Высота царги 360 мм, кроме

нижней и верхней, имеющих высоту 760 мм. Толщина стенок царги 25 мм. Диаметр горловины царги равен 350 мм, а диаметр колпака 660 мм.

Концентрационные колонны изготавливаются самых разнообразных типов и размеров. Иногда вместо одного барботажного колпака, как описано выше, ставят 7 колпаков или один колпак звездообразной формы, увеличивая тем самым линию барботажа и уменьшая сопротивление аппарата. Колонны барботажного типа снаружи изолируются.

53. Пуск установки для концентрирования азотной кислоты

После проверки аппаратуры на герметичность пускают хлопной вентилятор, заливают купоросным маслом колонну до появления его в холодильнике отработанной кислоты и дают воду на охлаждение. После этого колонну разогревают посредством подачи в нее купоросного масла, разбавленного водой. Разбавление производят в коробке-фонаре, через который из напорного бака подают купоросное масло. За счет теплоты разбавления купоросного масла колонна постепенно разогревается с таким расчетом, чтобы температура в 100° была достигнута не ранее, чем через 1 час. Затем создают в системе вакуум, пускают пар в нижнюю часть колонны и доводят температуру в верхней части колонны до 50° . После этого дают небольшую нагрузку азотной кислоты, включают испаритель кислоты и доводят температуру в верхней части колонны до $70-75^{\circ}$. Затем постепенно повышают нагрузку на агрегат, доводя ее до нормальной.

Полный период пуска агрегата от начала до нормальной нагрузки продолжается 4,5—6 час. для колонны небольшого размера (одноколпачковой) и до 10 час. для колонны увеличенного размера (многоколпачковой). Такой растянутый пусковой период обуславливается хрупкостью ферросилиция, из которого изготовлена вся основная аппаратура агрегата, и большой чувствительностью его к изменениям температуры.

При остановке агрегата сначала прекращают подачу азотной кислоты и уменьшают подачу серной кислоты. Через полчаса прекращают подачу пара в испаритель и колонну. За это время вся кислота из колонны и испарителя будет удалена; только после этого можно прекратить подачу купоросного масла.

54. Концентрирование отработанной серной кислоты

Так как в процессе перегонки разбавленной азотной кислоты серная кислота разбавляется до содержания H_2SO_4 65—70 %, то для повторного употребления ее упаривают до содержания 92—95 % H_2SO_4 .

На рис. 71 приведена диаграмма кипения смеси серной кислоты с водой. Нижняя кривая показывает зависимость температуры кипения водных растворов серной кислоты от их состава, а 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, чем давление паров серной кислоты.

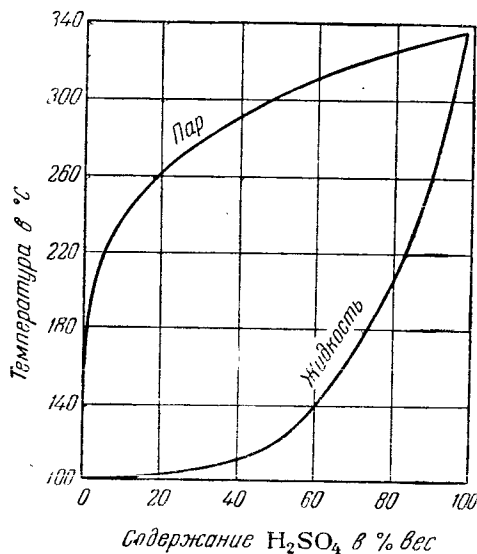


Рис. 71. Зависимость температуры кипения и содержания серной кислоты в парах от содержания серной кислоты в жидкой смеси.

Только 98%-ная серная кислота при температуре кипения, равной 338° , имеет 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 восприятия тепла раствором серной кислоты.

Существует много типов установок для получения концентрированной серной кислоты из разбав-

вленных растворов посредством простого упаривания их при нагревании. По способу передачи тепла их можно разделить на две основные группы. К первой группе относятся установки, в которых упариваемая кислота соприкасается непосредственно с горячими газами. Ко второй группе относятся установки, в которых нагревание кислоты производится через стенку аппарата.

В промышленной технике широкое распространение получили системы с непосредственным соприкосновением горячих газов с серной кислотой как наиболее простые и производительные. Схема такой установки приведена на рис. 72.

Мазут из расходного бака 10 насосом 13 подают под давлением до 12 ат в топку 3 через форсунку. Для обеспечения равномерной подачи и во избежание засорения форсунки мазут подогревают паром в подогревателе 11 до 70° и пропускают через

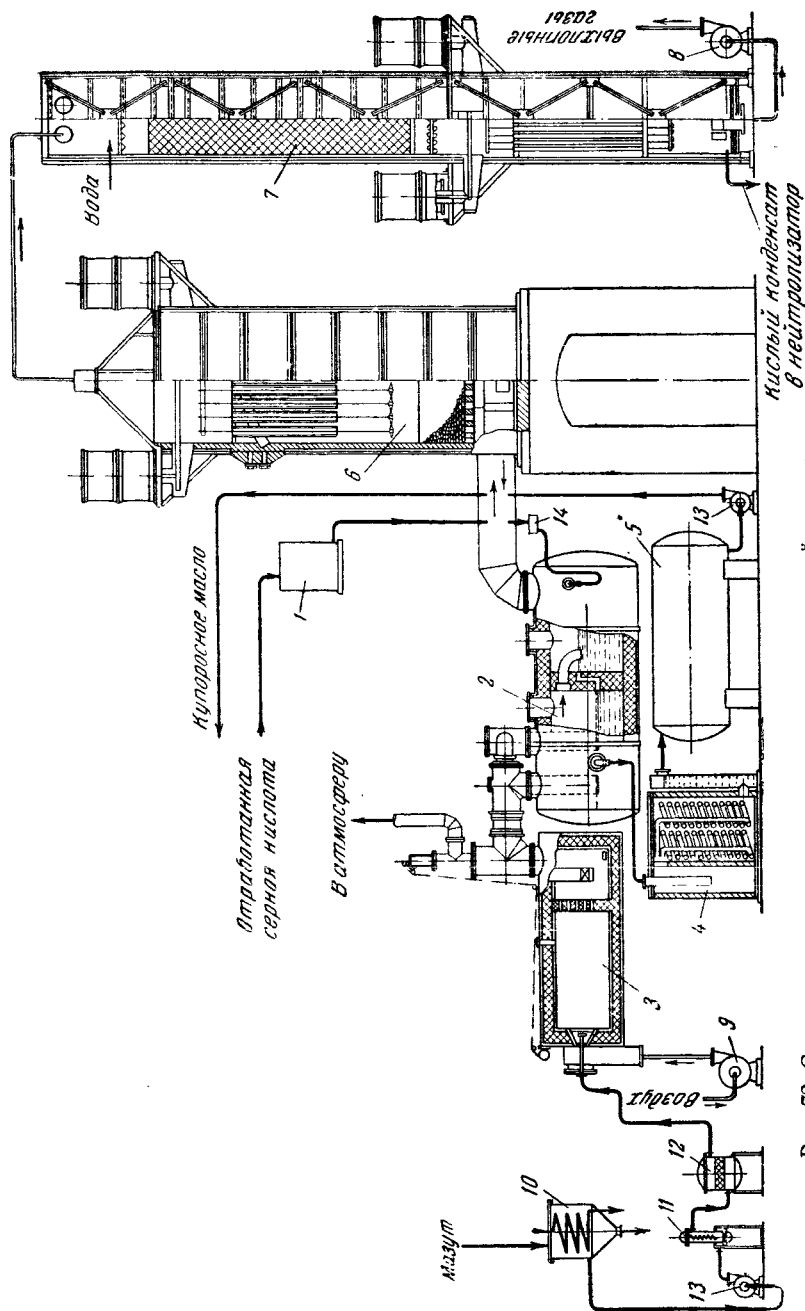


Рис. 72. Схема установки для концентрирования серной кислоты:

1 — напорный бак для отработанной серной кислоты; 2 — концентратор; 3 — топка; 4 — холодильник для купоросного масла; 5 — сборник кислоты; 6 и 7 — электрофильтры; 8 и 9 — вентиляторы; 10 — насос; 11 — насос для купоросного масла; 12 — фильтр для мазута; 13 — насос; 14 — регуляторная коробка.

фильтр 12. Воздух, необходимый для сжигания мазута, подают в топку вентилятором 9. Температуру горячих газов регулируют подачей воздуха в камеру смешения, расположенную в торце топки. Топочные газы по газопроводу поступают во вторую по ходу кислоты камеру концентратора 2, где, барботируя через кислоту, нагревают ее и одновременно насыщаются парами воды; затем газы переходят в первую по ходу кислоты камеру, в которой также барботируют через кислоту, насыщаясь дополнительно парами воды; наконец, охлажденные до $150\text{--}170^\circ$ газы по трубопроводу поступают в электрофильтр 6.

В электрофильтре улавливается туман серной кислоты, который собирается на дне фильтра в виде $70\text{--}75\%$ -ной кислоты. Кислотный конденсат возвращается в первую камеру концентратора 2. Сюда же из напорного бака 1 поступает отработанная серная кислота, подлежащая упариванию. По пути кислота проходит через регуляторную коробку 14. Пройдя предварительную упарку в первой камере, серная кислота через внутренний или внешний переток поступает во вторую камеру, где и укрепляется до $91\text{--}95\%$. Готовая кислота из камеры концентратора самотеком поступает в холодильник 4, где охлаждается водой, и затем направляется на склад или прямо потребителю.

В электрофильтре не удастся полностью освободиться от тумана серной кислоты, поэтому в последнее время установки оборудуют добавочными санитарными электрофильтрами 7, где газы предварительно промываются водой. Подвергнутые повторной очистке в электрофильтре 7, газы вентилятором 8 выбрасываются в атмосферу.

Температурный режим установки следующий: в топке $1000\text{--}1150^\circ$, на входе в первую камеру $700\text{--}900^\circ$, на входе во вторую камеру 230° и на выходе $150\text{--}170^\circ$. Температура купоросного масла на выходе из аппарата 220° , а на выходе из холодильника $45\text{--}55^\circ$. Напор воздуха перед топками составляет $800\text{--}1000$ мм вод. ст. и на входе в электрофильтр 45 мм вод. ст. Содержание туманообразной кислоты на выходе из первого электрофильтра доходит до $0,3$ г в 1 м³ газа.

Повышение температуры топочных газов на 100° увеличивает производительность установки на $13\text{--}14\%$, а повышение температуры отработанной кислоты на 50° — на $9\text{--}10\%$. Повышение концентрации отработанной кислоты на 1% увеличивает производительность установки на $4\text{--}5\%$, а снижение концентрации выпускаемого купоросного масла на 1% — на 3% .

Расходные коэффициенты на 1 т безводной серной кислоты для описанной установки, составляют:

Мазут в кг	50
Электроэнергия в квт·ч	20—25
Воздух в м ³	1400—1500

Охлаждающая вода в м^3	8
Пар в кг	25

Потери серной кислоты составляют 2%.

Перед пуском агрегата концентратор заполняют серной кислотой и разогревают мазут до 70° . После этого зажигают

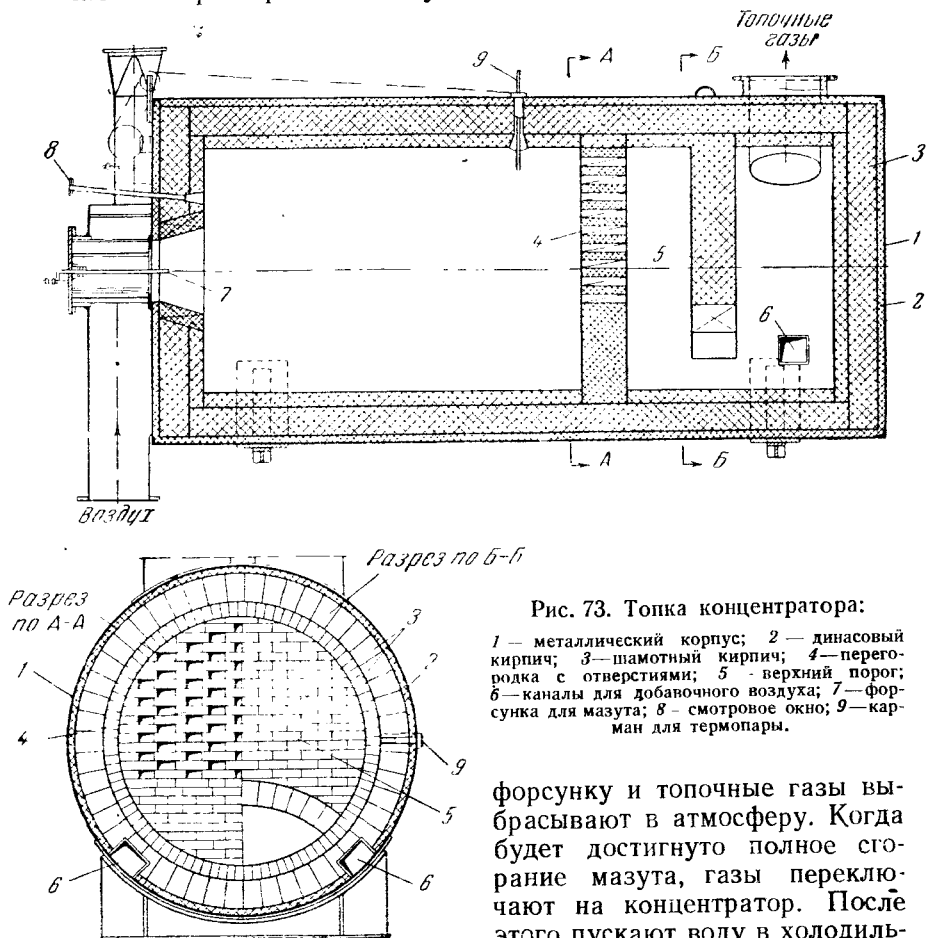


Рис. 73. Топка концентратора:

1 — металлический корпус; 2 — диновский кирпич; 3 — шамотный кирпич; 4 — перегородка с отверстиями; 5 — верхний порог; 6 — каналы для добавочного воздуха; 7 — форсунка для мазута; 8 — смотровое окно; 9 — карман для термопары.

форсунку и топочные газы выбрасывают в атмосферу. Когда будет достигнуто полное сгорание мазута, газы переключают на концентратор. После этого пускают воду в холодильник купоросного масла и постепенно повышают нагрузку на агрегат, устанавливая нормальный технологический режим. Напряжение на электрофильтр дают после розжига топки. Пуск агрегата занимает около 4 час.

Аппаратура для концентрирования серной кислоты. Топка концентратора (рис. 73) представляет собою цилиндр из листовой стали. Диаметр его равен 2820 мм и длина 6000 мм.

Стальной кожух футеруется листовым асбестом (толщина 5 мм), затем диновым кирпичом (толщина 65 мм) и, наконец, двумя слоями шамотного огнеупорного кирпича толщиной 345 мм.

В передней части топки имеется отверстие, закрываемое металлической коробкой, в которую подается вентилятором воздух. В центре этой коробки вмонтирована форсунка для подачи

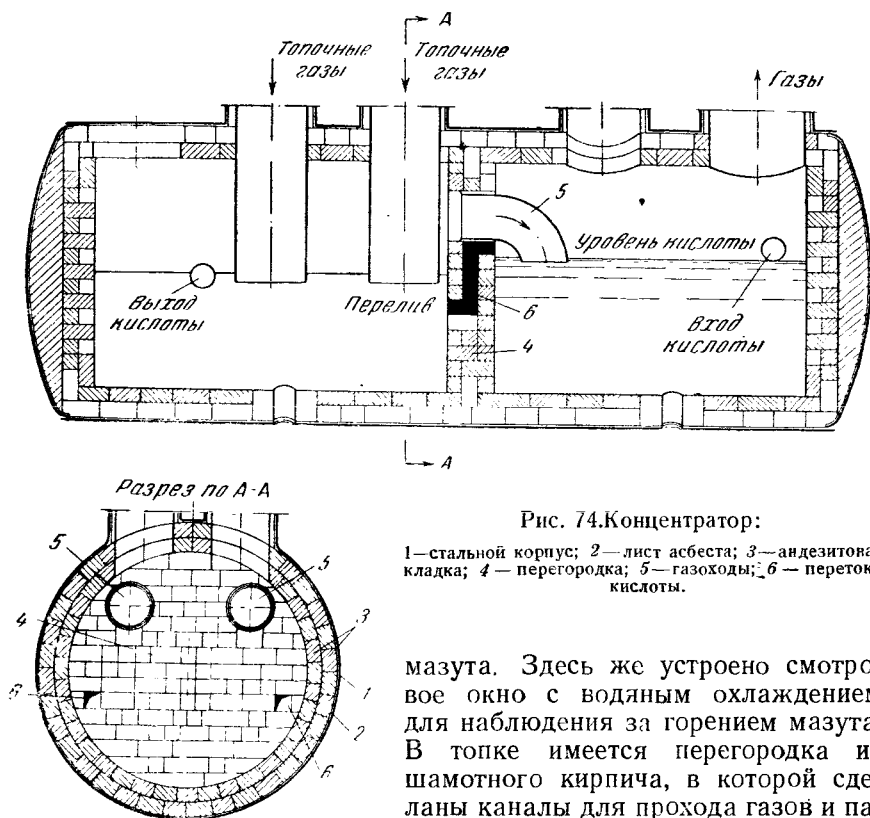


Рис. 74. Концентратор:

1—стальной корпус; 2—лист асбеста; 3—андезитовая кладка; 4—перегородка; 5—газоходы; 6—перетоки кислоты.

мазута. Здесь же устроено смотровое окно с водяным охлаждением для наблюдения за горением мазута. 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 $9,5 \text{ м}^3$ и допускает тепловое напряжение до $350\,000 \text{ кал/м}^3\text{час}$.

Концентратор (рис. 74) 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 (диамет-

ром 400 мм) для газовых барботажных колен, выполненных из чугуна, и одно отверстие для перетока кислоты из одного отделения в другое. Первая по ходу газа камера носит название сатуратора и вторая — рекуператора.

На своде концентратора каждая камера снабжена двумя штуцерами для входа и выхода газов и люком для чистки аппарата, диаметром 520 мм. Так как концентратор работает под давлением, то подачу и отвод кислоты производят через гидравлические затворы во избежание выбивания газов наружу.

Электрофильтр (рис. 75) представляет собой квадратную башню, выполненную из андезитовых камней, размером 5000×5000 мм и высотой 10 500 мм. Газ поступает под колосниковую решетку и, благодаря кварцевой насадке, толщина которой равна 1300 мм, равномерным потоком распределяется по всему сечению башни. Верхняя, большая, часть башни занята осадительными и коронирующими электродами. Осадительными электродами служат трубы из графита или ферроси-

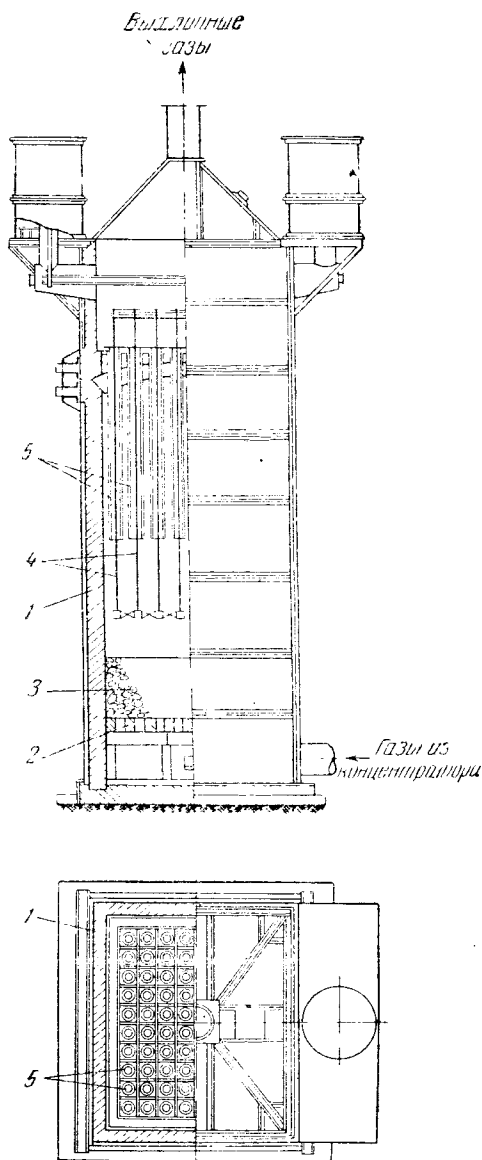


Рис. 75. Электрофильтр:

1 — андезитовая кладка; 2 — колосниковая решетка, 3 — кварц; 4 — коронирующие электроды; 5 — осадительные электроды.

лиция, собранные в пучок, расположенные строго вертикально и закрепленные верхними концами в опорной раме. В качестве коронирующего электрода обычно применяют освинцованный (или из ферросилиция) провод, который проходит внутри каждой осадительной трубы. На нижних концах коронирующих электродов подвешивают грузы и расстояния их концов строго фиксируют сцеплением грузов между собой. Газы проходят внутри труб — осадительных электродов, на которых оседают капельки серной кислоты. Электрофильтр имеет 64 и более осадительных электрода.

Холодильник для купоросного масла представляет собой четырехугольный железный ящик размером $1800 \times 2900 \times 2550$ мм, футерованный кислотоупорным кирпичом. В холодильниках расположены свинцовые змеевики, по которым проходит охлаждающая кислоту вода. Поверхность такого холодильника равна 50 м^2 при диаметре труб 60 мм.

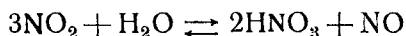
ГЛАВА VII

ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ НЕПОСРЕДСТВЕННО ИЗ ОКИСЛОВ АЗОТА

55. Общие условия получения концентрированной азотной кислоты из окислов азота

Как показано выше, получение азотной кислоты с содержанием HNO_3 выше чем 60—63% из нитрозных газов обычной малой концентрации очень затруднительно.

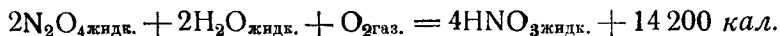
Достаточно незначительного количества окиси азота в нитрозных газах, чтобы в соответствии с уравнением равновесия реакции



практически прекратилось поглощение двуокиси азота, а, следовательно, и образование азотной кислоты. Но окись азота всегда будет содержаться как в газообразной, так и в жидкой фазах вследствие разложения образующейся при поглощении окислов азота азотистой кислоты. Главным препятствием для получения концентрированной (выше 60—63%) азотной кислоты является малая скорость окисления окиси азота низкой концентрации.

Пути преодоления этих трудностей при получении концентрированной азотной кислоты непосредственно из окислов азота заключаются в применении высококонцентрированной жидкой четырехокиси азота, в создании высокого давления кислорода при взаимодействии окислов азота с водой и в проведении этого процесса при повышенной температуре.

Суммарную реакцию получения концентрированной азотной кислоты из четырехокиси азота можно изобразить уравнением



Получение жидкой четырехокиси азота и взаимодействие ее с водой (свободной или содержащейся в разбавленной азотной кислоте) требуют осуществления новых операций, значительно изменяющих общую схему получения азотной кислоты. Схема производства азотной кислоты изменяется также в зависимости от того, применяются ли для производства жидкой четырехокиси азота нитрозные газы, полученные окислением аммиака воздухом или кислородом или при инверсии азотистокислых солей.

В случае применения нитрозных газов, полученных окислением аммиака воздухом, непосредственное получение концентрированной азотной кислоты состоит из следующих стадий:

1. Охлаждение нитрозных газов и отделение избытка ненужной для процесса воды.

2. Окисление окиси азота до двуокиси азота.

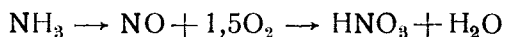
3. Поглощение двуокиси азота концентрированной азотной кислотой.

4. Разложение полученного раствора и выделение из него чистой четырехокиси азота (здесь же производится и отбелка полученной концентрированной азотной кислоты от окислов азота).

5. Конденсация четырехокиси азота.

6. Переработка смеси четырехокиси азота и разбавленной азотной кислоты под давлением в присутствии кислорода.

Первая стадия — охлаждение нитрозных газов — производится 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. В соответствии с реакциями



для получения 100%-ной азотной кислоты нужна примерно $\frac{1}{3}$ реакционной воды, а остальные $\frac{2}{3}$ воды из нитрозных газов нужно удалить.

Так как одновременно с процессом конденсации паров воды происходит и образование двуокиси азота и ее поглощение, то необходимо возможно быстрее отделить избыток воды для уменьшения потерь азотной кислоты с выбрасываемым конденсатом. Это легко сделать, если окисление аммиака проводится под атмосферным давлением. В этом случае конденсат содержит всего 2—3% кислоты. Под давлением 7 *ата* конденсат уже содержит не менее 30% азотной кислоты.

Конденсат, полученный при последующем охлаждении нитрозных газов под атмосферным давлением ниже 40—34°, поступает на смешение с четырехокисью азота.

При использовании нитрозных газов инверсионных установок для получения концентрированной азотной кислоты необходимо, наоборот, вводить воду извне.

Вторую операцию — окисление окиси азота — производят вначале кислородом воздуха, а затем азотной кислотой. Дальнейшая переработка окислов азота производится в соответствии с приведенной выше схемой.

При применении концентрированных окислов азота меняется последовательность в проведении операций получения концентрированной азотной кислоты.

В этом случае процесс получения концентрированной азотной кислоты будет состоять из следующих операций:

1. Охлаждение нитрозных газов и отделение избытка ненужной для процесса воды.

2. Окисление оксида азота и конденсация четырехоксида азота.

3. Поглощение остатков окислов азота концентрированной азотной кислотой.

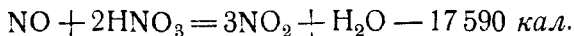
4. Переработка под давлением смеси жидкой четырехоксида азота, конденсата и продуктов поглощения окислов азота в концентрированную азотную кислоту.

5. Отбелка полученной азотной кислоты и конденсация отогнанных окислов азота.

56. Окисление оксида азота азотной кислотой

Окисление оксида азота, полученной окислением аммиака воздухом и имеющей малую концентрацию, проводят в ряде башен, орошаемых кислотой такой концентрации, чтобы при этом не происходило поглощения значительной части окислов азота. Циркулирующая в башнях кислота отводит тепло окисления оксида азота и тем самым способствует ускорению реакций получения высших окислов азота. Однако полного окисления оксида азота кислородом воздуха трудно достигнуть вследствие резкого уменьшения скорости реакции по мере понижения концентрации оксида азота. Степень же конденсации окислов азота или степень их растворения в концентрированной азотной кислоте будет зависеть от степени окисления оксида азота.

Поэтому оставшуюся после окислительных башен окись азота переводят в двуокись азота действием концентрированной азотной кислоты по уравнению



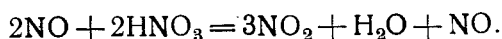
При этом азотная кислота разбавляется, а нитрозные газы обогащаются двуокисью азота. Из приведенных (стр. 105) данных о равновесии этой реакции видно, что она протекает вправо вплоть до снижения концентрации азотной кислоты до 68%, а при повышенных температурах — до еще более низкой концентрации.

Это следует из уравнения равновесия

$$K = \frac{p_{\text{NO}}}{p_{\text{NO}_2}^3},$$

частные константы для которого имеют постоянное значение в области концентрации азотной кислоты от 68 до 100%. Равновесная концентрация окиси азота над кислотой, содержащей от 68 до 100% HNO_3 , очень мала, а двуокиси азота — очень велика. При этом вместо одного объема окиси азота выделяется три объема двуокиси азота. При помощи концентрированной азотной кислоты можно довольно легко достигнуть степени окисления окиси азота на 98—99%. Скорость этой реакции довольно значительна. С повышением температуры она увеличивается.

Окисление окиси азота проводят в небольшой башне с кольцевой насадкой, орошая газ 98%-ной кислотой, которая в результате реакции разбавляется до содержания 70—75% HNO_3 . По данным Л. Кузнецова—Фетисова, можно применять и более разбавленную кислоту. Так, практически на одной из установок окисление окиси азота производилось 53%-ной азотной кислотой при 100°. Отходящая кислота при этом содержала 47% HNO_3 . Однако такая кислота окисляла только половину окиси азота согласно реакции



При последующем растворении окислов азота в концентрированной азотной кислоте оставшаяся в газе окись азота будет восстанавливать азотную кислоту и снижать ее концентрацию. Так как это вызовет снижение скорости реакции, то предварительное окисление окиси азота должно быть проведено наиболее полно.

В случае применения окислов азота повышенной концентрации или проведения окисления окиси азота под давлением можно достаточно полно окислить окись азота за счет кислорода воздуха, не пользуясь концентрированной азотной кислотой.

Равновесный состав газа над кислотой, содержащей от 68 до 98% HNO_3 , при 25° и различных давлениях, подсчитанный по уравнению (5) (см. § 23), приведен в табл. 56.

Таблица 56

Равновесный состав газа над 68—98%-ной HNO_3 при 25°

Давление в ата	Состав газа в % объемн.			Степень окисления NO в %	Давление в ата	Состав газа в % объемн.			Степень окисления NO в %
	NO_2	N_2O_4	NO			NO_2	N_2O_4	NO	
1	3,58	0,908	0,046	99,1	5	2,03	1,46	0,209	96,1
2	2,90	1,195	0,097	98,3	6	1,88	1,50	0,237	95,5
3	2,49	1,31	0,14	97,4	7	1,75	1,52	0,263	94,8
4	2,22	1,40	0,176	96,6	8	1,64	1,54	0,284	94,3

Как видно из таблицы, нитрозный газ, содержащий 5,44% окислов азота, под атмосферным давлением будет окислен на 99,1%. С повышением давления степень окисленности газа уменьшается. При давлении 7 *ата* достигнуть окисления окиси азота выше чем на 94,8% даже концентрированной азотной кислотой невозможно.

В случае применения повышенного давления нет надобности прибегать к окислению окиси азота азотной кислотой. Можно ограничиться окислением кислородом воздуха. Это тем более целесообразно, что скорость окисления окиси азота в газовой фазе под давлением и так велика; она пропорциональна давлению в третьей степени.

57. Условия получения жидких окислов азота

Конденсация окислов азота является обычным процессом сжигания, основанным на изменении давления насыщенного пара в зависимости от температуры.

Необходимые данные по условиям конденсации окислов азота приведены в § 19.

Определим степень конденсации окислов азота, исходя из 100 молей газовой смеси. Допустим, что содержание двуокиси азота в начальном газе равно 10 молям, а остальных (инертных) газов — 90 молям. В состоянии равновесия при температуре конденсации газ будет содержать a молей NO_2 и b молей N_2O_4 .

Если четырехокись азота выразить через двуокись азота, то общее содержание окислов азота составит $a + 2b$ молей NO_2 . Вместе с 90 молями инертных газов 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 обозначим 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, имеет место следующая пропорция:

$$\frac{a}{p_{\text{NO}_2}} = \frac{90}{P - (p_{\text{NO}_2} + p_{\text{N}_2\text{O}_4})},$$

откуда

$$a = 90 \frac{p_{\text{NO}_2}}{P - (p_{\text{NO}_2} + p_{\text{N}_2\text{O}_4})}$$

и

$$b = 90 \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P - (p_{\text{NO}_2} + p_{\text{N}_2\text{O}_4})}$$

Приведем пример расчета при следующих условиях:

Содержание двуокиси азота в газе	100%
Общее давление газовой смеси	10 <i>атм</i>
Температура конденсации	-10°

Степень диссоциации четырехоксида азота α при -10° (стр. 87) равна 0,09. Давление паров над жидкой четырехокисью азота равно 152 мм рт. ст. (рис. 15). Парциальные давления окислов азота в насыщенном паре определяются по уравнениям:

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} P = \frac{2 \cdot 0,09}{1+0,09} 152 = 25,1 \text{ мм рт. ст.}$$

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} P = \frac{1-0,09}{1+0,09} 152 = 126,9 \text{ мм рт. ст.}$$

Тогда давление инертного газа будет равно:

$$p_{\text{ин.}} = P - (p_{\text{NO}_2} + p_{\text{N}_2\text{O}_4}) = 760 \cdot 10 - (25,1 + 126,9) = 7448 \text{ мм.}$$

Уходит с инертными газами:

двуокиси азота

$$90 \frac{25,2}{7448} = 0,30 \text{ моля,}$$

четыреоксида азота

$$90 \frac{126,8}{7448} = 1,53 \text{ моля.}$$

Всего в пересчете на двуокись азота:

$$a + 2b = 0,30 + 2 \cdot 1,53 = 3,36 \text{ моля.}$$

Тогда степень конденсации составит:

$$\frac{10 - (a + 2b)}{10} 100 = \frac{10 - 3,36}{10} 100 = 66,4\%$$

В некоторых случаях бывает целесообразно проводить конденсацию окислов азота, получая в жидкой фазе не четырехокись азота, а смесь четырехоксида и триоксида азота. Зависимость ве-

личины давления паров над раствором, содержащим четырехокись и трехокись азота при различных температурах, дана на рис. 76 и в табл. 57.

Так же как и при подсчете конденсации четырехокси азота, в этом случае следует учитывать степень полимеризации двуокси азота, но, кроме того, необходимо проверить соответствие состава жидкой и газообразной фаз и давление паров окислов в отходящих газах.

Уравнение, выражающее количество несконденсированных окислов азота, содержит в числителе объем инертных газов. Следовательно, количество окислов азота, уходящих с газами, прямо пропорционально количеству инертных газов.

Если охлаждать 100%-ную двуокись азота, то все количество

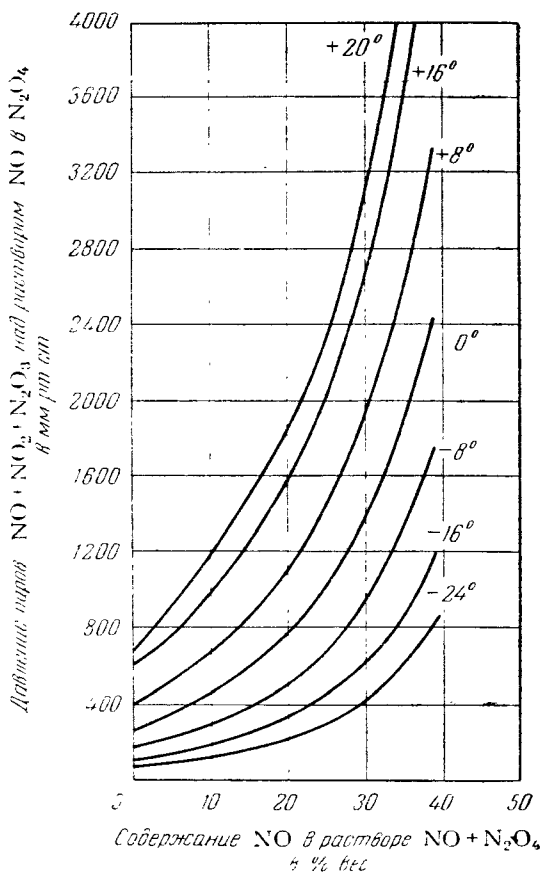


Рис. 76. Давление паров окислов азота над жидкой смесью четырехокси и трехокси азота.

Таблица 57
Давление паров над жидкой смесью N_2O_4 и N_2O_3 в мм рт. ст.

Температура в °C	Содержание N_2O_3 в жидкой смеси в % вес.					
	0	20	40	60	80	100
-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

диоксида можно сжижать при атмосферном давлении при охлаждении ее до $+21,5^{\circ}$.

В практических условиях почти невозможно получить окислы азота 100%-ной концентрации. Поэтому процесс конденсации в большинстве случаев проводят в две ступени: в первом конденсаторе, охлаждаемом водой, и во втором конденсаторе, охлаждаемом рассолом, имеющим температуру около -15° , доводя температуру конденсации до -10° . Проводить охлаждение нитрозных газов ниже -10° не рекомендуется, так как диоксида азота при этом выпадает в твердом виде и закупоривает трубки аппаратуры.

Нитрозные газы, полученные окислением аммиака воздухом, содержат самое большее 11% окислов азота, что соответствует парциальному давлению 83,5 мм рт. ст., в то время как давление паров над жидкостью при -10° равно 152 мм рт. ст. Следовательно, без применения повышенного давления получить жидкую диоксида азота из этих газов нельзя. Чтобы начался процесс конденсации при -10° , нужно поднять общее давление до

$$\frac{152}{83,5} = 1,82 \text{ атм.}$$

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 % (концентрация $10^0\%$)

Давление газа в атм	Температура в $^{\circ}\text{C}$				
	5	-3	-10	-15,5	-20
10	33,12	56,10	72,90	78,31	84,49
8	16,61	44,74	66,18	72,74	80,54
5	—	9,75	45,10	55,88	68,59

Наличие в нитрозных газах небольшого количества паров воды улучшает условия конденсации окислов азота, способствуя понижению температуры замерзания жидкости. Температура замерзания смеси диоксида азота и воды в зависимости от содержания в ней воды приведена ниже:

Содержание воды в смеси в % вес.	2	3	5,5	10	15	19,6
Температура замерзания в $^{\circ}\text{C}$	-13,4	-14,2	-16,0	-19,0	-22,2	-25,4

В промышленной практике нитрозные газы бывают различного состава. При окислении аммиака кислородом воздуха концентрация окислов азота в нитрозных газах не может быть больше

11%, а при окислении аммиака кислородом в присутствии водяного пара концентрация окислов, после отделения паров воды, может составить 40—55%. Примерный состав газов при паро-кислородном окислении аммиака приведен в табл. 59.

Таблица 59

Состав газа (в %) при паро-кислородном окислении аммиака

Составные части	Перед катализатором	После катализатора	После скоростного холодильника	После охлаждения и окисления газа
NH ₃	14,2	—	—	—
O ₂	28,4	10,4	30,2	22,5
NO	—	13,4	38,5	10,8
NO ₂	—	—	—	48,0
N ₂	3,0	3,0	8,9	16,7
H ₂ O	54,4	73,2	22,4	2,0

58. Выделение четырехокси азота из нитрозных газов растворением ее в концентрированной азотной кислоте

Второй метод получения четырехокси азота в чистом виде основан на хорошей растворимости двуокси азота в концентрированной азотной кислоте при пониженных температурах. При этом концентрированной азотной кислотой можно поглотить двуокись азота из разбавленных газов, а при последующем разложении полученного раствора можно получить почти 100%-ную двуокись азота.

Данные по растворимости двуокси азота в 24-, 19- и 16-нормальных растворах азотной кислоты приведены на рис. 77 и в таблицах, помещенных в приложениях.

Из диаграммы на рис. 77 видно, что для системы HNO₃—NO₂ кривые плотности растворов имеют максимум для всех трех температур 0, +12,5 и +25°, соответствующий содержанию двуокси азота в растворе около 40%. Это обстоятельство дает право утверждать, что при поглощении азотной кислотой двуокси азота дело не ограничивается простым растворением, а что двуокись азота с азотной кислотой образует соединение HNO₃·NO₂. В этом соединении содержание двуокси азота составляет 42% вес.; при таком содержании двуокси азота, как показали опыты, плотность раствора достигает своего максимального значения.

С разбавлением азотной кислоты водой растворимость двуокси и четырехокси азота понижается, что подтверждается опытом.

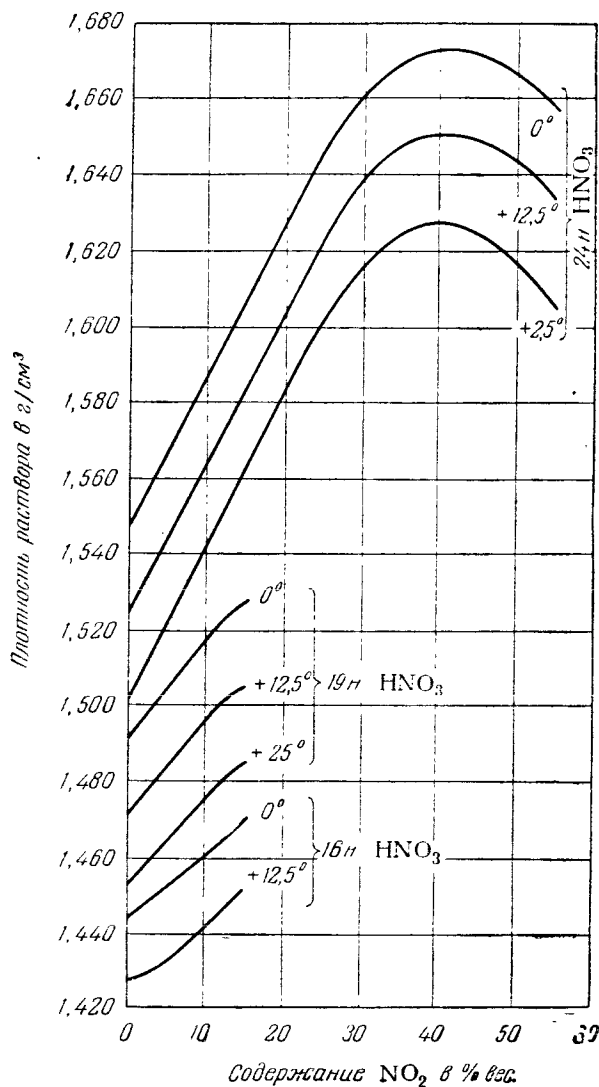


Рис. 77. Зависимость плотности растворов двуокиси азота в азотной кислоте от состава.

Растворимость двуокиси азота в безводной азотной кислоте при повышенных температурах приведена в табл. 60.

С понижением концентрации азотной кислоты и парциального давления окислов азота в газе растворимость двуокиси азота в кислоте уменьшается. Поэтому поглощение окислов азота из газов малой концентрации (10%) производят при пониженных температурах (-10°).

Безводная азотная кислота очень хорошо растворяет двуокись азота, лучше, чем вода аммиак. В промышленности же приходится иметь дело с кислотой, содержащей не больше 98% HNO_3 .

Как видно из коэффициентов скорости поглощения, приведенных в табл. 33, при соприкосновении двуокиси азота с 98%-ной азотной кислотой равновесие устанавливается быстро, и общая скорость процесса поглощения в значитель-

ной мере определяется скоростью отвода выделяющегося тепла.

При поглощении двуокиси азота 98%-ной азотной кислотой из обычных нитрозных газов, полученных окислением аммиака воз-

духом при -10° и давлении 1 *ата*, удается довести содержание двуокиси азота в растворе до 28—30%, а при 0° до 24—25%. При соблюдении тех же условий, но с применением давления до 7 *ата*, содержание двуокиси азота в растворе при -10° можно повысить до 40—45%.

Таблица 60

Растворимость NO_2 в безводной HNO_3

Температура в $^{\circ}\text{C}$	Растворимость в %	Температура в $^{\circ}\text{C}$	Растворимость в %
78,5	0	50	14,2
75	1,6	45	17,8
70	3,1	40	21,5
65	5,2	35	25,4
60	7,8	33	27,0
55	10,8	22,8	Два жидких слоя

Отходящие газы после поглощения содержат не более 0,1—0,2% двуокиси азота, но насыщены парами кислоты в соответствии с их давлением при данной температуре (см. таблицы в приложении).

Во избежание потерь паров азотной кислоты с выхлопными газами последние промывают в поглотительной башне водой или разбавленной азотной кислотой, полученной в голове системы.

При поглощении двуокиси азота азотной кислотой однородный раствор образуется только до насыщения кислоты при данной температуре. При введении большего количества двуокиси азота образуется новая жидкая фаза, и система получается уже двухслойной. Так, при смешивании безводной азотной кислоты с жид-

Таблица 61

Состав жидких слоев в системе $\text{HNO}_3\text{—N}_2\text{O}_4$

Температура в $^{\circ}\text{C}$	Содержание N_2O_4 в %		Температура в $^{\circ}\text{C}$	Содержание N_2O_4 в %	
	в нижнем слое	в верхнем слое		в нижнем слое	в верхнем слое
—15	47,3	97,3	25	57,9	92,2
—10	48,1	96,5	30	60,2	91,5
— 5	49,1	95,8	35	62,5	90,8
0	50,3	95,3	40	64,9	90,0
+ 5	51,8	94,8	45	67,4	88,0
10	53,3	94,2	50	70,0	84,7
15	54,9	93,6	55	76,1	80,0
20	55,8	92,9	56	77,8	77,8

кой четырехокисью азота после встряхивания при определенной температуре жидкость при отстаивании дает два слоя. Состав жидких слоев приведен в табл. 61. Начиная с 56° и выше, обе жидкости взаимно растворяются в любых соотношениях, давая однородную смесь.

59. Скорость отгонки окислов азота из их раствора в азотной кислоте

Для выделения окислов азота из их раствора в азотной кислоте последний разлагают при помощи нагревания. В результате получаются свободная от окислов азота концентрированная азотная кислота и газообразные окислы азота, которые подвергаются при охлаждении конденсации.

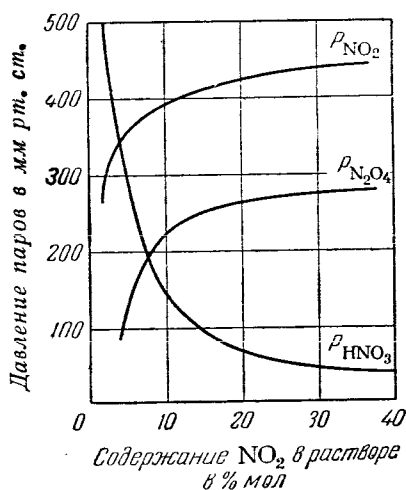


Рис. 78. Парциальные давления паров окислов азота и азотной кислоты над растворами двуокиси азота в азотной кислоте при общем давлении 760 мм рт. ст.

Л. 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 температуры кипения растворов. Опыты проведены при трех значениях давлений: 760, 600 и 350 мм рт. ст. Данные этих исследований приведены в табл. 62 и 63.

Из табл. 62 видно, что по мере увеличения содержания окислов азота в растворе давление паров азотной кислоты падает, а давление паров окислов азота возрастает. При содержании NO_2 в растворе больше 10% мол. парциальное давление паров азотной кислоты с уменьшением давления

от 760 до 350 мм рт. ст. изменяется незначительно, в то время как суммарное давление паров окислов азота довольно сильно уменьшается. С этой точки зрения повышенные давления более благоприятны для разделения раствора на составные части, однако их применение связано с более высокими температурами кипения и, следовательно, с усиленной коррозией аппаратуры в промышленных установках.

На рис. 78 приведены кривые парциальных давлений паров над раствором двуокиси азота в азотной кислоте при общем давлении 760 мм рт. ст.

Таблица 62

Парциальные давления паров (в мм рт. ст.) над растворами окислов азота в HNO_3 при различных давлениях

Содержание NO_2 в растворе в % мол.	Общее давление паров в мм рт. ст.								
	760			600			350		
	p_{HNO_3}	p_{NO_2}	$p_{\text{N}_2\text{O}_4}$	p_{HNO_3}	p_{NO_2}	$p_{\text{N}_2\text{O}_4}$	p_{HNO_3}	p_{NO_2}	$p_{\text{N}_2\text{O}_4}$
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

Таблица 63

Температуры кипения растворов окислов азота в HNO_3 и их содержание в парах при различных давлениях

Содержание NO_2 в растворе в % вес.	Общее давление в мм рт. ст.					
	760		600		350	
	температура кипения в °C	содержание $\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$ в парах в % вес.	температура кипения в °C	содержание $\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$ в парах в % вес.	температура кипения в °C	содержание $\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$ в парах в % вес.
4	77	59	67	54	56	50
8	68	80	60	74	50	65
12	62	88	54	84	45	74
16	54	92	49	88	40	81
20	51	93	44	92	35	86
24	46	95	49	93	31	90
28	42	96	35	94	26	93
32	37	97	31	96	22	95
36	33	98	27	97	19	96
40	29	98	23	98	18	97
44	25	99	20	99	14	98
49	24,5	99	20	99	14	98

Два
слоя

На рис. 79 представлены диаграммы кипения системы $\text{HNO}_3\text{—NO}_2$ для трех давлений: 760—600 и 350 мм рт. ст. Нижние кривые показывают изменение температур кипения жидкости в зависимости от ее состава, верхние кривые — содержание окислов азота в парах. Точки на левой оси ординат соответствуют температурам кипения чистой азотной кислоты, на правой — чистой четырехокси азота. Если взять азотную кислоту, содержащую 30% NO_2 , и нагревать ее, то она закипит под давлением 760 мм рт. ст. при температуре около 40° , и в парах будет содер-

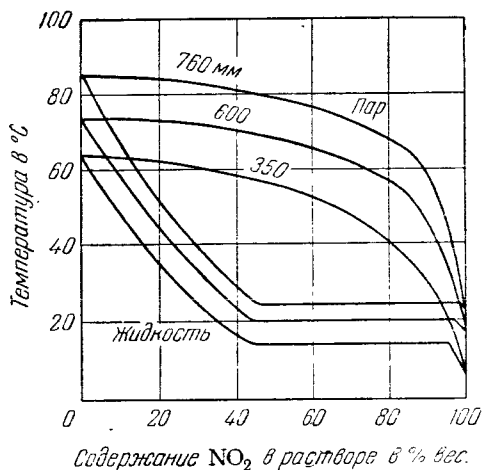


Рис. 79. Диаграммы кипения системы $\text{HNO}_3\text{—NO}_2$ при различных давлениях.

будет кипеть при постоянной температуре и выделять пары постоянного состава (около 100% окислов азота). После этого температура начнет подниматься, и пары будут обогащаться азотной кислотой. Если взять, например, 10%-ный раствор и довести его до температуры кипения под давлением 760 мм рт. ст., то в парах будет находиться 85% окислов азота и 15% азотной кислоты. Если этот же раствор кипятить под давлением 600 мм, то пары будут содержать 78% окислов азота и 22% азотной кислоты.

Процесс отгонки окислов азота из их раствора в азотной кислоте обычно проводят при температуре, близкой к 85° , в колоннах, сделанных из чистого алюминия, с тарелками или с насадкой из колец. Свежий, охлажденный до 0° раствор подают в верхнюю часть колонны; раствор, стекая вниз, встречается на насадке с поднимающимися навстречу парами, нагревается за счет их тепла, выделяя окислы азота и обогащаясь азотной кислотой. На выходе из колонны пары имеют температуру около 40° и содер-

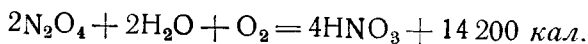
жаться 96,5% окислов азота и 3,5% азотной кислоты. При концентрациях NO_2 свыше 45% температура кипения раствора остается неизменной для каждого давления и соответствует температуре кипения четырехокси азота, так как жидкость при этих концентрациях состоит из двух слоев: слоя азотной кислоты, насыщенной окислами азота, и слоя четырехокси азота, насыщенного азотной кислотой. Если нагревать раствор, содержащий 80% окислов азота, то до тех пор, пока содержание окислов не достигнет 45%, он

жат 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. Обогрев колонны производят либо через рубашку, либо при помощи нагревательных паровых змеевиков.

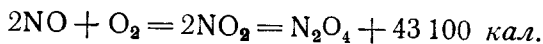
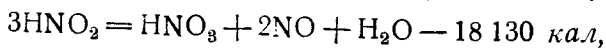
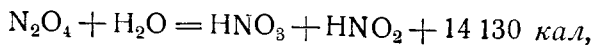
Процесс отгонки окислов азота можно рассматривать как исключительно тепловой процесс, скорость которого определяется скоростью подвода тепла. Во избежание потерь газов через неплотности в соединениях аппаратуры и коммуникации колонны работают под небольшим разрежением. Полученные жидкие окислы азота можно хранить на складе в железных резервуарах и перевозить по железной дороге обычным путем.

60. 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. Так как при производстве жидких окислов азота из нитрозных газов в качестве побочного продукта получается разбавленная азотная кислота, то при составлении сырой смеси в автоклав вместо воды вводят разбавленную азотную кислоту. При этом введенная в автоклав с сырой смесью азотная кислота не принимает участия в реакции, а окислы азота, вода и кислород вступают во взаимодействие. Реакция в суммарном виде протекает по следующему уравнению:



По аналогии с процессом получения разбавленной азотной кислоты из нитрозных газов и воды ее можно представить в виде трех последовательно протекающих реакций:



Реакция взаимодействия четырехокси азота с водой ускоряется с повышением ее содержания в растворе в разбавленной азотной кислоте. Этим определяется необходимость для ускорения реакции образования концентрированной азотной кислоты иметь в растворе большой избыток четырехокси азота.

Реакция разложения азотистой кислоты ускоряется с повышением температуры и при хорошем перемешивании раствора.

Реакции окисления окиси азота и полимеризации двуокиси азота, как известно, ускоряются с повышением давления, а также с повышением концентрации окиси азота и концентрации кислорода. Этим и вызвана необходимость применения повышенных температур и давления, а также избытка окислов азота в растворе для ускорения образования концентрированной азотной кислоты.

Материальный баланс автоклава можно составить, исходя из суммарного уравнения процесса.

Для составления сырой смеси нужно взять соотношение между $N_2O_4 : H_2O : O_2$ равным 92 : 18 : 16. Расход сырья на 1 т 100%-ной азотной кислоты, согласно реакции, составит: N_2O_4 — 0,73 т, H_2O — 0,143 т и O_2 — 0,127 т (88,7 м³).

Минимальное отношение $N_2O_4 : H_2O$ должно быть равно 92 : 18 = 5,11.

В случае применения трехокиси азота расход кислорода будет в два раза больше, а весовое отношение окислов к воде в исходной смеси $N_2O_3 : H_2O$ должно быть не меньше 4,22.

Чистую трехокись азота для получения концентрированной азотной кислоты в практике не применяют, так как для ее получения и сохранения необходима низкая температура. Но на некоторых заводах применяют смесь четырехокиси с трехокисью азота с содержанием 6—7% N_2O_3 .

Скорость получения концентрированной азотной кислоты из жидких окислов азота и воды автоклавным способом изучена еще недостаточно. Можно только некоторыми цифрами охарактеризовать влияние основных условий — соотношения $N_2O_4 : H_2O$, давления и температуры — на скорость образования концентрированной азотной кислоты.

Наиболее важным условием, определяющим производительность автоклава, является соотношение четырехокиси азота и воды в смеси. Известно, что в первых установках, рассчитанных на получение 98%-ной азотной кислоты, при теоретическом соотношении $N_2O_4 : H_2O = 5,11$ продолжительность операции даже под высоким давлением составляла не менее 6—4 час. Повышение концентрации четырехокиси азота против стехиометрически необходимой увеличивает скорость реакции во много раз.

На рис. 80 приведена зависимость продолжительности операции от наличия избытка четырехокиси азота в смеси при проведении процесса под давлением 50 атм и температуре 60—80° и при получении 98%-ной азотной кислоты. Введение избытка четырехокиси азота до соотношения $N_2O_4 : H_2O$ в смеси от 6 до 8 позволило в заводских условиях сократить продолжительность операции автоклавной переработки до 1 часа.

Повышение давления в автоклаве посредством нагнетания в него кислорода также увеличивает скорость реакции. Относи-

тельное увеличение скорости реакции с повышением давления, по практическим данным, можно определить по диаграмме, представленной на рис. 81.

Из диаграммы видно, что если скорость реакции при давлении 5 *ата* принять за единицу, то под давлением 10 *ата* скорость реакции увеличивается в 2 раза, под давлением 30 *ата* — в 4,6 раза, а под давлением 50 *ата* — в 5,3 раза.

В заводских условиях реакцию проводят под давлением 50—80 *ата*. Дальнейшее повышение давления уже мало эффективно и связано с большими затратами энергии.

Скорость реакции увеличивается также с повышением температуры. Это связано с тем, что скорость разложения азотистой кислоты, образующейся в процессе взаимодействия окислов азота с водой, может при низких температурах определять общую продолжительность операции.

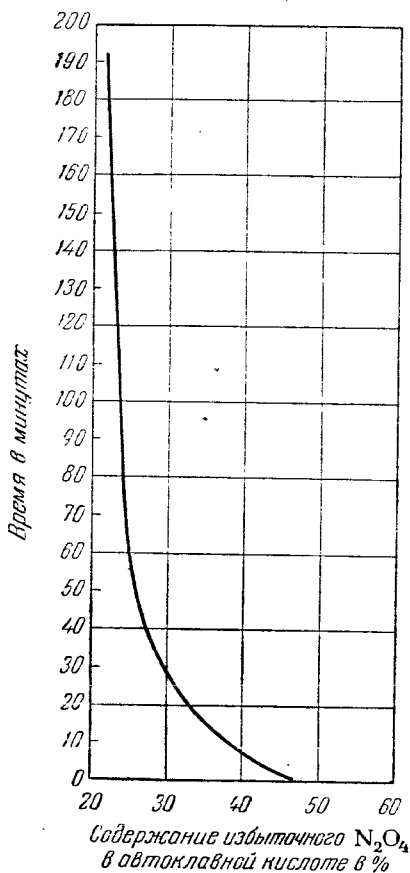


Рис. 80. Зависимость времени реакции в автоклаве от избытка четырехоксида азота в смеси по практическим данным.

Температура 60—80°. Давление 50 *ата*.

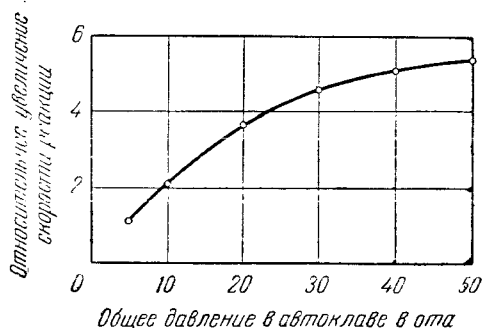


Рис. 81. Изменение относительной скорости реакции в автоклаве в зависимости от общего давления.

На рис. 82 приведены данные, полученные нами с В. И. Конвисаром, о степени поглощения кислорода в автоклавном процессе в зависимости от температуры и давления. Эта зависимость одно-

временно характеризует и степень превращения окислов азота в азотную кислоту. В этих опытах отношение $N_2O_4 : H_2O$ составляло 5,36. Как видно из приведенной диаграммы, скорость реакции, очень большая в начале операции, затем быстро уменьшается. Повышение температуры от 20 до 60° увеличивает скорость реакции

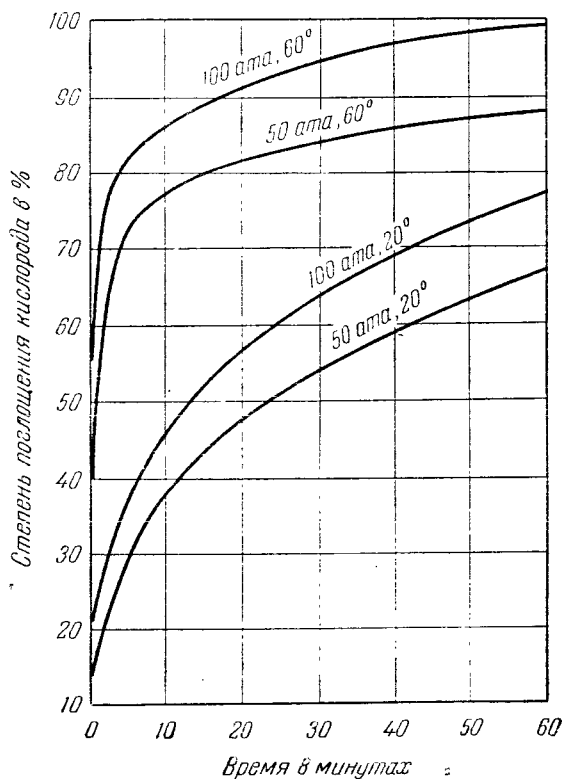


Рис. 82. Степень поглощения кислорода растворами окислов азота в азотной кислоте в зависимости от температуры и давления.
 $N_2O_4 : H_2O = 5,36$.

в несколько раз. В заводских условиях температуру поддерживают в пределах 70—75°. Практикой также установлено, что повышение температуры с 70 до 90° увеличивает скорость реакции в 2 раза. Однако повышение температуры в заводских условиях выше 75—80° не производится во избежание сильной коррозии алюминиевых стаканов автоклава. Скорость реакции будет зависеть и от концентрации получаемой продукции. Чем разбавленнее будет получаться кислота, тем больше скорость реакции и тем меньше нужно времени на проведение операции. Если вместо 98%-ной азотной кислоты получать 95%-ную, то продолжительность операции уменьшится вдвое. Однако

это мероприятие может быть осуществлено лишь в отдельных случаях. В основном для нужд промышленности необходима 98%-ная кислота.

Большое значение для повышения скорости автоклавной переработки имеет дисперсность пропускаемого через раствор кислорода. Это видно из приведенных ниже производственных данных об изменении относительной скорости образования концентриро-

ванной азотной кислоты в зависимости от содержания четырехоксида азота в смеси и количества пропускаемого кислорода:

Расход кислорода на 100 г смеси в л/час . . .	4,5	15	40
Поверхность пузырьков, поступающих в 1 час на 100 г смеси, в см ² (F)	865	2400	4650
Относительное изменение скорости реакции в автоклаве (k) при содержании четырехоксида азота в смеси:			
а) 40%	0,06	0,34	0,80
б) 28%	0,12	0,52	1,24
в) 16%	0,26	0,96	1,90

Как видно из диаграммы на рис. 83, скорость реакции в автоклаве находится в прямолинейной зависимости от расхода кислорода (сплошные линии) и от поверхности пузырьков газа (пунк-

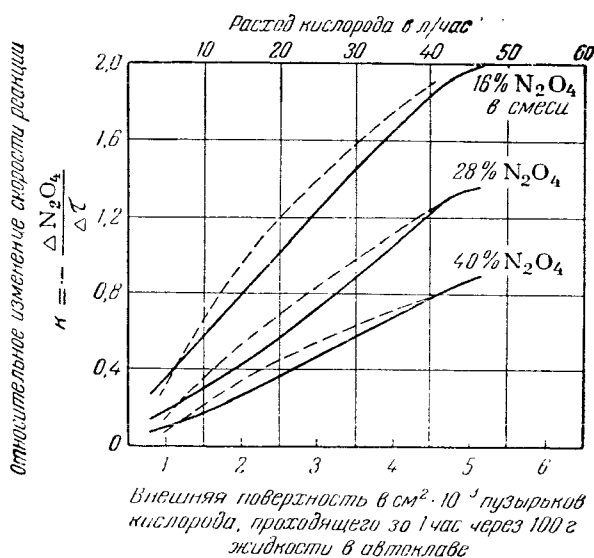


Рис. 83. Зависимость скорости образования концентрированной кислоты от количества пропускаемого кислорода и содержания в смеси четырехоксида азота.

тирные линии). Для смесей, содержащих незначительный избыток четырехоксида азота, влияние распыленности кислорода сказывается больше, чем для смесей с большим избытком четырехоксида азота.

Важное значение имеет чистота применяемого кислорода. Чем меньше он содержит примесей, тем быстрее протекает процесс переработки под давлением. Накопление в автоклаве азота умень-

шает парциальное давление кислорода и приводит к снижению скорости реакции.

Оптимальное соотношение $N_2O_4 : H_2O$ в исходной смеси определяется на основе следующих соображений. Повышение избытка четырехокси азота в смеси приводит к быстрому протеканию процесса, исчисляемому всего минутами. В этом случае загрузка и выгрузка периодически работающего автоклава занимают больше времени, чем проведение самой реакции. Но при большом избытке четырехокси азота уменьшается выработка продукции за отдельную операцию, а также увеличиваются тепловые затраты на отбелку автоклавной кислоты и расход холода на последующую конденсацию отогнанной избыточной четырехокси азота.

Таблица 64

Материальный баланс автоклава
(на 1 т 98%-ной кислоты)

Отношение $N_2O_4 : H_2O$	Приход в кг				Расход в 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	250
7,5	166	136	103	1023	980	20	428
8,3	166	136	103	1132	980	20	538
9,28	166	136	103	1262	980	20	667

Таблица 65

**Расход тепла на отбелку кислоты
и холода на конденсацию избыточной
 N_2O_4**
(на 1 т 98%-ной кислоты)

Отношение $N_2O_4 : H_2O$	Расход в кал	
	на отбелку кислоты	на конденсацию окислов азота
6,2	84 250	78 040
7,5	115 950	111 840
3,3	135 500	132 530
9,28	158 400	156 820

Из данных табл. 64 и 65 можно видеть, как увеличивается содержание четырехокси азота в автоклавной кислоте и расход энергии на отбелку кислоты и конденсацию избытка четырехокси азота в зависимости от различного соотношения $N_2O_4 : H_2O$.

Если оценить амортизационные отчисления и ремонт аппаратов и затраты на пар и холод, то получим следующие

соотношение общих затрат (приняв за единицу затраты при отношении $N_2O_4 : H_2O = 6,2$):

Отношение $N_2O_4 : H_2O$.	6,2	6,82	7,5	8,3	9,28
Условные затраты на 1 т продукции . .	1	0,78	0,865	0,965	1,1

Наименьшие затраты имеют место при отношении окислов азота к воде, равном 6,82. Это соответствует избыточному содержанию четырехоксида азота в автоклавной кислоте в пределах 25—30 %.

61. 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. 84) аммиак окисляется воздухом, как на обычных установках, производящих разбавленную азотную кислоту под атмосферным давлением. Концентрация аммиака поддерживается в пределах 10—11,5 %.

Общий вид контактного отделения показан на рис. 85.

Отличие от обычной схемы начинается после котла-утилизатора. Для отделения избытка реакционной воды из нитрозных газов последние проходят скоростной холодильник 6, в котором температура снижается от 200 до 34—40°. Во избежание окисления нитрозных газов, скоростной холодильник монтируется непосредственно на паровом котле без промежуточной соединительной коммуникации.

В скоростном холодильнике получается 2—3 %-ная кислота, которая из данной системы выбрасывается. После скоростного холодильника слабо окисленные нитрозные газы, в которых количества окислов азота и воды находятся в отношении 5,1:1, поступают в газовый холодильник 8. Здесь отделяется кислота с содержанием 25—35 % HNO_3 , которая поступает в смеситель 26 для сырой смеси, 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 водяной холодильник 10 кислотой, которая образуется в башне за счет частичной конденсации паров воды. Концентрация кислоты в первой башне достигает 50—55 %, а во второй 60—62 %. Кислота из первой башни передается во вторую, а из второй отводится в смеситель 26. Для достижения окисления окиси азота на 93 % вполне достаточно 11,5 м³ объема на 1 т HNO_3 . Дальнейшее окисление окиси азота проводят при помощи 98 %-ной азотной кислоты в доокислителе 12. Количество азотной кислоты дается с таким расчетом, чтобы отходящая кислота содержала не больше 75 % HNO_3 .

При этом не наблюдается изменения температуры, так как отрицательный тепловой эффект распада азотной кислоты компенсируется положительным эффектом от полимеризации двуокиси азота и конденсации остатков водяных паров. Отходящая

Производственная
кислота
98% HNO_3

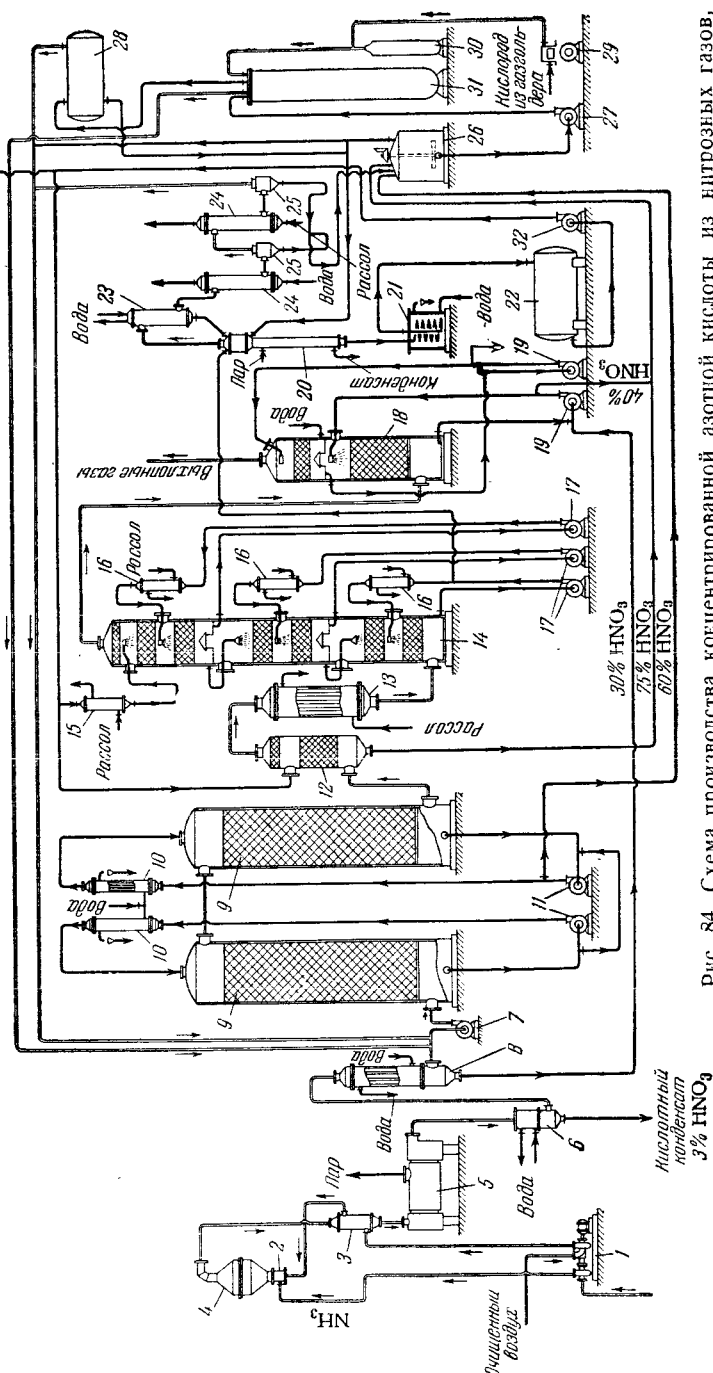


Рис. 84. Схема производства концентрированной азотной кислоты из нитрозных газов, полученных окислением аммиака воздухом под атмосферным давлением.

1—аммиачно-воздушный вентилятор; 2—смеситель; 3—теплообменник; 4—контактный аппарат; 5—паровой котел; 6—скоростной холодильник; 7—вентилятор; 8—холодильник-конденсатор; 9—окислительные башни; 10—окислительные башни; 11—насосы; 12—доокислитель; 13—рассолный холодильник; 14—трехступенчатая поглотительная башня; 15 и 16—рассолные кислотные холодильники; 17, 19, 27 и 32—насосы; 18—промыслитель газов; 20—отблочная колонна; 21—холодильник готовой кислоты; 22—хранилище готовой кислоты; 23—газовый холодильник; 24—компрессор четырехокиси азота; 25—сепаратор; 26—смеситель для сырой смеси; 28—бак для автоклавной кислоты; 29—кислородный компрессор; 30—промежуточный бак; 31—автоклавы.

75%-ная азотная кислота собирается также в смесителе 26. Окисленные нитрозные газы охлаждаются в трубчатом холодильнике 13 рассолом до -10° и поступают в поглотительную колонну 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 с содержанием до 30% двуокиси азота, во второй — до 20 и в третьей — до 10%. В верхнюю часть колонны подается

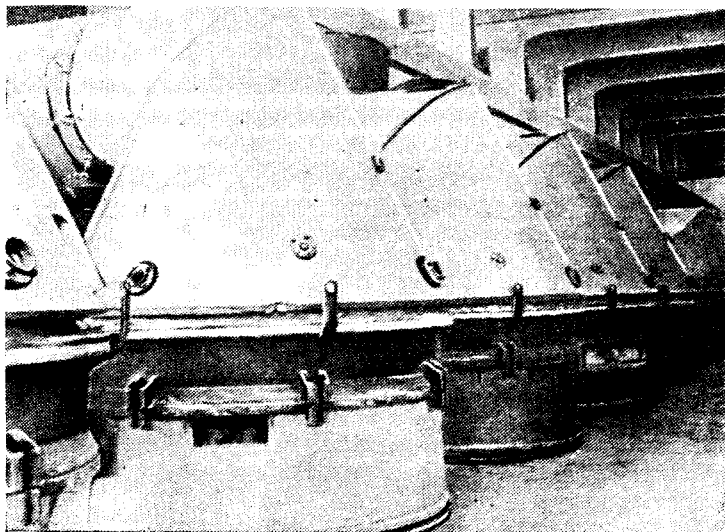


Рис. 85. Общий вид контактного отделения.

свежая, предварительно охлажденная до -10° азотная кислота. Тепло растворения окислов азота отводится рассолом в холодильник 16. Каждая ступень поглощения имеет два слоя колец: верхний слой орошается перетекающим раствором, а нижний слой — циркулирующим раствором при помощи насосов 17. Насыщенный двуокисью азота раствор азотной кислоты отводится из нижней ступени в отбелочную колонну 20, а отходящие газы поступают на промывку в башню 18, где промываются разбавленной азотной кислотой из газового холодильника 8, предварительно отбеленной продувкой воздухом от растворенных окислов азота. Промыватель газов 18 работает без охлаждения. За счет поглощения паров кислоты и частично двуокиси азота кислота укрепляется до 40% и отводится в смеситель сырой смеси. Окончательная промывка газов производится водой в этой же башне на верхнем слое насадки; разбавленная кислота выводится из

системы и после нейтрализации спускается в канализацию или используется в другом производстве. Из раствора окислов азота в азотной кислоте в отбелочной колонне 20, снабженной паровой рубашкой, отгоняется чистая двуокись азота, а азотная кислота после охлаждения в холодильнике 21 собирается в сборнике 22, откуда часть выводится как продукционная кислота, а часть возвращается обратно в цикл на поглощение двуокиси азота из нитрозных газов.

Отогнанная двуокись азота охлаждается в дефлегматоре 23 с 50 до 40°. Образовавшийся конденсат — азотная кислота —

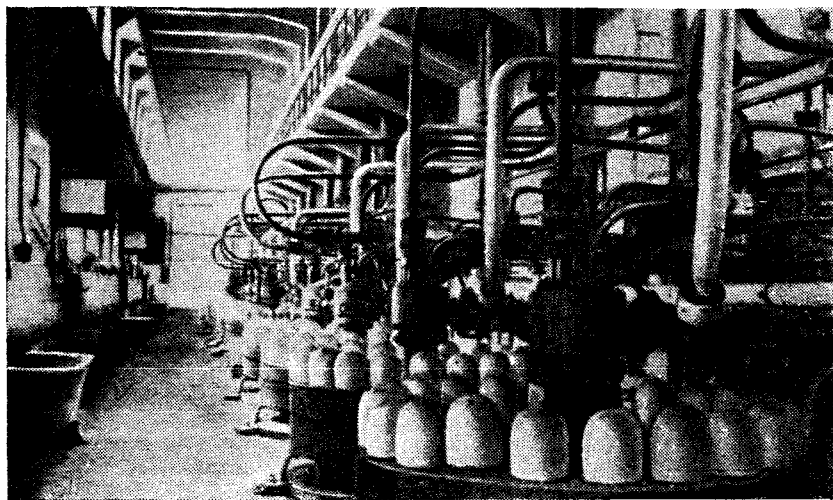


Рис. 86. Общий вид автоклавного отделения.

в виде флегмы поступает на орошение отбелочной колонны 20. Затем окислы азота охлаждаются водой в первом холодильнике 24 до 20° и рассолом — во втором холодильнике 24 до —8°. Полученная четырехокись азота также поступает в смеситель, где смешивается с поступившей разбавленной азотной кислотой.

Полученная смесь насосом 27 периодически передается в автоклав, после чего в автоклав компрессором 29 через промежуточный резервуар 30 подается кислород, сжатый до 50 атм.

Полученная в автоклаве кислота содержит около 25% избыточной четырехокиси азота. Этот раствор собирается в сборнике 28 и поступает в отбелочную колонну. Все выделяющиеся при хранении жидкостей нитрозные газы, а также продувочные газы направляются к началу системы и присоединяются к поступающим окислам азота перед вентилятором 7.

Общий вид автоклавного отделения показан на рис. 86.

Кислота из доокислителя 12, с содержанием 75% HNO_3 , также перерабатывается в автоклаве в 98%-ную кислоту. Это увеличивает примерно в 1,5 раза нагрузку на автоклавы. Из всего количества кислоты, получаемой в автоклаве, около 0,5 т на 1 т HNO_3 расходуется на окисление окиси азота. Если суммарный расход кислорода на 1 т товарной продукции составляет 155 м^3 , то из них 55 м^3 расходуется на окисление нитрозных газов.

Согласно практическим данным, такие установки имеют следующие расходные коэффициенты на 1 т HNO_3 :

Аммиак	0,294 т	Платина	0,06 г
Электроэнергия . . .	270 квт-ч	Холод	400 000 ккал
Кислород	155 м^3	Пар (отход производства) .	0,2 т
Вода	190 м^3		

62. Аппаратура и показатели работы установки для непосредственного производства концентрированной азотной кислоты

Скоростной газовый холодильник. Изображенный на рис. 87 скоростной газовый холодильник представляет собой трубчатку, изготовленную из труб диаметром 21 мм, длиной 3000 мм в количестве 1639 шт. с поверхностью 325 м^2 . Пучок труб заключен в кожух диаметром 1800 мм. Общая высота холодильника 5925 мм. Горячие нитрозные газы проходят по трубкам и охлаждаются от 200 до 35°, а охлаждающая вода между трубок и нагревается от 20 до 30°. Движение воды и газов противотоком. Время пребывания газов в трубках холодильника — в пределах 0,1—0,2 сек. Удельная поверхность равна 4 м^2 на 1 т HNO_3 в сутки. Верхний газовый штуцер холодильника присоединяется непосредственно к штуцеру котла-утилизатора.

Холодильник-конденсатор, устанавливаемый после скоростного, имеет удельную поверхность 2,5 м^2 на 1 т HNO_3 в сутки. Концентрация конденсата в нем составляет 25—35% HNO_3 .

Окислительные башни. В следующих за холодильником окислительных башнях объемом 11,5 м^3 на 1 т HNO_3 в сутки нитрозные газы окисляются до 93%. Концентрация кислоты в башне I составляет 55%, в башне II — 62%. Плотность орошения башен 8—10 $\text{м}^3/\text{м}^2\text{час}$.

Кислотные холодильники при башнях имеют поверхность 3 м^2 на 1 т HNO_3 в сутки.

Доокислитель. Конструкция доокислителя приведена на рис. 88. Он представляет собой башню диаметром 2250 мм и высотой цилиндрической части 7500 мм, выполненную из кислотоупорной стали. Стенки башни в месте ввода и распределения концентрированной азотной кислоты футерованы алюминисм. Башня имеет два слоя насадки: нижний слой служит для прове-

дения реакции окисления окиси азота, а верхний — для отделения брызг, уносимых газами. Нитрозные газы поступают через нижний штуцер, проходят насадку и выводятся через штуцер в верхней крышке башни. 98%-ная кислота подается на орошение через

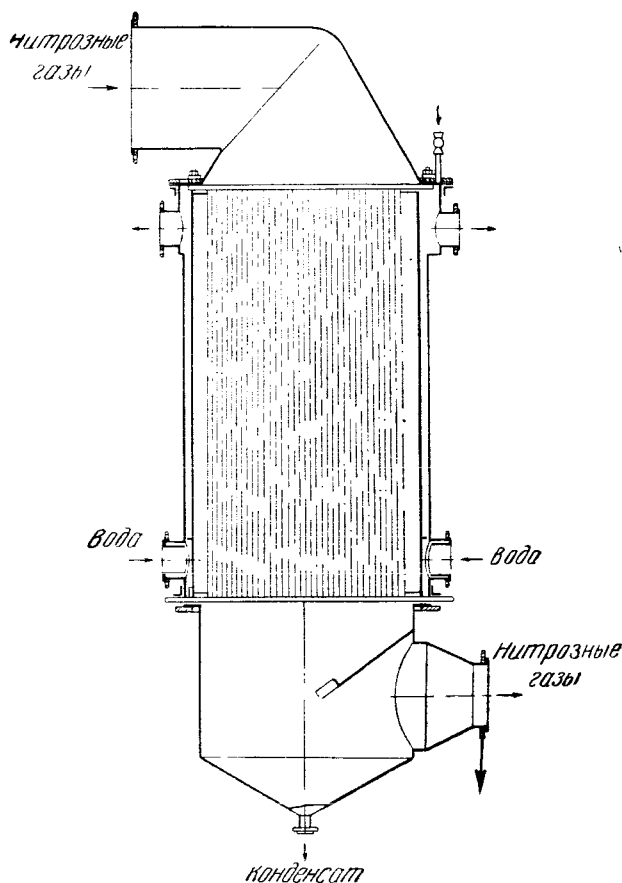


Рис. 87. Скоростной газовый холодильник.

боковой штуцер и разбрызгивается по нижнему слою насадки, а 75—80%-ная кислота отводится через штуцер в днище аппарата. Удельный объем составляет 0,3 м³ на 1 т HNO₃, получаемой в сутки.

Поверхность газового холодильника, устанавливаемого после доокислителя, составляет при охлаждении газов до -10° около 3 м² на 1 т HNO₃.

Конденсатор окислов азота.

На рис. 89 представлен конденсатор окислов азота, который состоит из труб диаметром 32 мм в количестве 255 шт. Длина труб около 6500 мм, поверхность охлаждения 175 м². Трубы и трубные доски вы-

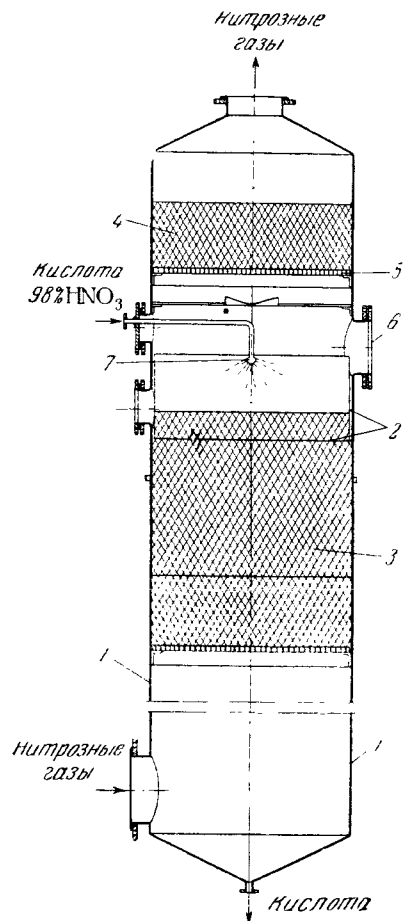


Рис. 88. Доокислитель:

1—кожух; 2—обкладка листовым алюминием; 3—насадка из колец; 4—слой колец для улавливания брызг; 5—решетка; 6—лаз; 7—разбрызгиватель.

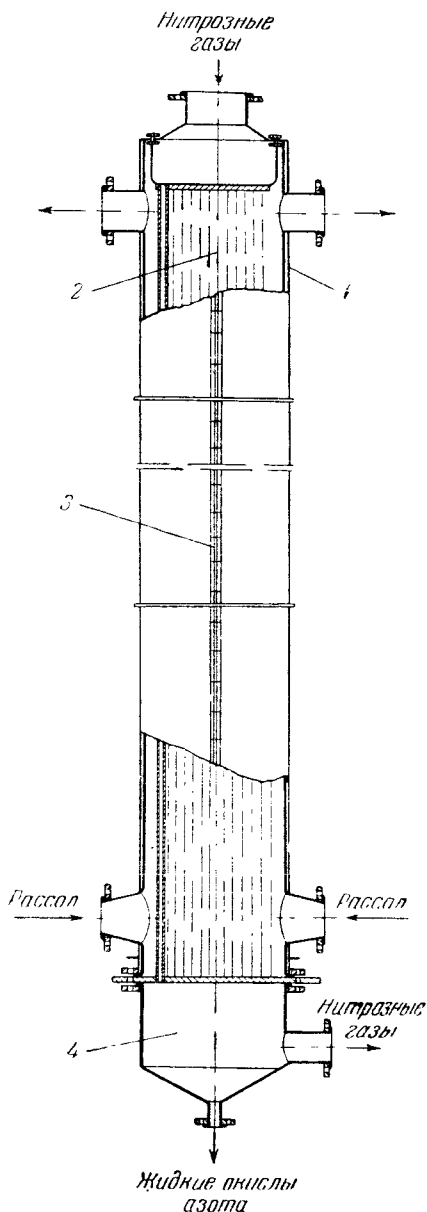


Рис. 89. Конденсатор окислов азота:

1—кожух; 2—трубы; 3—разъемный шов кожуха; 4—отделитель жидкости.

полняются из 99,5%-ного алюминия. Трубочка заключена в стальной кожух диаметром 920 мм и высотой 8000 мм. Верхняя крышка со штуцером служит для ввода газообразных окислов азота в трубы аппарата, нижняя коробка служит одновременно

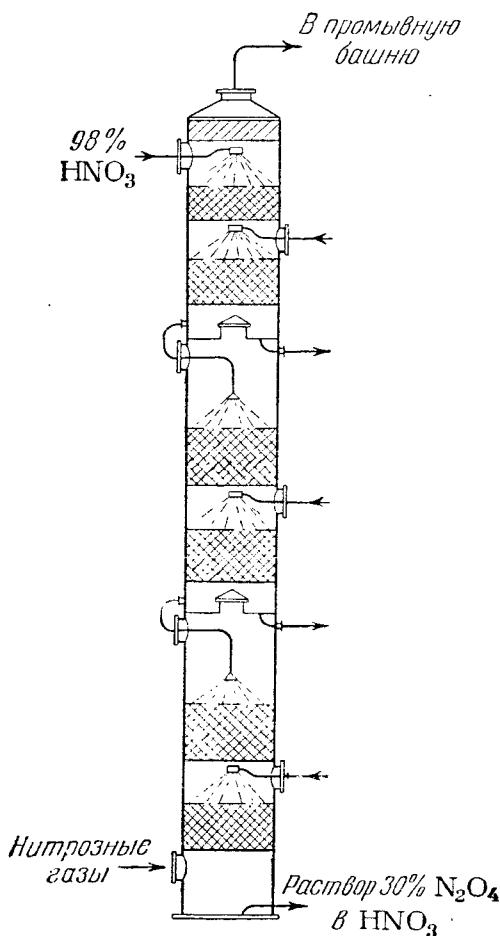


Рис. 90. Колонна для поглощения окислов азота концентрированной азотной кислотой.

сепаратором, откуда жидкие окислы отводятся через нижний, а газообразные окислы с инертными газами — через боковой штуцер. В качестве охлаждающего агента обычно используется раствор кальциевой селитры, который дает осадок соли на охлаждаемой поверхности, поэтому для чистки трубочки кожух делается разъемным. Поверхность конденсатора $3,5 \text{ м}^2$ 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. 90. Аппарат выполнен из алюминия методом сварки и имеет диаметр 2100 мм и высоту 18 000 мм. Двумя внутренними перегородками, имеющими в центре горловины перекрытие зонтами для перехода газов, колонна разделена на 3 ступени поглощения. Каждая ступень имеет два слоя кольцевой насадки, из которых верхний орошается кислотой, стекающей

самотеком с предыдущей ступени, а нижний — циркулирующей при помощи насоса кислотой, проходящей через холодильник, охлаждаемый рассолом. Газ последовательно проходит все три ступени снизу вверх, а кислота, охлажденная предварительно

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 , получаемой в сутки. Поверхности выносных кислотных холодильников составляют $1,8 \text{ м}^2$ на 1 т HNO_3 .

Промывная башня. 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%.

Отбелочная колонна. Для разделения полученного раствора на чистую азотную кислоту и окислы азота применяются отбелочные колонны насадочного типа и тарельчатые.

Тарельчатая колонна (рис. 91) состоит из двух труб диаметром 345 мм, соединенных на фланцах.

Нижняя труба высотой 2670 мм имеет 7 тарелок и заключена в железную рубашку диаметром 410 мм для обогрева паром и покрыта изоляцией толщиной 40 мм. Расстояние между тарелками равно 325 мм. Перетекающая через край кармана кислота попадает на колпак, перекрывающий тарелку и заставляющий кислоту стекать в концентрический карман, образуемый тарелкой и стенкой колонны.

Верхняя труба высотой 2100 мм имеет чередующиеся каскадные перегородки, по которым кислота перетекает тонким слоем. Эта часть колонны работает как дефлегматор и не обогревается паром.

Отбеленная кислота отводится через нижний штуцер, а газообразные окислы азота отводятся через верхний. Холодный раствор кислоты с растворенной

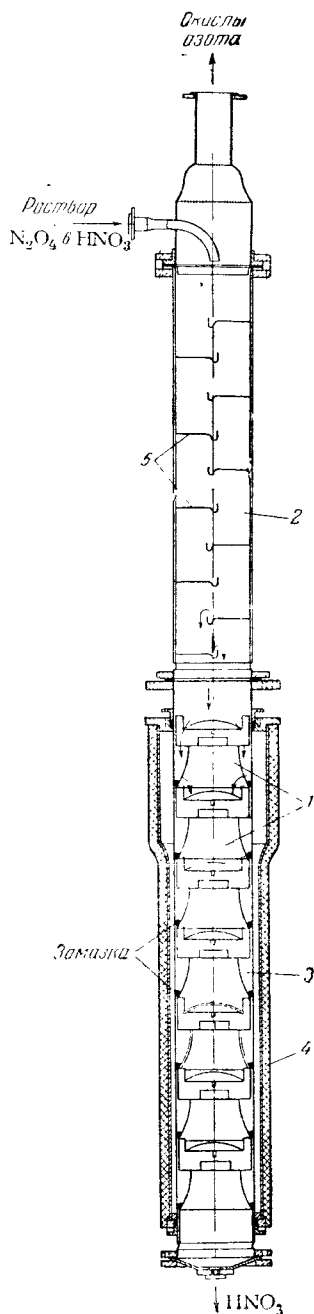


Рис. 91. Отбелочная колонна:

1—тарелки; 2—теплообменная часть с каскадными тарелками; 3—нагревательная часть с тарелками; 4—железная рубашка; 5—каскадные полутарелки.

в ней двуокисью азота подается в верхнюю часть колонны. Для отбелочных колонн этого типа применяются цельнотянутые трубы из алюминия высокой чистоты. Несмотря на это, аппарат работает не более года.

Отбелочная колонна с насадкой (см. рис. 95, позиция 16) представляет собой цилиндр, сваренный из алюминия, диаметром

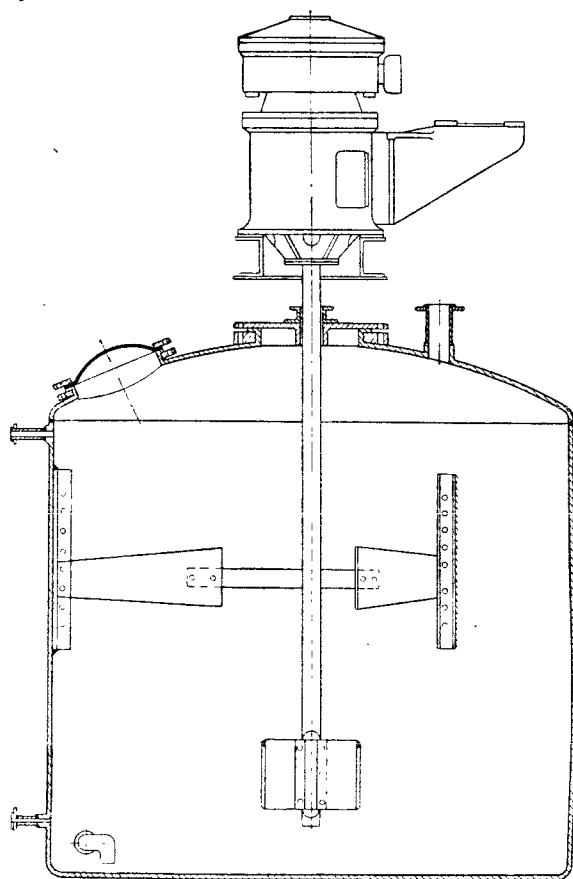


Рис. 92. Смеситель.

1000 мм и высотой около 7000 мм, заполненный насадкой. Нижняя часть колонны представляет собой кипяtilьник с двумя секциями нагревательных труб. Автоклавная кислота подается на верх насадки, стекая по которой обменивается теплом с навстречу идущими окислами азота, попадает в кипяtilьник и, свободная от растворенных окислов азота, стекает через нижний штуцер с температурой 85°. Газообразные окислы азота с температурой 60° отводятся через штуцер в верхней крышке колонны.

Колонна с насадкой проще в изготовлении и сборке и более надежна в работе, чем тарельчатая колонна. Поверхность нагрева составляет

0,3 м³ на 1 т HNO₃, получаемой в сутки.

Поверхность конденсаторов для охлаждения получаемых окислов азота составляет 3,5 м² на 1 т HNO₃. Первый конденсатор охлаждается водой, а второй — рассолом.

Смеситель. Сырая смесь, состоящая из воды, жидких окислов азота и азотной кислоты, в спокойном состоянии расслаивается,

а поэтому ее перед поступлением в автоклав тщательно перемешивают, чтобы обеспечить постоянный состав смеси. Роль промежуточного сборника-смесителя выполняет аппарат, изображенный на рис. 92.

Диаметр аппарата 2200 мм, высота цилиндрической части 1830 мм. Редуктор и мотор, приводящие в действие мешалку, укреплены на крышке резервуара, а вертикальный вал через сальниковое уплотнение проходит внутрь бака. Для наблюдения за уровнем жидкости резервуар снабжен водомерным стеклом. Выдача готовой смеси производится при помощи центробежного насоса через боковой штуцер, расположенный внизу сборника. Мешалка работает от мотора мощностью 11 квт.

Автоклав. Автоклав периодического действия, представленный на рис. 93, состоит из толстостенного стакана, выполненного из углеродистой стали, рассчитанного на давление 50 ат. Он имеет внутренний диаметр 1140 мм, высоту около 8500 мм и толщину стенки 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 кислой смесью в случае нарушения плотности центрального стакана. Центральный стакан закрепляется во фланце корпуса и благодаря этому удерживается в вертикальном положении. Толщина стенки реакционного стакана 25 мм. Внутренний

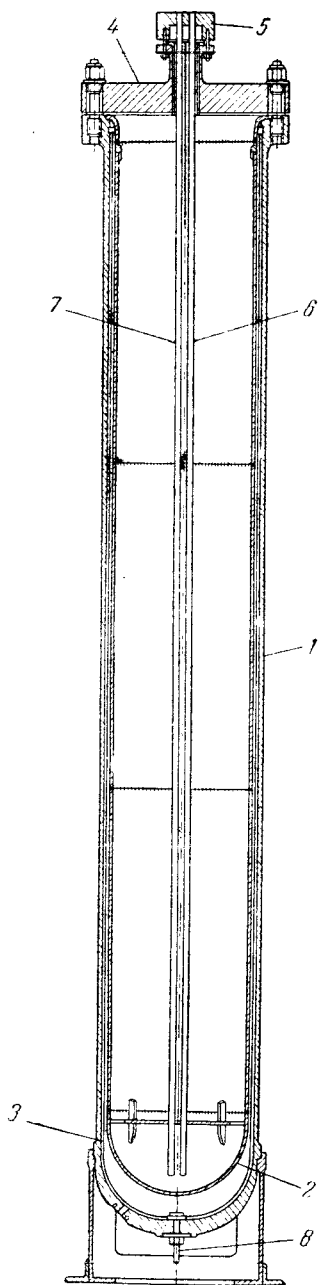


Рис. 93. Автоклав для получения концентрированной азотной кислоты:

1—корпус из углеродистой стали; 2—реакционный стакан; 3—защитный стакан; 4—крышка; 5—арматурный блок; 6—труба для подачи кислорода; 7—труба для отбора кислоты; 8—контрольный штуцер.

диаметр 1020 мм. Рабочая емкость реакционного стакана составляет 6 м³.

Производительность автоклава 25 т HNO₃ в сутки. Автоклав закрывается крышкой (на болтах), футерованной с внутренней стороны алюминиевым листом. 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 продувке и четвертая ведет к манометру. Две длинные трубы служат: одна для выдачи готовой кислоты, другая для подачи кислорода. Кислород подается в нижнюю часть колонны через пористую керамиковую 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 разрыва последнего. В нижней части корпуса автоклава имеется штуцер с отводной трубкой для контроля целостности защитного и реакционного стаканов. Температура в реакционном стакане колеблется от 0° при наполнении до 70° при нормальном режиме и доходит до 100° при отклонениях от нормального хода процесса. При этих условиях работы реакционный стакан работает 9—12 мес.

При периодической работе автоклава последовательность пуска его следующая:

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, по которому и узнают о переполнении автоклава. Тогда насос останавливают и прекращают наполнение автоклава. Избыток смеси из автоклава через переточную трубу спускают в смеситель и уровень в стакане устанавливается на высоте примерно 1 м от крышки автоклава.

2. Закрывают все вентили и начинают подавать кислород и поднимать давление в аппарате до 50 ат. Кислородная коммуникация устроена так, что кислород поступает одновременно как в реакционный стакан, так и в рубашку автоклава.

3. По доведении давления в аппарате до заданного приоткрывается продувочный вентиль, и отходящие из автоклава газы отводятся на сторону. Поток кислорода и отвод продувочных газов устанавливаются с таким расчетом, чтобы давление в аппарате поддерживалось на уровне 50 ат.

В первый период продувки автоклава отходят газы, богатые азотом, а под конец операции, когда смесь уже переработана в кислоту концентрацией 98—99%, содержание кислорода в газах почти не изменяется, что и является показателем окончания реакции.

4. Прекращают подачу кислорода, закрывают продувочный вентиль и оставшимся в аппарате давлением выдают кислоту в сборный бак.

Общий вид хранилищ для концентрированной азотной кислоты приведен на рис. 94.

Процесс выдавливания кислоты производится медленно, так, чтобы в сборном баке сохранялся вакуум и давление не поднималось за счет выделения газов.

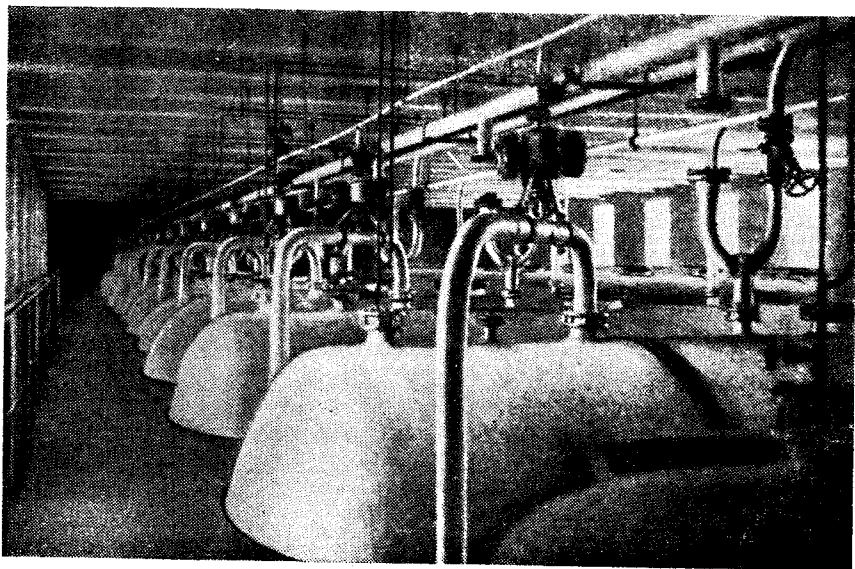


Рис. 94. Общий вид хранилищ для концентрированной азотной кислоты.

Регулирование скорости выдачи кислоты из автоклава аппаратчик производит по показанию дифференциального манометра, присоединенного к газовому трубопроводу сборного бака, который все время должен показывать вакуум.

Непрерывный способ работы автоклава находится еще в стадии освоения и не получил распространения из-за трудностей изготовления и эксплуатации насоса высокого давления для сырой смеси. Первые испытания в промышленном масштабе проведены с поршневым насосом, имеющим диаметр поршня 70 мм, ход поршня 115 мм, число оборотов 42 в 1 мин., мощность мотора 11,5 квт. Поршень изготовлен из хромистой стали, а втулка — из ферросилиция. Производительность насоса составляла 50 т готовой кислоты в сутки при сжатии до 50 атм.

В существующий автоклав вмонтированы 3 сетчатые тарелки с перетоками со свободным сечением $0,099 \text{ м}^2$ с тем, чтобы избежать перемешивания нижних слоев готовой кислоты с верхними слоями сырой смеси. Одновременно тарелки задерживали движение кислорода снизу вверх, увеличивая время соприкосновения его с сырой смесью. Сырая смесь непрерывно подавалась насосом на верхнюю тарелку автоклава, а готовая кислота отводилась снизу автоклава. Во избежание уноса с кислородом больших количеств четырехокси азота продувочные газы проходили через рассольный холодильник, где конденсировались окислы азота, стекавшие обратно в автоклав, а кислород отводился в окислительные башни.

63. Производство концентрированной азотной кислоты из нитрозных газов, полученных под давлением

Схема установки приведена на рис. 95. Нитрозные газы, полученные окислением аммиака под давлением $6,5 \text{ ата}$ в контактном аппарате 1, пройдя котел 2, поступают в подогреватель выхлопных газов 3, где охлаждаются до 300° . Далее нитрозные газы подвергаются быстрому охлаждению водой в холодильнике скоростного типа 4.

После отделения 30%-ной азотной кислоты в сепараторе 5 нитрозные газы проходят холодильник-окислитель 6, где охлаждаются водой до $30\text{—}40^\circ$. Здесь получается кислота с содержанием до 60—55% HNO_3 . Сюда подается добавочный воздух. Кислота далее отделяется в сепараторе 7, а газы проходят сначала верхний, а затем нижний холодильники 8. Сюда же направляется разбавленная кислота, полученная в окислителе, что дает возможность проводить процесс конденсации окислов азота при температурах до -20° . При этом в жидкой фазе содержится кислота, вода, трехокись и четырехокись азота. Полученная жидкая фракция перерабатывается в автоклаве 12 под давлением $50\text{—}80 \text{ ата}$.

Смесь кислоты и жидких окислов азота под атмосферным давлением 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 16 отгоняется двуокись азота, поступающая через рассольный холодильник 18 в смеситель 10. Осветленная 98%-ная кислота подступает через холодильник 17 в хранилище. Остатки окислов азота после холодильника 8 и сепаратора 9 направляются под давлением 6 ата на поглощение водой.

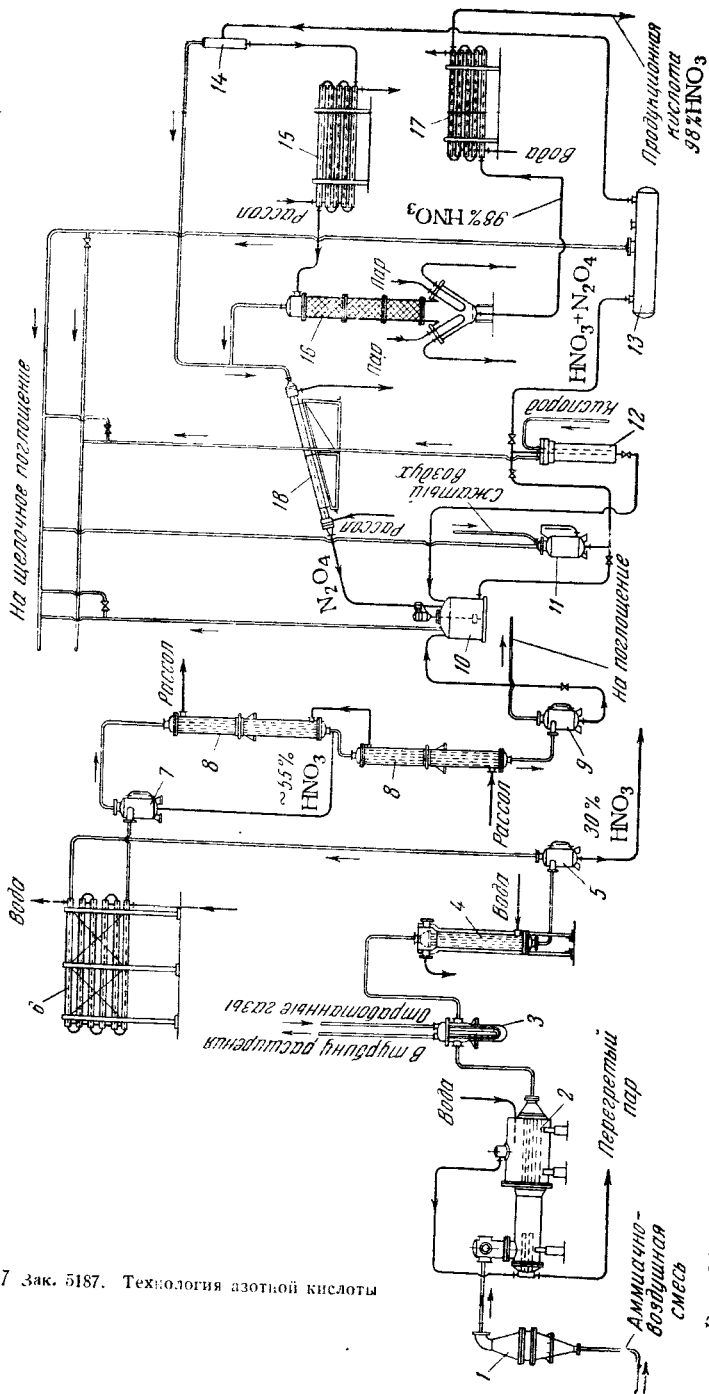


Рис. 95. Схема производства концентрированной азотной кислоты из нитрозных газов, полученных под давлением: — контактный аппарат; 2 — паровой котел; 3 — подогреватель выхлопных газов; 4 — скоростной холодильник; 5, 7 и 9 — сепараторы; 6 — холодильники окислителя; 8 — конденсаторы для четырехоксида азота; 10 — смеситель автоклавной смеси; 11 — мерник; 12 — автоклав; 13 — сборник азотной кислоты; 14 — отделитель окислов азота; 15 — Холодильник раствора окислов азота в кислоте; 16 — отбелочная колонна; 17 — холодильный холодильник азотной кислоты; 18 — конденсатор четырехоксида азота.

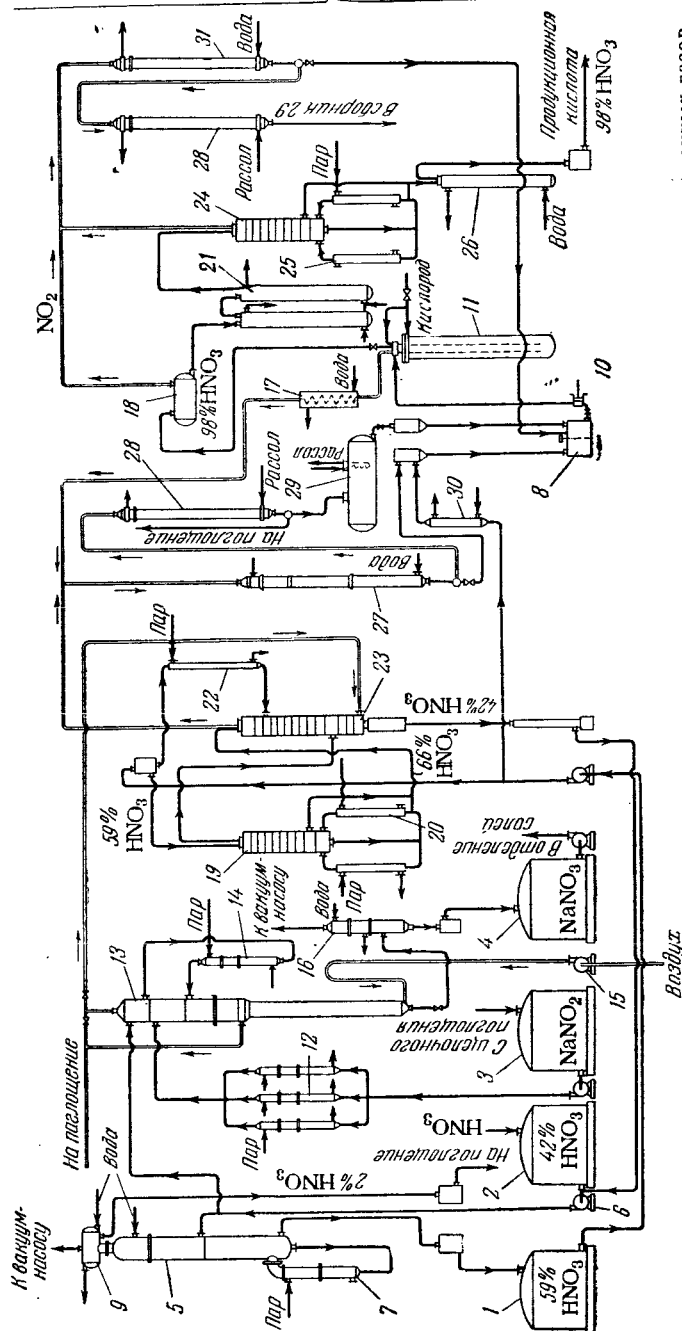


Рис. 96. Схема установки для производства концентрированной азотной кислоты с использованием инверсионных газов и применением автоклава непрерывного действия;

1 — хранилище 59%-ной кислоты; 2 — хранилище 42%-ной кислоты; 3 — хранилище щелочей; 4 — сборник раствора азотнокислого натрия; 5 — колонна предварительного концентрирования кислоты; 6 — насос; 7 — кипятильник; 8 — смеситель для сырой смеси; 9 — конденсатор; 10 — поршневой насос; 11 — автоклав непрерывного действия; 12 — подогреватель раствора азотистокислого натрия; 13 — инверсионная башня; 14 — подогреватель 42%-ной кислоты; 15 — вентилятор; 16 — вакуум-испаритель; 17 — холодильник газов; 18 — сборник концентрированной кислоты; 19 — колонна для разложения кислоты; 20 — кипятильник; 21 — холодильник кислоты; 22 — подогреватель 59%-ной кислоты; 23 — окислительная колонна; 24 — отбедочная колонна; 25 — кипятильник; 26 — холодильник чистой кислоты; 27 и 31 — водяные холодильники; 28 — конденсатор четырехоксида азота; 29 — сборник жидких окислов азота; 30 — холодильник 59%-ной кислоты; 31 — холодильник азота.

64. Производство концентрированной азотной кислоты с применением инверсионных газов

Схема установки для производства концентрированной азотной кислоты с использованием инверсионных газов представлена на рис. 96.

Источником получения окислов азота служат растворы азотистокислых и азотнокислых солей, которые инвертируются непрерывным способом в колонне 13 азотной кислотой с содержанием 42% HNO_3 . Процесс проводят при 70—105°, для чего кислоту и щелока предварительно подогревают паром: первую до 65° в подогревателе 14, а вторые в подогревателе 12 до 105°. Инвертированные щелока в нижней части колонны 13 продувают воздухом, подаваемым вентилятором 15, для выделения растворенной в щелоках окиси азота. Затем щелока упариваются в вакуум-испарителе 16 и поступают через сборник 4 на кристаллизацию. Исходная 42%-ная азотная кислота из хранилища 2 поступает в колонну предварительного концентрирования 5, где при нагреве паром до 70° под вакуумом до 55 мм рт. ст. она укрепляется до содержания 59% HNO_3 . Часть 59%-ной кислоты подается в колонну 23 для окисления окиси азота, а другая часть проходит колонну разложения 19, где также путем нагрева паром до 125° она разделяется на 2 части: пары, содержащие 45% HNO_3 , и остаток — 66% HNO_3 .

Все эти кислоты поступают в колонну 23; в нижнюю часть пары 45%-ной при 125°, в среднюю часть — 59%-ная при 110° и наверх — 66%-ная кислота при 125°. Сюда же поступают для окисления окислы азота из инверсионной башни 13. Кислота из колонны уходит с температурой 70° и содержанием 42% HNO_3 и поступает снова на предварительное концентрирование или на инверсию нитритных щелоков. Окисленные таким образом инверсионные газы охлаждаются водой в холодильнике 27 и сжижаются в конденсаторе 28 при —10°. Жидкая четырехокись азота, собранная в хранилище, смешивается в смесителе 8 с некоторым количеством 59%-ной кислоты, и насосом высокого давления 10 подается в автоклав непрерывного действия, работающий под давлением кислорода до 80 *атм*.

Автоклавная кислота непрерывно отводится в промежуточный бак 18, а продувочные газы через холодильник 17 идут в конденсатор окислов азота 27. Автоклавная кислота, содержащая до 40% окислов азота, охлаждается в двух последовательно установленных трубчатках 21 сначала водой, а затем рассолом до 0° и с этой температурой поступает на верхнюю тарелку отбелочной колонны 24.

Тарельчатая колонна имеет выносные кипятильники 25, обогреваемые паром в 2 *атм*. При нагреве смеси до 85° рас-

творенные окислы азота выделяются в газообразном виде и идут на конденсацию в трубчатки 31 и 28. Первая трубчатка по ходу газа охлаждается водой, а вторая — рассолом. Жидкая четырехокись азота возвращается в сборник 29 и поступает в цикл на переработку. Свободная от окислов азота концентрированная азотная кислота, выйдя из отбелочной колонны, охлаждается водой в теплообменнике 26 и поступает на склад готовой продукции.

Согласно проектным данным, эта установка имеет следующие расходные коэффициенты на 1 т HNO_3 :

Азотистокислый натрий (считая на сухую соль)	0,5 т
42%-ная азотная кислота (в пересчете на HNO_3)	1,020 т
Пар низкого давления (2 <i>ama</i>)	3,2 т
Пар среднего давления (2,5 <i>ama</i>)	0,35 т
Электроэнергия	230 квт-ч
Кислород	81 м ³
Вода на охлаждение	70 м ³
Холод	200 000 ккал

Отказ от использования 98%-ной кислоты для окисления окиси азота и переход на более разбавленные кислоты вызывает увеличение расхода пара и усложняет схему, но одновременно сокращает расход кислорода со 150 до 81 м³ на 1 т продукции. При высоких температурах для кислоты с содержанием до 66% HNO_3 требуется применение ферросилиция для изготовления аппаратуры.

На рис. 97 приведена другая схема получения азотной кислоты из инверсионных газов. Щелока, содержащие кальциевые соли, инвертируют азотной кислотой с содержанием 53% HNO_3 при 85° непрерывным способом в колонне 1. Для поддержания этой температуры в колонну подают острый пар. Для отделения растворенной окиси азота из раствора азотнокислого кальция инвертированные щелока продувают воздухом или кислородом в колонне 2. Окись азота проходит окислительную колонну 4, насаженную кольцами и орошаемую подогретой до 100° азотной кислотой с содержанием 53% HNO_3 . Кислота раскисляется до содержания 45% HNO_3 , а половина окиси азота переводится в двуокись азота. В верхней части колонны отходящие газы смешиваются с продувочными газами, содержащими кислород, и поступают в холодильник 5. Получающуюся здесь кислоту собирают в сборник 6, а окисленные газы охлаждают рассолом в холодильнике 7 до -14° . Полученную четырехокись азота собирают в мерник 8, а 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 ко-

лонне 20 и остатки выбрасывают в атмосферу. Азотную кислоту и жидкую четырехокись азота из мерников 6 и 8 в нужной пропорции подают в мерник 9. Сырая смесь самотеком переводится в автоклав 10, работающий периодически под давлением кислорода до 80 *ата*, при 60—70°. Через 1—3 часа готовую кислоту, содержащую до 30—40% избытка окислов азота, выдавливают в напорный бак 11. Автоклавную кислоту предварительно охлаждают рассолом до 0° в холодильнике 12 и направляют в отблочную колонну 14, в которую подают пар под давлением 1,1 *ата*. При нагревании смеси до 80—85° окислы азота выделяются из кислоты, уходят из колонны через верхний штуцер при 35°, конденсируются далее 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.

Согласно практическим данным, такая установка имеет следующие расходные коэффициенты на 1 т HNO_3 :

Раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (в пересчете на 100%) . . .	0,752 т
47%-ая азотная кислота	0,475 т
53%-ая азотная кислота	0,548 т
Пар энергетический	0,34 т
Пар технологический	0,30 т
Вода свежая	30,0 м ³
Вода оборотная	10,0 м ³
Холод в пересчете на аммиак	1,27 т
Электрoэнергия	26 кВт·ч
Кислород	200 м ³

65. Производство концентрированной азотной кислоты с применением аммиачно-кислородо-паровой смеси

На рис. 98 приведена примерная схема производства концентрированной азотной кислоты с применением для окисления аммиака кислородо-паровой смеси.

Газообразный аммиак из испарителя 12 и кислород из газгольдера 14 подаются вентилятором 1 в смесительную камеру 2. Сюда дается также пар, поступающий из котла-утилизатора, из расчета получения смеси примерно следующего состава: 14,2% NH_3 ; 3% N_2 ; 28,4% O_2 ; 54,4% H_2O .

Аммиачно-кислородо-паровая смесь проходит далее через металлическую сетку с малыми отверстиями, на которой имеется слой воды, удерживаемый на ней напором проходящих газов. Благодаря непосредственной близости водяного слоя к катализаторным сеткам вода нагревается за счет тепла излучения и имеет почти не изменяющуюся при работе температуру 85—89°. Газовая смесь, проходя через водяной слой, насыщается парами воды

в количестве, соответствующем давлению пара при данной температуре. Таким образом, водяной слой определяет содержание пара в газовой смеси.

Далее газовая смесь окисляется на платино-родиевом катализаторе при $850\text{--}870^\circ$ и проходит расположенный непосредственно над сетками котел-утилизатор 4, охлаждаясь до $190\text{--}200^\circ$. Полученные нитрозные газы с этой температурой поступают в скоростной холодильник 5, в котором охлаждаются до 45° ; при этом водяные пары конденсируются и отделяются в виде кислоты с содержанием 3% HNO_3 . В последующей коммуникации процесс окисления окиси азота благодаря высокой ее концентрации развивается настолько бурно, что температура газов поднимается до $250\text{--}260^\circ$, и имеется возможность использовать тепло окисления для подогрева питательной воды, поступающей в котел, в теплообменнике 6. В холодильнике 7, охлаждаемом водой, происходит почти полное окисление окиси азота; при этом оставшаяся вода связывает часть окислов азота с получением кислоты с содержанием до 60% HNO_3 . Окисленные нитрозные газы поступают в конденсатор 8, охлаждаемый рассолом, где при -10° основная масса отделяется в жидком виде и собирается в смеситель 10, куда стекает также и 60%-ная азотная кислота. Оставшиеся газы промывают в колоннах 9 — в одной концентрированной кислотой, в другой водой и выбрасывают в атмосферу. Азотная кислота и жидкие окислы азота смешиваются в нужной пропорции в смесителе 10 и заливаются в автоклав 13, где под давлением 50 атм обрабатываются кислородом, образуя кислоту с содержанием до 98% HNO_3 .

Полученная кислота содержит обычно не менее 20% избытка окислов азота в растворенном виде и проходит стадию отбели в колонне 16. Для этого кислота самотеком из бака 11 подается в верхнюю часть отбелочной колонны, обогреваемой через рубашку паром. Разделение кислоты и окислов азота проводится при 85° . Пары, содержащие 90—95% окислов азота и 5—10% кислоты, проходят водяной холодильник, установленный непосредственно на колонне; кислота конденсируется и с частью окислов азота в виде флегмы возвращается в колонну, а почти чистая четырехокись азота идет на конденсацию в аппарат 8 и возвращается в цикл на переработку. Отбеленная азотная кислота, охладившись водой в холодильнике 17 до 25° , поступает на склад в виде готовой продукции.

В некоторых случаях сырую автоклавную кислоту, прежде чем подавать в отбелочную колонну, охлаждают рассолом до 0° и тогда не ставят холодильника-дефлегматора. Холодная кислота, поданная на верх колонны, заменяет собой и флегму. Расход сырья и энергии на получение 1 т HNO_3 на этой установке следующий:

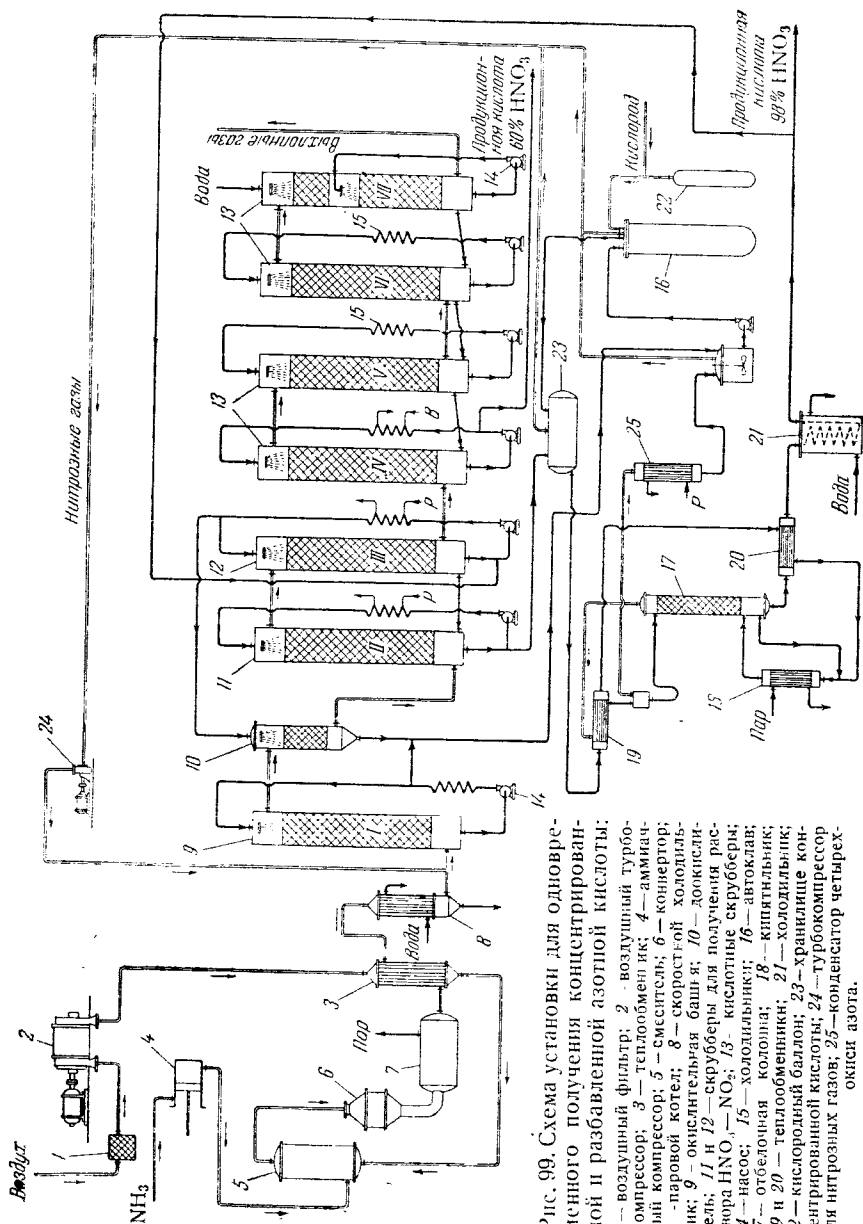


Рис. 99. Схема установки для одновре-
менного получения концентрирован-
ной и разбавленной азотной кислоты;
1 — воздушный фидлер; 2 — воздушный турбо-
компрессор; 3 — теплообменник; 4 — аммиач-
ный компрессор; 5 — смеситель; 6 — аммиач-
ный котел; 7 — паровой котел; 8 — скоростной хо-
лодильник; 9 — окислительная баня; 10 — доокис-
литель; 11 и 12 — скрубберы для получения рас-
твора $\text{HNO}_3 \cdot \text{NO}_2$; 13 — кислотные скрубберы;
14 — насос; 15 — холодоутилик; 16 — автокла-
в; 17 — отгонная колонна; 18 — кипятильник;
19 и 20 — теплообменники; 21 — холодильник;
22 — кислородный баллон; 23 — хранилище кон-
центрированной кислоты; 24 — турбокомпрессор
для нитрозных газов; 25 — конденсатор четырех-
окиси азота.

Аммиак	0,296 т
Платина	0,09 г
Холодная вода	150 м ³
Кислород	870—950 м ³
Горячая вода	4,3 м ³
Холод	150 000 ккал
Пар	0,4 т
Электрoэнергия	80 квт·ч

66. Одновременное производство концентрированной и разбавленной азотной кислоты

Ниже приводится описание схемы одновременного получения концентрированной и разбавленной азотной кислоты (рис. 99).

Воздух после соответствующей очистки сжимается турбокомпрессором 2 до 5,25 ата, а газообразный аммиак — в компрессоре 4 и оба газа смешиваются в смесителе 5. Воздух предварительно подогревается нитрозными газами в теплообменнике 3. Далее следуют контактный аппарат 6, паровой котел 7, теплообменник 8 и скоростной холодильник 8.

Затем нитрозные газы окисляются в башне 9 за счет кислорода воздуха. В эту же башню поступают продувочные газы из автоклава. Башня 9 работает с циркуляцией кислоты через холодильник, где отводится водой теплота реакции. Оставшееся количество окиси азота доокисляется при помощи концентрированной азотной кислоты 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 4, сжимают и направляют в систему на окисление. Раствор двуокиси азота в азотной кислоте, полученный в башнях, перерабатывают обычным методом в концентрированную азотную кислоту, а окислы азота, оставшиеся в нитрозных газах, поглощают водой в башнях 13 с образованием разбавленной азотной кислоты, содержащей 57—60% HNO₃.

Этим методом можно на каждую тонну 98%-ной кислоты получить 1,2 т разбавленной кислоты.

Если предусмотреть дополнительную запасную коммуникацию, то можно при желании перевести систему на выработку только разбавленной азотной кислоты, не оставляя в резерве оборудования поглотительного отделения. Эта схема дает возможность рационально использовать оборудование в широких пределах и вырабатывать ту или иную продукцию в зависимости от требований потребителей.

Обращает на себя внимание узел разделения раствора кислоты. Отбелочная колонна 17 снабжена двумя теплообменниками 19 и 20 и выносным испарителем 18. Отходящие окислы азота обмениваются теплом с холодным раствором в аппарате 19, затем конденсируются при охлаждении в трубчатке 25.

Подогретый раствор вторично нагревается отходящей из колонны чистой азотной кислотой в теплообменнике 20, затем паром в трубчатке 18 и поступает в отбелочную колонну 17. Отбеленная азотная кислота окончательно охлаждается водой в холодильнике 21. Выделяющиеся из различных аппаратов окислы азота сжимаются турбокомпрессором 24 до 5,25 атм и возвращаются в голову поглотительной системы. Первые установки в свое время работали с применением в качестве хладагента жидкого аммиака, но впоследствии отказались от этого и перешли на рассольное охлаждение. Это создает безопасные условия работы, так как при утечке жидкого аммиака в зону четырехоксида азота может произойти авария.

При соответствующем конструктивном оформлении аппаратов использование жидкого аммиака для охлаждения не исключается.

Согласно имеющимся данным, для получения 1 т HNO_3 в виде концентрированной и разбавленной в соотношении 1:1,2 требуется затратить:

Аммиака	0,298 т
Пара	0,45 т
Охлаждающей воды	151 м ³
Электроэнергии, включая расходы на получение кислорода и холода	240 квт-ч

67. Сравнительная оценка методов производства концентрированной азотной кислоты

Ниже приводятся данные Н. М. Жаворонкова для приблизительной оценки рентабельности трех методов получения концентрированной азотной кислоты, рассчитанные для установок производительностью 50 т HNO_3 в сутки.

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 азотной кислоты с применением для окисления аммиака кислорода. При расчете в расходы по этому методу включена стоимость получения кислорода.

Третий метод — непосредственное производство концентрированной азотной кислоты с применением для окисления аммиака воздуха.

Расходные коэффициенты на 1 т HNO_3 (усредненные):

	1-й метод	2-й метод	3-й метод
Платина, г	0,06	0,09	0,06
Кислород, м^3	—	930	155
Электроэнергия, квт-ч	247	790	460
Пар, т	0,8	0,5	0,6
Вода, м^3	390	220	250
Холод, ккал	—	150 000	400 000
Топливо, т	0,55	—	—
Пар-отход, т	0,8	0,25	0,8

Затраты материалов и общие габариты установки:

	1-й метод	2-й метод	3-й метод
Сталь и чугун, т	890	636	564
Нержавеющая и жароупорная сталь, т	153	16	76
Свинец, т	35	—	—
Ферросилиций, т	135	—	—
Алюминий, т	11	45	60
Кирпичи и камни, т	1776	3	200
Общий вес, т	3000	700	900
Площадка, м^2	2200	1900	1900
Кубатура здания, м^3	32 000	21 000	20 000

ГЛАВА VIII

МЕТОДЫ РАСЧЕТОВ

68. Метод расчета контактного узла

При проектировании азотнокислотного завода ряд условий работы контактного узла уже определяется выбранным методом производства и местом строительства завода. Сюда относятся: давление, при котором будет работать система, в том числе и контактное отделение; состав газовой смеси (содержание аммиака и кислорода); выход по поглощению; температура газа и воды и т. д.

Для примерного расчета принимаем, что процесс окисления аммиака 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 турбокомпрессорами. Остальные условия работы контактного узла определяются, исходя из теоретических и технологических предпосылок с учетом общих условий работы всего завода.

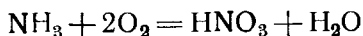
Так как окисление аммиака происходит под повышенным давлением, то необходимо проводить процесс при высоких температурах и на большом количестве сеток. Поэтому рекомендуется применять платино-родиевые сетки, изготовленные из проволоки диаметром 0,09 см. Для обеспечения равномерной работы всей поверхности сеток контактный аппарат должен иметь круглое сечение.

Если для окисления аммиака применяется воздух, то для достижения высокой температуры контактирования необходимо его предварительно подогреть в теплообменнике. Учитывая, что воздух поступает в теплообменник из турбокомпрессора уже в подогретом виде, целесообразнее поместить теплообменники после парового котла, а последний поставить после контактного узла.

Добавляя в поглотительную колонну воздух для регулирования содержания кислорода в ней, можно повысить содержание аммиака до 10,5—11%.

На основании изложенного принимаем: температура контактирования 900°, температура поступающего воздуха 100°. Принятая схема контактного узла для окисления аммиака приведена на рис. 9.

Составление материального баланса контактного узла. Теоретический расход аммиака на 1 т HNO_3 согласно уравнению



составит:

$$\frac{17}{63} 1000 = 270 \text{ кг.}$$

Практический 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 в 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% NH_3 в аммиачно-воздушной смеси:

$$\frac{34,8 \cdot (100 - 10,5)}{10,5} = 296,6 \text{ моля.}$$

Количество поступающего кислорода соответствует:

$$296,6 \cdot 0,21 = 62,3 \text{ моля, или } 62,3 \cdot 32 = 1994 \text{ кг.}$$

Количество поступающих с воздухом других газов в пересчете на азот выражается

$$296,6 \cdot 0,79 = 234,3 \text{ моля, или } 234,3 \cdot 28 = 6560 \text{ кг.}$$

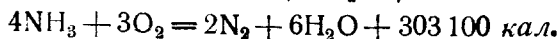
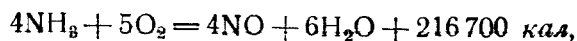
Содержание паров воды в воздухе в данном случае не учитываем.

Количество аммиачно-воздушной смеси, поступающей в контактный аппарат, составит:

	кг-моль	% 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 по следую-

щим уравнениям:



Образуется:

окси азота

$$34,8 \cdot 0,97 = 33,76 \text{ моля};$$

азота

$$34,8 \cdot (1 - 0,97) \cdot 0,5 = 0,52 \text{ моля};$$

паров воды

$$34,8 \cdot 1,5 = 52,2 \text{ моля}.$$

Связалось:

кислорода по реакции образования окиси азота

$$34,8 \cdot 1,25 \cdot 0,97 = 42,2 \text{ моля};$$

кислорода по реакции образования элементарного азота

$$34,8 \cdot (1 - 0,97) \cdot 0,75 = 0,78 \text{ моля}.$$

Осталось кислорода

$$62,3 - 42,2 - 0,78 = 19,32 \text{ моля}.$$

После окисления аммиака газ имеет следующий состав:

	кг-моль	% 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 диаметра контактного аппарата. Время контактирования при температуре окисления аммиака 900° можно определить по уравнению

$$\lg \tau = -0,107 \cdot \alpha + 7,02 \cdot 10^{-6} \cdot \alpha^3.$$

При 97%-ном выходе окиси азота:

$$\lg \tau = -0,107 \cdot 97 + 7,02 \cdot 10^{-6} \cdot 97^3,$$

откуда $\tau = 1,07 \cdot 10^{-1}$ сек.

Площадь сечения контактного аппарата по уравнению (3) (см. § 5 гл. I) будет равна:

$$S = \frac{100 \cdot \tau \cdot V_0 \cdot T_k}{1,1 \cdot m \cdot d \cdot p_k \cdot 273 (1 - 1,57 \cdot d \cdot \sqrt{n})},$$

где V_0 — объем аммиачно-воздушной смеси при 0°

(273° K) и 1 ата ($-\frac{331,4 \cdot 22,4}{3600} = 2,06 \text{ м}^3/\text{сек}$);

T_k — температура контактирования ($900 + 273 = 1173^\circ$);

m — количество сеток (14 шт.);

d — диаметр проволоки сетки (0,009 см);

p_k — давление газа при контактировании (8 ата);

n — число плетений на 1 см^2 сетки (1024).

После подстановки цифровых значений площадь сечения аппарата составит:

$$S = \frac{100 \cdot 1,07 \cdot 10^{-4} \cdot 2,06 \cdot 1173}{1,1 \cdot 14 \cdot 0,009 \cdot 8 \cdot 273 (1 - 1,57 \cdot 0,009 \cdot \sqrt{1024})} = 0,157 \text{ м}^2.$$

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 м^2 сетки составляет:

$$\frac{3,14 \cdot 0,009 \cdot \sqrt{1024} \cdot 2 \cdot 100 \cdot 100}{10000} = 1,81 \text{ м}^2/\text{м}^2 \text{ площади}$$

Общая поверхность всех сеток равна:

$$F = 1,81 \cdot 14 \cdot 0,157 = 3,97 \text{ м}^2.$$

Напряженность 1 м^2 активной поверхности сеток в кг аммиака, сжигаемого в сутки, составляет:

$$\frac{592 \cdot 24}{3,97} = 3580 \text{ кг}/\text{м}^2 \text{ сутки}.$$

Вес 1 м^2 платино-родневой сетки при плотности $21,4 \text{ г}/\text{см}^3$ равен:

$$\frac{3,14 \cdot 0,009^2}{4} 100 \cdot \sqrt{1024} \cdot 2 \cdot 100 \cdot 21,4 = 875 \text{ г}.$$

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

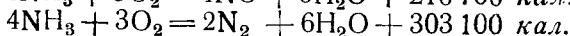
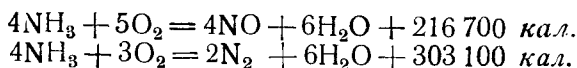
$$\frac{592 \cdot 24}{1920} = 7,4 \text{ кг/г.}$$

Диаметр сеток увеличивают на 40 мм для того, чтобы можно было их зажать 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 в 70° , находим, что высота его равна 0,55 м, а диаметр входного отверстия 0,250 м.

Нижняя часть аппарата имеет конусообразную форму с углом наклона около 40° . Общая высота контактного аппарата равна 0,9 м.

Составление теплового баланса контактного узла. Определяем приход тепла, выделяющегося по реакциям:



Приход тепла по первой реакции:

$$Q_1 = \frac{216\,700}{4} 33,76 = 1\,829\,000 \text{ кал.}$$

по второй:

$$Q_2 = \frac{303\,100}{2} 0,52 = 78\,800 \text{ кал.}$$

Приход тепла с аммиачно-воздушной смесью, поступающей в контактный аппарат, вычисляется по формуле

$$Q_3 = mct_x,$$

где m — количество поступающей аммиачно-воздушной смеси;
 c — средние молярные теплоемкости компонентов аммиачно-воздушной смеси; в пределах от 0° до 250° они составляют: 9,2 кал/град для NH_3 , 7,23 кал/град для O_2 и 6,97 кал/град для N_2 ;

t_x — температура смеси.

Приход тепла:

$$Q_3 = (34,8 \cdot 9,2 + 62,3 \cdot 7,23 + 234,3 \cdot 6,97) t_x = 2406 \cdot t_x.$$

Определим расход тепла с уходящими от сеток нитрозными газами при температуре контактирования 900° , принимая следующие средние молярные теплоемкости компонентов нитрозного газа в пределах $0-900^\circ$ (в кал/град моль):

NO	. . . 7,62	O_2	. . . 7,78
N_2	. . . 7,42	H_2O	. . . 9,07

Расход тепла:

$$Q_4 = (33,76 \cdot 7,62 + 19,32 \cdot 7,78 + 52,2 \cdot 9,07 + 234,82 \cdot 7,42) \cdot 900 = \\ = 2624 \cdot 900 = 2\,365\,000 \text{ кал.}$$

Потери тепла на излучение, вызывающие снижение температуры сеток, в аппаратах диаметром 0,5 м составляют 5,3 %, или:

$$Q_5 = 0,053 \cdot Q_4 = 0,053 \cdot 2\,365\,000 = 124\,200 \text{ кал.}$$

Исходя из прихода и расхода тепла, можно определить температуру аммиачно-воздушной смеси (t_x), поступающей в контактный аппарат:

$$1\,829\,000 + 78\,800 + 2406 \cdot t_x = 2\,365\,000 + 124\,200; \\ t_x = 242^\circ.$$

Расчет количества пара, получаемого в паровом котле. В паровой котел газы поступают с температурой 800° и охлаждаются до 450° .

Определим количество тепла, вносимого в паровой котел, принимая средние молярные теплоемкости компонентов нитрозного газа в пределах от 0° до 800° равными:

NO . . . 7,55	O ₂ . . . 7,72
N ₂ . . . 7,35	H ₂ O . . . 8,93

Количество тепла, вносимого в паровой котел:

$$Q_1 = (33,76 \cdot 7,55 + 19,32 \cdot 7,72 + 52,2 \cdot 8,93 + 234,82 \cdot 7,35) \cdot 800 = \\ = 2597 \cdot 800 = 2\,079\,000 \text{ кал.}$$

Определим количество тепла, уносимого из парового котла нитрозными 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 нитрозными газами:

$$Q_2 = (33,76 \cdot 7,27 + 19,32 \cdot 7,43 + 52,2 \cdot 8,45 + 234,82 \cdot 7,11) \cdot 450 = \\ = 2500 \cdot 450 = 1\,125\,000 \text{ кал.}$$

Расход тепла на образование пара с учетом 5% потерь:

$$Q_3 = 0,95 \cdot (2\,079\,000 - 1\,125\,000) = 906\,000 \text{ кал.}$$

Получается пар давлением 10 ата (теплосодержание 664,4 кал/кг, температура 179°):

$$\frac{906\,000}{664,4} = 1405 \text{ кг,}$$

или на 1 т сжигаемого аммиака

$$\frac{1435}{592} = 2,37 \text{ т.}$$

Тепловой баланс теплообменника. Принимая, что в смеси-теле аммиачно-воздушная смесь теряет 2% тепла, общее количество тепла, вносимого аммиачно-воздушной смесью, составит:

$$Q_1 = 1,02 \cdot 2406 \cdot 242 = 594\,000 \text{ кал.}$$

Количество тепла, вносимого аммиаком из испарителя при 80°:

$$Q_2 = 34,8 \cdot 8,64 \cdot 80 = 24\,060 \text{ кал.}$$

Тепло, уносимое воздухом из теплообменника:

$$Q_3 = 594\,000 - 24\,060 = 569\,940 \text{ кал.}$$

Температура воздуха, входящего в смеситель:

$$t = \frac{Q_3}{mc} = \frac{569\,940}{296,6 \cdot 7,06} = 263^\circ,$$

где m — количество воздуха ($62,3 + 234,3 = 296,6 \text{ кг/моль}$);

c — средняя теплоемкость воздуха в пределах от 0° до 300°.

Количество тепла, вносимого воздухом в теплообменник при 100°:

$$Q_4 = 296,6 \cdot 6,97 \cdot 100 = 206\,500 \text{ кал.}$$

Количество тепла, передаваемого в теплообменнике нитрозными газами воздуху:

$$Q_5 = 569\,940 - 206\,500 = 363\,440 \text{ кал.}$$

Количество тепла, уносимое нитрозными газами из теплообменника с учетом 5% потерь:

$$Q_6 = 0,95 \cdot (1\,125\,000 - 363\,440) = 723\,000 \text{ кал.}$$

Температура нитрозных 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 компонентов нитрозного газа при 300°.

Зная количество воздуха, нитрозных газов и их температуры, рассчитывают поверхность парового котла и теплообменника.

Газ, поступающий в холодильник-конденсатор, имеет следующий состав:

	в кг-моль	в % объемн.	в 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

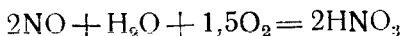
69. Метод расчета поглотительного узла

Составление материального баланса поглотительного узла. На основании практических данных принимаем, что при охлаждении нитрозных газов от 293 до 30° под давлением 8 ата образуется конденсат — 53%-ная азотная кислота. Это по диаграмме на рис. 31 соответствует превращению окислов азота на 42,5% в азотную кислоту. Учитывая неполноту конденсации, принимаем, что в холодильнике 42,2% окислов азота при взаимодействии с конденсатом превращаются в азотную кислоту.

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 уравнению



пойдет воды:

$$\frac{14,22}{2} = 7,11 \text{ моля.}$$

Количество сконденсированной воды (x) при образовании 53%-ной кислоты можно вычислить из уравнения:

$$\frac{14,22 \cdot 63 \cdot 100}{14,22 \cdot 63 + x \cdot 18} = 53,$$

откуда $x = 44,2$ моля.

Всего сконденсируется воды:

$$7,11 + 44,2 = 51,31 \text{ моля.}$$

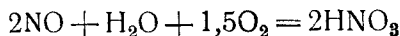
Остается в газе:

$$52,0 - 51,31 = 0,69 \text{ моля.}$$

Образуется 53 %-ной азотной кислоты:

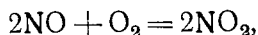
$$14,22 + 44,2 = 53,42 \text{ моля.}$$

Определение количества и состава газа после холодильника.
Количество кислорода, пошедшее на окисление окиси азота и образование азотной кислоты, определяем по суммарному уравнению



$$14,22 \cdot 0,75 = 10,66 \text{ моля.}$$

Количество кислорода, пошедшее на добавочное окисление окиси азота, рассчитываем по реакции



принимая степень окисления окиси азота 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:

$$19,54 \cdot 0,27 = 5,28 \text{ моля.}$$

Остается окиси азота в газе:

$$19,54 - 5,28 = 14,26 \text{ моля.}$$

Газ, выходящий из холодильника-конденсатора, имеет следующий состав:

	в кг-моль	в % объемн.	в кг
NO	14,26	5,46	429
NO ₂	5,28	2,02	243
O ₂	6,02	2,31	193
H ₂ O	0,69	0,26	12,5
N ₂	234,82	89,95	6576
Всего . . .	261,07	100,00	7453,5

Состав конденсата:

HNO_3	. . .	$14,22 \cdot 63 = 897$ кг, или 53%
H_2O	. . .	$41,2 \cdot 18 = 795,5$ кг, или 47%
Всего		1692,5 кг, или 100%

Проверка принятых величин. Соотношение между окисью и двуокисью азота в выходящем газе должно соответствовать равновесию над 53 %-ной азотной кислотой:

$$K_1 = \frac{p_{\text{NO}}}{p_{\text{NO}_2}^3},$$

$$p_{\text{NO}} = 0,0546 \cdot 8 = 0,438 \text{ атм},$$

$$p_{\text{NO}_2} = 0,0202 \cdot 8 = 0,162 \text{ атм},$$

$$K_1 = \frac{0,438}{0,162^3} = 103,$$

что соответствует данным, приведенным на диаграмме рис. 20.

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 данным.

Составление теплового баланса поглотительного узла. Приход тепла с нитрозными газами:

$$Q_1 = 723\,000 \text{ кал.}$$

Приход тепла при конденсации воды:

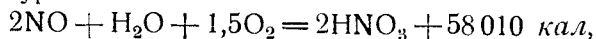
$$Q_2 = (663 - 30) \cdot 51,31 \cdot 18 = 583\,000 \text{ кал},$$

где 663 — теплота конденсации 1 кг пара.

Приход тепла при образовании кислоты вычисляем по уравнению

$$Q_3 = gm.$$

Теплота образования безводной азотной кислоты (g), определяемая по уравнению



равна:

$$Q_3 = \frac{58\,010}{2} 14,22 = 412\,000 \text{ кал.}$$

Приход тепла при разбавлении безводной кислоты до содержания 53% HNO_3 , согласно диаграмме на рис. 27:

$$Q_4 = 5700 \cdot 14,22 = 81\,000 \text{ кал.}$$

Приход тепла при окислении окиси азота по уравнению



составит:

$$Q_5 = \frac{29\,500}{2} \cdot 5,28 = 77\,900 \text{ кал.}$$

Расход тепла с уходящими из конденсатора газами:

$$Q_1 = (14,26 \cdot 6,92 + 5,28 \cdot 9,35 + 6,02 \cdot 7,07 + 0,69 \cdot 7,91 + 234,8 \cdot 6,85) 30$$

$$Q_1 = 54\,100 \text{ кал.}$$

Средние молярные теплоемкости компонентов нитрозного газа принимаем равными (в *кал/моль град*):

NO . . .	6,92	O ₂ . . .	7,07
NO ₂ . . .	9,35	H ₂ O . . .	7,91
N ₂ . . .	6,85		

Расход тепла с кислотой:

$$Q_2 = 1692,5 \cdot 0,65 \cdot 30 = 33\,000 \text{ кал,}$$

где 0,65 — теплоемкость 53%-ной кислоты.

Из прихода и расхода тепла определяем тепло, уносимое охлаждающей водой

$$Q_3 = 723\,000 + 583\,000 + 412\,000 + 81\,000 + 77\,900 -$$

$$- 54\,100 - 33\,000 = 1\,789\,800 \text{ кал.}$$

Исходя из количества тепла, передаваемого воде, определяют поверхность 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 от температуры конденсации до 30°. Для проверки расчета необходимо по свободному объему холодильника и по количеству газа определить время пребывания газа в холодильнике и проверить возможность достижения за это время необходимой степени окисления окиси азота:

$$\left(\frac{1,5 \cdot 14,22 + 5,28}{33,76} = 0,78 \right).$$

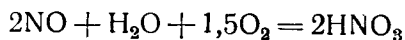
Составление материального баланса поглотительной колонны. Нитрозные газы после холодильника и сепаратора поступают под 1-ю тарелку, а конденсат — на 4—7-ую тарелку поглотительной колонны. Общее количество получаемой HNO₃ при степени поглощения 98% составит:

$$38,76 \cdot 0,98 = 38,10 \text{ моля, или } 2083 \text{ кг/час.}$$

Потери составят:

$$33,76 - 33,1 = 0,66.$$

Количество кислорода, необходимого для получения азотной кислоты, определяется по уравнению



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, вводимого с этим кислородом:

$$\frac{5,48 \cdot 0,79}{0,21} = 20,6 \text{ моля.}$$

Если содержание избыточного кислорода на выхлопе 2,5%, то вместе с ним выводится азот в количестве

$$\frac{2,5 \cdot 0,79}{0,21} = 9,41 \text{ \%}.$$

Количество паров воды в выхлопных газах при 30° будет равно:

$$\frac{31,5 \cdot 100}{760 \cdot 8} = 0,52 \text{ \%},$$

где 31,5 — давление паров воды.

Общее количество выхлопных газов:

$$x = 0,66 + 0,025 \cdot x + 0,0052 \cdot x + 234,82 + 20,6 + 0,0941 \cdot x,$$

откуда $x = 292,3$ моля.

Количество избыточного кислорода:

$$292,3 \cdot 0,025 = 7,31 \text{ моля.}$$

Количество избыточного азота:

$$292,3 \cdot 0,0941 = 27,50 \text{ моля.}$$

Общее количество воздуха, вводимого в колонну:

O ₂ . . .	5,48 + 7,31	= 12,79	моля
N ₂ . . .	20,60 + 27,50	= 48,10	"
Воздуха		<u>60,89</u>	моля

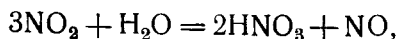
Количество паров воды в выхлопных газах:

$$293,3 \cdot 0,0052 = 1,52 \text{ моля.}$$

Выхлопные газы имеют следующий состав:

	в кг-моль	в % объемн.
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 . . .	292,31	100,00

Количество воды, необходимой для образования 100%-ной кислоты по уравнению



равно:

$$33,1 \cdot 0,5 = 16,55 \text{ моля.}$$

Количество воды, необходимой для образования 56%-ной кислоты:

$$\frac{33,1 \cdot 63 \cdot (100 - 56)}{18 \cdot 56} = 91 \text{ моль.}$$

С учетом влажности газа и реакционной воды необходимо ввести в колонну воды:

$$16,55 + 91 - 1,52 = 52,2 = 57,67 \text{ моля.}$$

Расчет процесса поглощения по тарелкам. Пусть диаметр колонны равен 1,7 м, высота свободного пространства между тарелками 0,25 м. Свободный объем между тарелками в этом случае составляет:

$$\frac{3,14 \cdot 1,7^2 \cdot 0,25}{4} = 0,57 \text{ м}^3.$$

Количество газа, поступающего в первую царгу вместе с добавочным воздухом:

NO	14,26	моля, или	4,43%
NO ₂	5,28	"	1,64%
O ₂	6,02 + 12,78 = 18,8	"	5,83%
H ₂ O	0,69	"	0,21%
N ₂	234,82 + 48,00 = 282,82	"	87,89%
Всего . . .	321,85	моля, или	100%

Объемная скорость газа при 30° и $7,5 \text{ ата}$ (учитывая снижение на $0,5 \text{ ата}$ в предыдущих аппаратах):

$$\frac{321,82 \cdot 22,4 \cdot (273 + 30)}{3600 \cdot 273 \cdot 7,5} = 0,29 \text{ м}^3/\text{сек.}$$

Время пребывания газа под первой тарелкой:

$$\tau = \frac{0,57}{0,29} = 2 \text{ сек.}$$

(обычно для первой тарелки принимают в 2—3 раза больше).

Степень окисления окиси азота определяют по уравнению (7) (см. § 18)

$$42,8 \cdot 7,5^2 \cdot 2 =$$

$$= \frac{1}{(0,0583 - 0,02215)^2} \left[\frac{(0,0583 - 0,02215) \alpha}{(1 - \alpha) \cdot 0,02215} + 2,3 \lg \frac{1 - \alpha}{1 - \frac{0,02215}{0,0583} \alpha} \right],$$

откуда $\alpha = 0,82$.

После окисления окиси азота состав газа будет следующим:

$$\begin{array}{lll} \text{NO} & \dots & (1 - 0,82) \cdot 14,26 = 2,56 \text{ моля} \\ \text{NO}_2 & \dots & 0,82 \cdot 14,26 + 5,28 = 16,98 \text{ „} \\ \text{O}_2 & \dots & 18,8 - 0,5 \cdot 0,82 \cdot 14,26 = 12,95 \text{ „} \end{array}$$

Количество газа, поступающего на первую тарелку, определяется из следующих данных:

Компоненты	NO	NO ₂ + 2N ₂ O ₄	O ₂	H ₂ O	N ₂	Всего
Количество молей	2,56	16,98	12,95	0,69	288,82	322,0
Парциальные давления в ата	0,059	0,418	—	—	—	7,5

Находим парциальное давление двуокиси азота p_{NO_2} в момент установления равновесия при соприкосновении газа с жидкостью на первой тарелке:

$$3K_1 p_{\text{NO}_2}^3 + 2 \cdot \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}^2}{K} + p_{\text{NO}_2} = 3a + b + 2c.$$

По диаграмме на рис. 20 находим значение K_1 для 30° и 56% HNO₃; $K_1 = 50$. Значение K находим по формуле:

$$K = -\frac{2866}{303} + \lg 303 + 6,251,$$

или

$$K = 0,192.$$

Тогда

$$3 \cdot 50 \cdot p_{\text{NO}_2}^3 + 2 \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{0,192} + p_{\text{NO}_2} = 3 \cdot 0,059 + 0,418,$$

откуда

$$p_{\text{NO}_2} = 0,126 \text{ ата.}$$

Парциальное давление окислов азота при равновесии:

$$\begin{aligned} p_{\text{к}} &= K_1 p_{\text{NO}_2}^3 + \frac{2p_{\text{NO}_2}^2}{K} + p_{\text{NO}_2} = \\ &= 50 \cdot 0,126^3 + \frac{2 \cdot 0,126^2}{0,192} + 0,126 = 0,391 \text{ ата.} \end{aligned}$$

Начальное парциальное давление окислов азота:

$$p_{\text{н}} = a + b + 2c = 0,059 + 0,418 = 0,467 \text{ ата.}$$

Уменьшение парциального давления окислов азота вследствие превращения окислов азота в азотную кислоту составит:

$$R_{\text{теор.}} = p_{\text{н}} - p_{\text{к}} = 0,467 - 0,391 = 0,076 \text{ ата.}$$

Практическое уменьшение парциального давления окислов азота с учетом того, что равновесие не достигается, составит:

$$R_{\text{факт.}} = R_{\text{теор.}} \cdot c = 0,076 \cdot 0,24 = 0,0182 \text{ ата,}$$

где c для 56%-ной кислоты и производительности 50 т, согласно диаграмме на рис. 22, составляет 0,24.

Количество окислов азота, превращенных в кислоту, может быть вычислено по формуле:

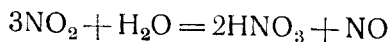
$$f = \frac{R}{b + 2c} Q,$$

где Q — количество окислов азота в поступающем газе в молях.

Превратилось в кислоту:

$$f = \frac{0,0182}{0,467} 19,54 = 0,76 \text{ моля.}$$

На образование кислоты по уравнению



пошло двуокиси азота:

$$1,5f = 1,5 \cdot 0,76 = 1,14 \text{ моля.}$$

Регенерировалось при этом окиси азота:

$$0,5f = 0,5 \cdot 0,76 = 0,38 \text{ моля.}$$

В газе после первой тарелки содержится окиси азота:

$$2,56 + 0,38 = 2,94 \text{ моля.}$$

Содержание окиси азота в газе:

$$\frac{2,94}{316 - 0,76} = 0,00915 \text{ долей моля.}$$

Содержание кислорода в газе:

$$\frac{12,95}{316 - 0,76} = 0,0403 \text{ долей моля.}$$

Степень окисления окиси азота под второй тарелкой по уравнению (7) (см. § 18):

$$42,8 \cdot 7,5^2 \cdot 2 =$$

$$= \frac{1}{(0,0403 - 0,00457)^2} \left[\frac{(0,0403 - 0,00457)^\alpha}{(1 - \alpha) \cdot 0,00457} + 2,3 \lg \frac{1 - \alpha}{1 - \frac{0,00457}{0,0408} \alpha} \right],$$

откуда $\alpha = 0,46$.

После окисления окиси азота состав газа будет следующий:

$$\begin{array}{ll} \text{NO} & \dots \quad 2,94 \cdot (1 - 0,46) = 1,59 \text{ моля} \\ \text{NO}_2 & \dots \quad 2,94 \cdot 0,46 + 16,98 - 1,14 = 17,19 \text{ } \\ \text{O}_2 & \dots \quad 12,95 - 0,5 \cdot 0,46 \cdot 2,94 = 12,28 \text{ } \end{array}$$

Количество газа, поступающего на вторую тарелку, составит:

Компоненты	NO	NO ₂ + 2N ₂ O ₄	O ₂	H ₂ O	N ₂	Всего
Количество молей	1,59	17,19	12,28	0,69	282,82	314,57
Парциальные давления в <i>ата</i>	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 кислоты на второй тарелке:

$$\frac{32,34 \cdot 63 \cdot 100}{32,34 \cdot 63 + 91,38 \cdot 18} = 55,3\% \text{ HNO}_3.$$

Определяем парциальное давление двуокиси азота p_{NO_2} в момент установления равновесия на второй 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. 20 для 55,3%-ной кислоты при 30° $K_1 = 56$;

$$K = 0,192.$$

Отсюда

$$3 \cdot 56 \cdot p_{\text{NO}_2}^3 + \frac{2p_{\text{NO}_2}^2}{0,192} + p_{\text{NO}_2} = 3 \cdot 0,0372 + 0,402;$$

$$p_{\text{NO}_2} = 0,116.$$

Парциальное давление окислов азота при равновесии:

$$p_k = K_1 p_{\text{NO}_2}^3 + \frac{2p_{\text{NO}_2}^2}{K} + p_{\text{NO}_2} =$$

$$= 56 \cdot 0,116^3 + \frac{2 \cdot 0,116^2}{0,192} + 0,116 = 0,343 \text{ ата.}$$

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 двуокиси азота в азотную кислоту:

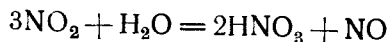
$$R_{\text{теор.}} = p_n - p_k = 0,4392 - 0,343 = 0,0962 \text{ ата.}$$

$$R_{\text{практ.}} = R_{mc} = 0,0962 \cdot 0,239 = 0,0233 \text{ ата.}$$

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 уравнению



пошло двуокиси азота:

$$1,5f = 1,5 \cdot 0,996 = 1,493 \text{ моля.}$$

Регенерировалось при этом окиси азота:

$$0,5f = 0,5 \cdot 0,996 = 0,498 \text{ моля.}$$

В газе после второй тарелки содержится окиси азота:

$$1,59 + 0,498 = 2,088.$$

Содержание окиси азота в газе перед третьей тарелкой:

$$\frac{2,088}{314,57 - 0,996} = 0,00655 \text{ долей моля.}$$

Содержание кислорода в газе перед третьей тарелкой:

$$\frac{12,28}{314,57 - 0,996} = 0,0385 \text{ долей моля.}$$

Степень окисления окиси азота по уравнению (7) (см. § 18) под третьей тарелкой:

$$42,8 \cdot 7,5^2 \cdot 2 =$$

$$= \frac{1}{(0,0385 - 0,003275)^2} \left[\frac{(0,0385 - 0,003275) \alpha}{(1 - \alpha) \cdot 0,003275} + 2,3 \lg \frac{1 - \alpha}{1 - \frac{0,003275}{0,0385} \alpha} \right],$$

откуда $\alpha = 0,37$.

Состав газа после окисления:

$$\begin{array}{ll} \text{NO} & \dots \quad 2,088 (1 - 0,37) = 1,315 \text{ моля} \\ \text{NO}_2 & \dots \quad 2,088 \cdot 0,37 + 17,19 = 16,47 \text{ } \\ \text{O}_2 & \dots \quad 12,28 - 0,5 \cdot 0,37 \cdot 2,088 = 11,894 \text{ } \end{array}$$

Количество газа, поступающего на третью тарелку, составит:

Компоненты	NO	NO ₂ + 2N ₂ O ₄	O ₂	H ₂ O	N ₂	Всего
Количество молей	1,315	16,47	11,894	0,69	282,82	313,189
Парциальное давление в <i>атм</i>	0,0309	0,387	—	—	—	7,5

Количество кислоты, которое должно образоваться на верхних тарелках:

$$33,1 - 0,75 - 0,996 = 31,344 \text{ моля.}$$

Количество воды, необходимое для образования кислоты на второй тарелке:

$$0,5 \cdot 0,996 = 0,498 \text{ моля.}$$

Количество воды, стекающей с кислотой со второй тарелки:
 $91 + 0,38 + 0,492 = 91,872$ моля.

Концентрация кислоты, стекающей с третьей тарелки:

$$\frac{31,344 \cdot 63 \cdot 100}{31,344 \cdot 63 + 91,872 \cdot 18} = 54,5\% \text{ HNO}_3.$$

Определяем парциальное давление двуокиси азота p_{NO_2} в момент установления равновесия на третьей тарелке по уравнению

$$3K_1 \cdot p_{\text{NO}_2}^3 + \frac{2p_{\text{NO}_2}^2}{K} + p_{\text{NO}_2} = 3a + b + 2c.$$

Согласно диаграмме на рис. 20 для 54,5%-ной кислоты при 30° $K_1 = 70$; $K = 0,192$.

$$3 \cdot 70 \cdot p_{\text{NO}_2}^3 + \frac{2 \cdot p_{\text{NO}_2}^2}{0,192} + p_{\text{NO}_2} = 3 \cdot 0,0309 + 0,387;$$

$$p_{\text{NO}_2} = 0,107.$$

Парциальное давление окислов азота при равновесии составит:

$$p_k = K_1 \cdot p_{\text{NO}_2}^3 + \frac{2p_{\text{NO}_2}^2}{K} + p_{\text{NO}_2} =$$

$$= 70 \cdot 0,107^3 + \frac{2 \cdot 0,107^2}{0,192} + 0,107 = 0,312 \text{ ата.}$$

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 двуокиси азота в азотную кислоту:

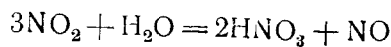
$$R_{\text{теор.}} = p_n - p_k = 0,418 - 0,312 = 0,106 \text{ ата.}$$

$$R_{\text{практ.}} = R_{\text{теор.}} \cdot c = 0,106 \cdot 0,237 = 0,0251 \text{ ата.}$$

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 уравнению



пошло двуокиси азота:

$$1,5f = 1,5 \cdot 1,06 = 1,59 \text{ моля.}$$

Регенерировалось при этом окиси азота:

$$0,5f = 0,5 \cdot 1,06 = 0,53 \text{ моля.}$$

В газе после третьей тарелки содержится окиси азота:

$$1,315 + 0,53 = 1,845 \text{ моля.}$$

Содержание окиси азота в газе перед четвертой тарелкой:

$$\frac{1,845}{313,189 - 1,06} = 0,0057 \text{ долей моля.}$$

Содержание кислорода в газе перед четвертой тарелкой:

$$\frac{11,894}{313,189 - 1,06} = 0,0374 \text{ долей моля.}$$

Найдем степень окисления окиси азота под четвертой тарелкой:

$$42,8 \cdot 7,5^2 \cdot 2 =$$

$$= \frac{1}{(0,0374 - 0,00285)^2} \left[\frac{(0,0374 - 0,00285) \alpha}{(1 - \alpha) \cdot 0,00285} + 2,31 \lg \frac{1 - \alpha}{1 - \frac{0,00285}{0,0374} \alpha} \right],$$

откуда $\alpha = 0,34$.

Состав газа после окисления:

$$\begin{array}{ll} \text{NO} \dots\dots\dots & 1,845(1 - 0,34) = 1,218 \text{ моля} \\ \text{NO}_2 \dots\dots\dots & 1,845 \cdot 0,34 + 16,47 - 1,59 = 15,507 \text{ " } \\ \text{O}_2 \dots\dots\dots & 11,894 - 0,5 \cdot 0,34 \cdot 1,845 = 11,53 \text{ " } \end{array}$$

Количество газа, поступающего на четвертую тарелку, составит:

Компоненты	NO	NO ₂ + 2N ₂ O ₄	O ₂	H ₂ O	N ₂	Всего
Количество молей	1,218	15,507	11,58	0,69	282,82	311,815
Парциальное давление в 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:

$$91 + 0,38 + 0,492 + 0,53 = 92,402 \text{ моля.}$$

Содержание HNO_3 в кислоте, стекающей с четвертой тарелки:

$$\frac{30,284 \cdot 63 \cdot 100}{30,284 \cdot 63 + 92,402 \cdot 18} = 53,4\%.$$

На эту тарелку подаем конденсат из холодильника, с которым вводим 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:

$$30,284 - 14,22 = 16,064 \text{ моля}$$

и соответственно воды:

$$92,402 - 44,2 = 48,202 \text{ моля.}$$

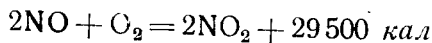
Таким же образом на каждой тарелке рассчитывается по времени пребывания газа в свободном объеме степень окисления окиси азота, а по равновесию окиси и двуокиси азота — степень превращения последней в азотную кислоту. Необходимо также учитывать падение давления в системе и уменьшение объема газов вследствие поглощения окислов азота.

При потерях окиси азота с выхлопными газами в 0,23 % и при применении аммиачно-воздушной смеси, в которой с учетом добавочного воздуха содержится 9,5 % аммиака, стандартная колонна обеспечит выбранную производительность. Это можно проверить по уравнению

$$\lg Q = 0,832 \cdot \sqrt[4]{C_{\text{NH}_3}} - \frac{0,0165}{C_{\text{NO}}} = 0,832 \cdot \sqrt[4]{9,5} - \frac{0,0165}{0,23},$$

откуда $Q = 49 \text{ т } \text{HNO}_3$ в сутки.

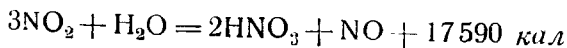
Составление теплового баланса поглотительной колонны. Приход тепла на первой тарелке за счет образования двуокиси азота по уравнению



составит:

$$Q_1 = \frac{29500}{2} 11,7 = 172600 \text{ кал.}$$

Приход тепла за счет образования безводной азотной кислоты рассчитывается по реакции



и составляет:

$$Q_2 = \frac{17\,590}{3} 1,14 = 6670 \text{ кал.}$$

Приход тепла за счет разбавления кислоты до 56%, согласно диаграмме на рис. 27:

$$Q_3 = 5700 \cdot 0,76 = 4330 \text{ кал.}$$

Всего выделяется тепла на первой тарелке:

$$Q = 172\,600 + 6670 + 4330 = 183\,600 \text{ кал.}$$

Таким же путем, зная, сколько окислилось окиси азота и получилось азотной кислоты, рассчитывается количество тепла, которое выделяется на каждой тарелке. При этом необходимо учитывать изменение теплоты разбавления кислоты в связи с уменьшением концентрации ее.

Приход тепла на второй тарелке:

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = \frac{29\,500}{2} 1,35 + \frac{17\,590}{3} 1,493 + 5850 \cdot 0,996$$

$$Q = 34\,470 \text{ кал.}$$

Приход тепла на третьей тарелке составит:

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = \frac{29\,500}{2} 0,78 + \frac{17\,590}{3} 1,59 + 6000 \cdot 1,06$$

$$Q = 27\,180 \text{ кал.}$$

Поверхность охлаждающих кислоту змеевиков на тарелках рассчитывается соответственно выделившемуся теплу. В противном случае в приходе и расходе тепла необходимо учитывать изменение температуры газа и жидкости.

По количеству выделившегося тепла рассчитывается и расход воды.

70. Метод расчета щелочных башен

Нитрозный газ, поступающий из кислотных башен в щелочные в течение 1 часа, имеет следующий состав:

	кг-моль	% объемн.
NO	1,81	0,60
NO ₂	0,46	0,15
O ₂	8,48	2,80
H ₂ O	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

оксида азота происходит в окислительной башне. Считая, что поглощение окислов азота происходит в виде трехоксида азота, необходимо предварительно окислить окись азота на:

$$\frac{(0,6 + 0,15) \cdot 0,7 \cdot 0,5 - 0,15}{0,6} 100 = 18,7\%$$

Время пребывания газа в окислительной башне при 25°, по уравнению (7) (см. п. 18):

$$\tau = \frac{1}{50(0,028 - 0,003)^2} \left[\frac{0,187(0,028 - 0,003)}{(1 - 0,187) \cdot 0,003} + 2,3 \lg \frac{1 - 0,187}{1 - \frac{0,003}{0,028} 0,187} \right],$$

где $2a = 0,006$; $b = 0,028$; $K = 50$; $\alpha = 0,187$.

Отсюда $\tau = 55$ сек.

Состав газа после окисления будет следующий:

NO	. . . 1,81 (1 - 0,187)	=	1,47 кг-моль, или	0,485% обьёмн.
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 кг-моль, или	100% обьёмн.	

Беря в качестве насадки кольца размером $25 \times 25 \times 3$ мм, найдем по табл. 36 поверхность 1 м³ насадки, равную 180,5 м²/м³. Коэффициент скорости поглощения трехоксида азота по табл. 42 при 25° и концентрации газа 0,53% составит 0,00023.

Время поглощения окислов азота в виде трехоксида азота подсчитываем по уравнению

$$\lg(1 - y) = -kq\tau.$$

Время поглощения:

$$\tau = -\frac{2,3 \cdot \lg(1 - 0,7)}{0,00023 \cdot 180,5} = 28 \text{ сек.}$$

Поглотится окислов азота:

NO ₂	 0,8 моля
NO	 0,8 "

Всего 1,6 моля

Количество углекислого натрия, необходимого для поглощения окислов азота, согласно реакции



составит:

$$106 \cdot 1,6 = 169,6 \text{ кг.}$$

Углекислоты по реакции выделится:

$$\frac{1,6}{2} = 0,8 \text{ моля.}$$

Состав газа после щелочного поглощения (если пренебречь изменением давления пара над раствором):

NO	. . . 1,47 — 0,8 = 0,67	кг-моль,	или	0,22%	объемн.
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	кг-моль, или	100%	объемн.	

Средняя объемная скорость газа, проходящего 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, считая отношение высоты башни к диаметру ее равным 5:

$$\frac{\pi \cdot D^2 \cdot H}{4} = \frac{3,14 \cdot D^3 \cdot 5}{4} = 113,3,$$

откуда $D = 3,08 \text{ м}$ и $H = 5 \cdot 3,08 = 15,4 \text{ м}$.

Средняя объемная скорость газа, проходящего 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 части насадки:

$$V = v_{\text{газ}} \tau = 2,05 \cdot 28 = 57,4 \text{ м}^3.$$

Объем насадки в башне:

$$\frac{57,4}{0,755} = 75,8 \text{ м}^3,$$

где 0,755 — свободный объем колец, приходящийся на 1 м³ насадки.

Общий объем щелочной башни (считая, что объем насадки составит 80% общего объема):

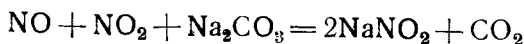
$$\frac{75,8}{0,8} = 94,8 \text{ м}^3.$$

Найдем диаметр и высоту башни при отношении $\frac{H}{D} = 5$:

$$\frac{\pi \cdot D^2 \cdot H}{4} = \frac{3,14 \cdot D^3 \cdot 5}{4} = 94,8,$$

откуда $D = 2,9$ м и $H = 14,5$ м.

Количество произведенного азотистокислого натрия по реакции



составит:

$$2 \cdot 69 \cdot 1,6 = 221 \text{ кг.}$$

Количество тепла, выделившегося в окислительной башне, по реакции



составит:

$$29\,500 \frac{1,81 \cdot 0,187}{2} = 4990 \text{ кал/час.}$$

Повышение температуры нитрозного газа при этом:

$$\Delta t = \frac{4990}{302,79 \cdot 6,89} = 2,2^\circ,$$

где 6,89 — средняя молярная теплоемкость газа в кал/г град.

Количество тепла, выделившегося в щелочной башне:

$$43\,020 \cdot 1,6 = 68\,830 \text{ кал.}$$

Находим количество раствора, орошающего башню при плотности орошения 10 м^3 в 1 час на 1 м^2 сечения башни:

$$10 \frac{3,14 \cdot 2,9^2}{4} = 21 \text{ м}^3.$$

Повышение температуры раствора в щелочной башне:

$$\Delta t = \frac{68\,830}{21 \cdot 1,20 \cdot 800} = 3,3^\circ,$$

где 1,20 — плотность;

800 — теплоемкость 1 кг раствора.

При отсутствии окислительной башни расчет ведется самое меньшее на 2 щелочные башни. В этом случае, задаваясь объемом башни, по уравнению (7) (см. п. 18) определяют степень окисления окиси азота и по поверхности насадки вычисляют степень поглощения трехокси азота согласно уравнению

$$\ln(1 - y) = -k\tau.$$

Исходя из количества поглощенного газа, определяют состав щелоков, вытекающих из первой и второй башен.

71. Метод расчета концентрационной колонны для азотной кислоты

Составление материального и теплового балансов колонны.
Расчет проводим на 1 т готовой HNO_3 .

Принимаем следующие исходные условия:

Выход азотной кислоты, %	95
Концентрация разбавленной азотной кислоты, %	48
Концентрация концентрированной азотной кислоты, %	98
Концентрация купоросного масла, %	92
Концентрация отработанной серной кислоты, %	68
Температура исходных кислот, °C	20
" концентрированной азотной кислоты после кон-	
денсатора, °C	40
" отработанной серной кислоты, °C	165
" паров азотной кислоты на выходе из колонны, °C	130
Давление пара, поступающего в колонну, атм	1,5
Температура пара, °C	250

Расход азотной кислоты в натуре:

$$\frac{1000}{0,48 \cdot 0,95} = 2193 \text{ кг},$$

в том числе

$$\begin{aligned} \text{HNO}_3 & \dots \dots \dots 2193 \cdot 0,48 = 1050 \text{ кг} \\ \text{H}_2\text{O} & \dots \dots \dots 2193 \cdot 0,52 = 1145 \end{aligned}$$

Если количество купоросного масла, поступающего в колонну, обозначить через x , то расход H_2SO_4 составит $0,92x$, а расход H_2O соответственно $0,08x$.

Выходит из концентрационной колонны:
с парами азотной кислоты

$$\begin{aligned} \text{HNO}_3 & \dots \dots \dots 1050 \text{ кг} \\ \text{H}_2\text{O} & \dots \dots 1050 \cdot \frac{2}{98} = 21,4 \\ \hline \text{Всего} & \dots \dots 1071,4 \text{ кг} \end{aligned}$$

с отработанной серной кислотой

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{SO}_4 & \dots \dots \dots 0,92x \text{ кг} \\ \text{H}_2\text{O} & \dots \dots 0,92 \cdot \frac{32}{68} = 0,434x \\ \hline \text{Всего} & \dots \dots 1,354x \text{ кг} \end{aligned}$$

Если количество воды в кг, введенное с паром, обозначить через y , то уравнение баланса воды можно написать в виде:

$$0,08x + 1145 + y = 21,4 + 0,434x,$$

или

$$0,354x = 1123,6 + y.$$

Для составления материального баланса необходимо воспользоваться тепловым балансом, так как в уравнение входит расход пара y (в килограммах), который определяется из теплового баланса.

Приход тепла складывается из следующих статей:

1. Теплота разбавления серной кислоты с 92 до 68%, определяемая по формуле

$$Q = \frac{17\,860 \cdot n}{n + 1,798},$$

где n — отношения числа молей H_2O к числу молей H_2SO_4 .

Определим n для 92%-ной и 68%-ной кислоты. В 92%-ной кислоте содержится:

$$H_2SO_4 \dots \frac{x \cdot 0,92}{98} = 0,0094 x \text{ моля,}$$

$$H_2O \dots \frac{x \cdot 0,08}{18} = 0,0044 x \text{ моля.}$$

Отсюда:

$$n = \frac{0,0044x}{0,0094x} = 0,47.$$

В 1,354 x кг отработанной 68%-ной кислоты содержится:

$$H_2SO_4 \dots \frac{1,354x \cdot 0,68}{98} = 0,0094 x \text{ моля,}$$

$$H_2O \dots \frac{1,354x \cdot 0,32}{18} = 0,024 x \text{ моля.}$$

Отсюда:

$$n = \frac{0,024x}{0,0094x} = 2,6.$$

Теплота разбавления 100%-ной серной кислоты до 68%-ной:

$$Q_1 = \frac{17\,860 \cdot 2,6}{2,6 + 1,798} = 10\,554 \text{ кал/моль}$$

и до 92%-ной:

$$Q_2 = \frac{17\,860 \cdot 0,47}{0,47 + 1,798} = 3700 \text{ кал/моль.}$$

Следовательно, теплота разбавления серной кислоты с 92 до 68%:

$$Q = Q_1 - Q_2 = 10\,554 - 3700 = 6854 \text{ кал/моль.}$$

На 1 т HNO_3 по этой статье приход тепла:

$$q_1 = 0,0094x \cdot 6854 \text{ кал} = 64,4x \text{ кал.}$$

2. Физическое тепло, приносимое с азотной и серной кислотами:

с азотной кислотой

$$q_2 = 2193 \cdot 0,66 \cdot 20 = 28\,947 \text{ кал},$$

где 0,66 — теплоемкость 48 %-ной азотной кислоты;
с купоросным маслом

$$q_3 = x \cdot 0,38 \cdot 20 = 7,6x \text{ кал},$$

где 0,38 — теплоемкость 92 %-ной серной кислоты.

3. Тепло, приносимое с паром давлением 1,5 *ата* и температурой 250°.

Теплосодержание перегретого пара складывается из теплосодержания насыщенного пара при 1,5 *ата*, равного 643,8 *кал/кг*, и теплоты перегрева от 109,3 (что соответствует 1,5 *ата*) до 250°, определяемой из уравнения

$$0,475 (250 - 109,3) = 66,8 \text{ кал/кг},$$

где 0,475 — теплоемкость 1 *кг* пара.

Всего приходит тепла с 1 *кг* пара

$$643,8 + 66,8 = 710,6 \text{ кал},$$

или на 1 *т* HNO_3

$$q_4 = 710,6y \text{ кал}.$$

4. При работе колонны под вакуумом имеют место подсосы воздуха из помещения. По практическим данным, величина подсоса воздуха составляет 30—35 *м³* на 1 *т* HNO_3 .

Приход тепла с подсосанным воздухом:

$$q_5 = 0,225 \cdot 20 \cdot 40 = 180 \text{ кал},$$

где 0,225 — теплоемкость воздуха в *кал/г град*;

40 — весовое количество воздуха в *кг*.

5. Тепло, приносимое с концентрированной азотной кислотой, поступающей из конденсатора в продувочные царги:

$$q_6 = 1020,0 \cdot 0,475 \cdot 40 = 19\,500 \text{ кал},$$

где 0,475 — теплоемкость 98 %-ной азотной кислоты.

Всего приход тепла:

$$\begin{aligned} \Sigma q_{\text{приход}} &= 64,4x + 28\,947 + 7,6x + 710,6y + 180 + 19\,500 = \\ &= 72x + 710,6y + 48\,627 \text{ кал}. \end{aligned}$$

Расход тепла складывается из следующих статей:

1. Тепло, расходуемое при укреплении азотной кислоты с 48 до 98 %, определяется из данных: теплота разбавления 100 %-ной азотной кислоты до 48 %-ной равна +6300 *кал/моль*; те-

плота разбавления 100%-ной кислоты до 98%-ной равна + 400 кал/моль.

Следовательно, расход тепла на укрепление 48%-ной кислоты до 98%-ной составит

$$q_1 = \frac{1050}{63} (6300 - 400) = 98\,625 \text{ кал.}$$

2. Физическое тепло, уносимое 48%-ной кислотой при 130°:

$$q_2 = 1071,4 \cdot 0,660 \cdot 130 = 92\,000 \text{ кал.}$$

3. Расход тепла на испарение азотной кислоты:

$$q_3 = 1050 \cdot 115 = 121\,000 \text{ кал,}$$

где 115 — теплота испарения 1 кг 100%-ной азотной кислоты.

4. Расход тепла на испарение воды, содержащейся в количестве 2%:

$$q_4 = 20,0 \cdot 540 = 10\,800 \text{ кал.}$$

5. Физическое тепло, уносимое 68%-ной серной кислотой при 165°:

$$q_5 = 1,354 \cdot x \cdot 0,482 \cdot 165 = 107,8x \text{ кал,}$$

где 0,482 — теплоемкость 1 кг отработанной кислоты.

6. Расход тепла на нагрев подсосанного воздуха до 120°:

$$q_6 = 40 \cdot 0,23 (120 - 20) = 920 \text{ кал.}$$

7. Расход тепла с отходящей из колонны готовой 98%-ной азотной кислотой:

$$q_7 = 1020 \cdot 0,475 \cdot 85 = 41\,250 \text{ кал,}$$

где 0,475 — теплоемкость 98%-ной азотной кислоты в кал/кг;

85° — температура в входе в водяной холодильник.

Полный расход тепла:

$$\Sigma q_{\text{расход}} = 98\,625 + 92\,000 + 121\,000 + 10\,800 + 107,8x + \\ + 920 + 41\,250 = 366\,595 + 107,8x.$$

С учетом потерь тепла примем 366 000 + 107,8 x.

Тогда:

$$\Sigma q = 366\,000 + 107,8x = 72x + 710,6y + 48\,627.$$

Это уравнение решаем совместно с составленным выше уравнением баланса воды:

$$0,354x = 1123,6 + y.$$

Находим:

$$x = 5200 \text{ кг}$$

$$y = 817 \text{ кг}$$

По найденным значениям x и y составляем материальный баланс.

Материальный баланс

Приход		кг
1. С разбавленной азотной кислотой:	HNO_3 . . .	1050,0
	H_2O . . .	1145,0
2. С купоросным маслом:	H_2SO_4 . .	4790,0
	H_2O . . .	410,0
3. С паром:	H_2O . . .	817,0
Всего		8212,0 кг
Расход		кг
1. С 98%-ной азотной кислотой:	HNO_3 . . .	1000,0
	H_2O . . .	20,0
2. С отработанной H_2SO_4 :	H_2SO_4 . . .	4790,0
	H_2O . . .	2352,0
3. Потери и отход разбавленной HNO_3 :	HNO_3 . . .	50,0
Всего		8212,0 кг

Тепловой баланс

Приход		кал
1. За счет разбавления серной кислоты		335 000
2. С разбавленной азотной кислотой		28 947
3. С купоросным маслом		35 900
4. С паром		580 000
5. С подсосанным воздухом		180
6. С концентрированной азотной кислотой из конденсатора		19 500
Всего		999 527 кал
Расход		кал
1. На укрепление разбавленной азотной кислоты		98 625
2. На нагревание разбавленной азотной кислоты до 130°		92 000
3. На испарение азотной кислоты		121 000
4. На испарение воды		10 800
5. На нагрев отработанной серной кислоты		561 000
6. На нагрев подсосанного воздуха		920
7. С отходящей 98%-ной азотной кислотой		41 250
8. Потери тепла		63 932
Всего		999 527 кал

Материальный и тепловой балансы колонны при работе с частичным испарением разбавленной азотной кислоты. Если половину разбавленной азотной кислоты вводить в колонну в виде

паров HNO_3 и H_2O , а другую половину в виде холодной жидкости, то тепловой и материальный балансы несколько изменятся.

Допустим, что $\sim 45\%$ тепла, введенного в колонну с паром в предыдущем расчете, будет затрачено на работу испарителя разбавленной азотной кислоты, т. е. изменяются две статьи прихода тепла.

Тепло, приносимое в колонну с разбавленной азотной кислотой:

$$28\,947:2 = 14\,474 \text{ кал},$$

и тепло, принесенное с испарившейся разбавленной азотной кислотой:

$$580\,000 \cdot 0,45 = 261\,000 \text{ кал}.$$

Тогда приход тепла будет складываться из:

	кал
1. Тепла разбавления H_2SO_4	64,4 x
2. " с холодной разбавленной азотной кислотой	14 474
3. " с купоросным маслом	7,6 x
4. " с острым паром	710,6 y
5. " с кислотой из испарителя	261 000
6. " с подсосанным воздухом	180
7. " с концентрированной азотной кислотой после конденсатора	19 500
$\Sigma q_{\text{приход}} = 72x + 710,6y + 295\,154$	

Расход тепла, так же как и по предыдущему,

$$\Sigma q_{\text{расход}} = 366\,000 + 107,8x.$$

Приравняв приход расходу, получаем:

$$72x + 710,6y + 295\,154 = 366\,000 + 107,8x$$

и, решая это уравнение совместно с уравнением баланса воды

$$0,354x = 1123,6 + y,$$

находим:

$$x = 4040 \text{ кг}$$

$$y = 306 \text{ кг}$$

Материальный баланс

Приход

	кг
1. С разбавленной азотной кислотой: HNO_3	1050
H_2O	1145
2. С купоросным маслом: H_2SO_4	3720
H_2O	320
3. С паром: H_2O	306
Всего . . . 6541 кг	

Расход

	кг
1. С концентрированной азотной кислотой: HNO_3	1000,0
H_2O	20,0
2. С отработанной серной кислотой: H_2SO_4	3720,0
H_2O	1751,0
3. Потери и отход в виде разбавленной азотной кислоты	50,0
Всего	6541,0 кг

Тепловой баланс

Приход	кал
1. За счет разбавления серной кислоты	261 000
2. С разбавленной азотной кислотой	14 474
3. С купоросным маслом	30 700
4. С подогретой азотной кислотой	261 000
5. С острым паром	218 000
6. С подсосанным воздухом	180
7. С концентрированной азотной кислотой из конденсатора	19 500
Всего	804 854 кал

Расход	кал
1. На укрепление разбавленной азотной кислоты	98 625
2. На нагревание до 130° разбавленной азотной кислоты	92 000
3. На испарение воды	10 800
4. На испарение азотной кислоты	121 000
5. С отработанной серной кислотой	435 000
6. На нагрев подсосанного воздуха	920
7. С отходящей концентрированной азотной кислотой	41 250
8. Потери	5 259
Всего	804 854 кал

Теоретические расходные коэффициенты на 1 т концентрированной азотной кислоты. При работе концентрационной колонны без предварительного подогрева разбавленной азотной кислоты:

Разбавленной азотной кислоты (в пересчете на HNO_3), т	1,05
Купоросного масла 92%-ного, т	5,2
Пара, т	0,817

При работе концентрационной колонны с предварительным подогревом части разбавленной азотной кислоты:

Разбавленной азотной кислоты (в пересчете на HNO_3), т	1,05
Купоросного масла 92%-ного, т	4,04
Пара, т	0,306

Из сопоставления расходных коэффициентов видно, что схема работы с подогревом азотной кислоты более экономична, расход купоросного масла снижается с 5,2 до 4,04 т и греющего пара — с 0,817 до 0,306 т.

72. Метод расчета установки для непосредственного получения концентрированной азотной кислоты

Составление материального баланса. Расчеты по процессам окисления аммиака и отделения излишней реакционной воды из нитрозных газов приведены ранее и здесь не разбираются. Данным расчетом охвачены только процессы, отличающиеся по своему назначению от процессов, проходящих в аппаратуре при 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 контактного узла. Для расчета обязательно должно быть известно отношение содержания азота в форме окислов к содержанию водяных паров. Это отношение ($\text{NO} + \text{NO}_2$): H_2O в газах должно обеспечивать получение азотной кислоты с содержанием HNO_3 не ниже 98%, что требуется стандартом.

Исходя из этого условия, можно принять для нитрозного газа, выходящего из первого холодильника, следующий состав:

	кг	м ³	% объемн.
NO	389,0	290,4	9,97
NO ₂	149,0	72,6	2,49
O ₂	156,7	109,7	3,76
H ₂ O	163,0	203,0	6,98
N ₂	2797,0	2237,0	76,80
Всего	3654,7	2913,3	100,0

После первого холодильника газы выходят почти неокисленными и по пути к нитрозным газодувкам разогреваются в трубопроводе вследствие бурного течения реакции окисления NO в NO₂. Поэтому их пропускают через второй холодильник, в котором газы находятся около 3 сек.

Второй холодильник. Подсчитываем степень окисления окиси азота и изменение состава газа для времени 3 сек. и средней температуры 60° по уравнению, которое пригодно для случая недостатка кислорода:

$$k\tau = \frac{23}{(a-b)^2} \left(\lg \frac{1 - \frac{b}{a}x}{1-a} - \frac{a-b}{2,3a} \cdot \frac{a}{\frac{a}{b} - a} \right),$$

где k — константа скорости реакции, равная 29,2;

τ — время в сек.;

$2a$ — концентрация NO в долях единицы;

b — концентрация O₂ в долях единицы;

a — степень использования O₂.

Подставляя в это уравнение указанные выше значения и решая его относительно x , находим $x = 0,172$. Очевидно, что степень окисления NO в NO₂ будет определяться уравнением

$$x = a \frac{b}{a} = 0,172 \frac{0,0376}{0,5 \cdot 0,0997} = 0,13,$$

т. е. степень окисления NO составляет 13%.

Состав газа после окисления будет следующий:

	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	2237	77,32
Всего	3654,7	2894,5	100,00

По практическим данным примем концентрацию азотной кислоты на выходе из холодильника 25% при 40° и определим количество образовавшейся HNO₃, исходя из давления водяных паров над данной кислотой.

Из таблиц имеем: $p_{H_2O} = 44$ мм рт. ст., или 0,0579 атм. Объем сухих газов на выходе из аппарата (без учета изменения объема газа за счет содержания водяных паров) приблизительно равен:

$$2894,5 - 203 = 2691,5 \text{ м}^3.$$

Тогда количество водяных паров, уходящих из холодильника:

$$2691,5 \frac{0,0579}{1 - 0,0579} = 165,4 \text{ м}^3, \text{ или } 133,0 \text{ кг}.$$

Количество конденсирующейся воды:

$$203 - 165,4 = 37,6 \text{ м}^3, \text{ или } 30,0 \text{ кг}.$$

Количество образующейся в холодильнике кислоты x_1 находим по уравнению

$$\frac{100 \cdot x_1}{x_1 + (30,0 - 0,143x_1)} = 25,0,$$

где 0,143 — доля воды, идущая на образование 100%-ной азотной кислоты.

Решая уравнение относительно x_1 , находим $x_1 = 9,55$ кг.

Следовательно, на образование HNO₃ идет:

$$9,55 \cdot 0,143 = 1,36 \text{ кг}$$

на разбавление 100%-ной кислоты до 25%-ной:

$$30,0 - 1,36 = 28,64 \text{ кг}.$$

На образование HNO₃ расходуется:

$$\frac{9,55 \cdot 46 \cdot 3}{2 \cdot 63} = 10,5 \text{ кг, или } 5,10 \text{ м}^3.$$

При этом выделяется NO:

$$\frac{5,17}{3} = 1,70 \text{ м}^3.$$

Состав газа на выходе из второго газового холодильника будет следующий:

	кг	м ³	% объемн.
NO	341,0	254,4	8,94
NO ₂	215,7	105,2	3,69
O ₂	129,8	90,9	3,19
H ₂ O	133,0	165,4	5,80
N ₂	2797,0	2237,6	78,38
Всего	3616,5	2853,5	100,00

Первая окислительная башня. По практическим данным примем для расчета следующие условия работы окислительных башен:

Средняя температура процесса, °C	40
Давление, мм вод. ст.	1300
Концентрация кислоты в 1-й башне, %	~55
Концентрация кислоты во 2-й башне, %	58—59

В окислительные башни подсасывается добавочное количество воздуха с таким расчетом, чтобы в среднем содержание O₂ составляло примерно 5,5% по объему.

С учетом добавочного воздуха состав газов на входе в 1-ю окислительную башню будет следующий:

	кг	м ³	% объемн.
NO	341,0	254,4	6,95
NO ₂	215,7	105,2	2,87
O ₂	372,8	260,9	7,12
H ₂ O	133,0	165,4	4,52
N ₂	3595,0	2877,6	78,54
Всего	4656,5	3663,5	100,00

Из практических данных мы знаем, что объем окислительных башен выбирается из расчета пребывания газов в каждой из них в течение 110—120 сек. Примем для расчета время пребывания 115 сек.

Объем газов, проходящих через окислительную башню (на 1 т HNO_3) в рабочих условиях:

$$3663,5 \frac{273 + 40}{273} \cdot \frac{1}{1,13} \cdot \frac{1}{3600} = 1,03 \text{ м}^3/\text{сек.}$$

Подсчитаем степень окисления NO в 1-й башне. Применяем обычное уравнение:

$$k \cdot P^2 \tau = \frac{1}{(b-a)^2} \left(\frac{a(b-a)}{a(1-a)} + 2,31 \lg \frac{1-a}{1-\frac{a}{b}a} \right).$$

Для этих условий имеем:

Начальная концентрация окиси азота $2a$	0,0695
Начальная концентрация кислорода b	0,0712
Константа скорости реакции k при 40° C	32,8
Давление в башнях P , атм	1,13
Время пребывания газа в башнях, сек.	115

Подставляя данные значения в уравнение, находим степень окисления окиси азота $\alpha = 0,87$.

Тогда состав газа после окисления будет следующий:

	кг	л ^л	% объемн.	атм
NO	44,3	33,1	0,97	0,0105
NO ₂	670,0	326,5	9,19	0,1040
O ₂	214,2	150,25	4,23	0,048
H ₂ O	133,0	165,4	4,66	0,0525
N ₂	3595,0	2877,6	80,99	0,915
Всего	4656,5	3552,85	100,00	1,13

Для расчета материального баланса процесса поглощения воспользуемся уравнением равновесия:

$$3K_1 \cdot p_{\text{NO}_2}^3 + \frac{2}{K} p_{\text{NO}_2}^2 + p_{\text{NO}_2} = 3a + b + 2c$$

и зададимся равновесной концентрацией азотной кислоты в 1-й башне.

Так как степень полимеризации NO₂ в N₂O₄ для данных условий незначительна, то можем подсчитать правую часть уравнения, относящуюся ко входящему газу, без учета полимеризации:

$$\begin{array}{l} 3a \dots\dots\dots 3 \cdot 0,0105 = 0,0315 \text{ атм} \\ b + 2c \dots\dots\dots 0,1040 \text{ .} \end{array}$$

Всего . . 0,1355 атм

Выбираем после ориентировочных подсчетов концентрацию азотной кислоты 54,8%.

Для нахождения значения K_1 для этой кислоты при 40° воспользуемся уравнением Чернобаева*

$$\lg K_1 = 7,781 - 0,1114 \cdot n,$$

где n — содержание HNO₃, в данном случае 54,8%.

Подставив значение n в уравнение, находим:

$$\lg K_1 = 1,673 \quad \text{и} \quad K_1 = 47,1.$$

Значение константы K находим из таблиц: $K = 0,4345$. Подставив найденные значения в уравнение равновесия, получаем:

$$3 \cdot 47,1 p_{\text{NO}_2}^3 + \frac{2}{0,4345} p_{\text{NO}_2}^2 + p_{\text{NO}_2} = 0,1355.$$

Решая его относительно p_{NO_2} , находим:

$$p_{\text{NO}_2} = 0,0682 \text{ атм},$$

тогда

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{K} = \frac{0,0682 \cdot 0,0682}{0,4345} = 0,0107 \text{ атм}.$$

Степень поглощения двуокиси азота β будет равна

$$\beta = \frac{b + 2c - (p_{\text{NO}_2} + 2p_{\text{N}_2\text{O}_4})}{b + 2c} = \frac{0,104 - 0,0896}{0,104} = 0,1385.$$

* ЖХП 12, 27 (1938).

Следовательно, в 1-й башне образуется HNO_3 :

$$326,5 \cdot 0,1385 \frac{63}{22,4} \cdot \frac{2}{3} = 84,7 \text{ кг.}$$

Поглощается двуокиси азота:

$$326,5 \cdot 0,1385 = 45,2 \text{ м}^3.$$

Выделяется окиси азота:

$$45,2 : 3 = 15,06 \text{ м}^3.$$

Объем газа уменьшается на величину:

$$45,2 - 15,06 = 30,14 \text{ м}^3.$$

Объем газов, выходящих из башни (за вычетом воды):

$$3552,85 - 165,4 - 30,14 = 3357,31 \text{ м}^3.$$

Давление паров H_2O и HNO_3 над 54,8%-ной кислотой при 40°:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 21,3 \text{ мм рт. ст.}, \quad p_{\text{HNO}_3} = 1,82 \text{ мм рт. ст.},$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{HNO}_3} = 21,3 + 1,82 = 23,12 \text{ мм рт. ст., или } 0,0304 \text{ ата.}$$

Из 1-й башни с газами уносится паров H_2O и HNO_3 :

$$3357,31 \frac{0,0304}{1,13 - 0,0304} = 92,8 \text{ м}^3.$$

В том числе водяных паров:

$$92,8 \frac{21,3}{23,12} = 85,5 \text{ м}^3, \text{ или } 68,7 \text{ кг}$$

и паров азотной кислоты:

$$92,8 - 85,5 = 7,3 \text{ м}^3, \text{ или } 20,5 \text{ кг.}$$

Количество воды, конденсирующейся в башне:

$$165,4 - 85,5 = 80 \text{ м}^3, \text{ или } 64 \text{ кг.}$$

Расход воды на образование 84,7 кг 100%-ной кислоты:

$$84,7 : 7 = 12,1 \text{ кг.}$$

На разбавление кислоты остается воды:

$$64,3 - 12,1 = 52,2 \text{ кг.}$$

Концентрация циркулирующей в башне кислоты:

$$\frac{84,7 - 20,5}{84,7 - 20,5 + 52,2} 100 = 55,1\%.$$

что хорошо совпадает с заданной величиной 54,8%.

Состав газа на выходе из 1-й башни:

	кг	м³	% объемн.
NO	64,5	48,16	1,4
NO ₂	577,6	281,30	8,14
O ₂	214,2	150,25	4,36
H ₂ O	68,7	85,5	2,46
HNO ₃	20,5	7,3	0,21
N ₂	3595,0	2877,6	83,43
Всего	4540,5	3450,11	100,0

Проверяем парциальные давления H₂O и HNO₃ по составу газа:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2,46 \cdot 1,13 \cdot 760}{100} = 20,8 \text{ мм рт. ст.},$$

$$P_{\text{HNO}_3} = \frac{0,21 \cdot 1,13 \cdot 760}{100} = 1,80 \text{ мм рт. ст.}$$

Найденные величины соответствуют давлениям паров воды и азотной кислоты над кислотой концентрацией 55%.

Вторая окислительная башня. Баланс башни подсчитываем тем же методом, что и для 1-й башни.

Из состава газа имеем:

2i	0,014
b	0,0436
k	32,8 (для 40°)
P	1,13
τ	115

Подставляя эти данные в уравнение равновесия (см. стр. 72), находим степень окисления $\alpha = 0,58$.

Тогда газ после окисления будет иметь следующий состав:

	кг	м³	% объемн.	ата
NO	27,1	20,2	0,588	0,00665
NO ₂	634,6	309,26	8,99	0,1080
O ₂	194,6	136,27	3,96	0,0448
H ₂ O	68,7	85,5	2,45	0,0277
HNO ₃	20,5	7,3	0,22	0,0023
N ₂	3595,0	2877,6	83,79	0,947
Всего	4540,5	3436,13	100,0	1,13

Задаемся концентрацией кислоты во 2-й башне 58,5%. Подсчитываем по уравнению равновесия содержание NO₂ на выходе из башни.

Правая часть уравнения:

$$3a 3 \cdot 0,00665 = 0,01995$$

$$b + 2c 0,1080$$

$$\text{Всего} 0,12795$$

Для кислоты с содержанием 58,5% HNO₃ имеем:

$$K_1 = 17,9, \quad K = 0,4345.$$

Решая уравнение равновесия с подстановкой найденных величин, получаем:

$$p_{\text{NO}_2} = 0,767$$

и степень поглощения $\beta = 0,0398$.

Следовательно, получается азотной кислоты:

$$309,26 \cdot 0,0398 \frac{63}{22,4} \cdot \frac{2}{3} = 23 \text{ кг.}$$

Поглощается двуокиси азота:

$$309,26 \cdot 0,0398 = 12,3 \text{ м}^3.$$

Выделяется окиси азота:

$$12,3 : 3 = 4,1 \text{ м}^3.$$

Объем газа уменьшается на величину:

$$12,3 - 4,1 = 8,2 \text{ м}^3.$$

Объем газов (за вычетом паров H_2O и HNO_3):

$$3435,53 - 85,5 - 7,3 - 8,2 = 3334,53 \text{ м}^3.$$

Давления паров H_2O и HNO_3 над 58,5%-ной кислотой при 40°:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 19,06 \text{ мм рт. ст.}, \quad p_{\text{HNO}_3} = 2,72 \text{ мм рт. ст.},$$

или суммарно:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{HNO}_3} = 19,06 + 2,72 = 21,78 \text{ мм рт. ст.}, \text{ или } 0,02865 \text{ атм.}$$

С газами уносится из 2-й башни паров H_2O и HNO_3 :

$$3334,53 \frac{0,02865}{1,13 - 0,02865} = 86,8 \text{ м}^3.$$

В том числе водяных паров:

$$86,8 \cdot \frac{19,06}{21,78} = 76,1 \text{ м}^3$$

и паров азотной кислоты:

$$86,8 - 76,1 = 10,1 \text{ м}^3, \text{ или } 28,4 \text{ кг.}$$

Количество воды, конденсирующейся в башне:

$$85 - 76,1 = 8,9 \text{ м}^3, \text{ или } 7,15 \text{ кг.}$$

Расход воды на образование 23 кг HNO_3 :

$$23 : 7 = 3,29 \text{ кг.}$$

На разбавление кислоты остается воды:

$$7,15 - 3,29 = 3,86 \text{ кг.}$$

Из баланса 1-й башни имеем: во 2-ю башню поступает

Кислоты 64,5 кг
Воды 52,2 „

Тогда концентрация азотной кислоты во 2-й башне:

$$\frac{64,5 + 23 - 28,4}{64,5 + 23 - 28,4 + 52,2 + 7,15 - 3,29} 100 = 58,6\% \text{ HNO}_3.$$

Задавались концентрацией кислоты 58,5% HNO₃.

Состав газа на выходе из 2-й окислительной башни:

	кг	м ³	% объемн.
NO	32,5	24,3	0,71
NO ₂	609,6	296,96	8,63
O ₂	194,6	136,27	3,98
H ₂ O	61,1	76,10	2,22
HNO ₃	28,4	10,10	0,295
N ₂	3595,0	2877,60	84,11
Всего	4521,2	3421,33	100,0

Степень окисленности газа:

$$\frac{296,96}{296,96 + 24,3} 100 = 92,5\%.$$

Проверяем парциальные давления H₂O и HNO₃ по составу газа:

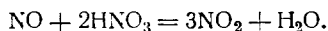
$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2,22 \cdot 1,13 \cdot 760}{100} = 19,05 \text{ мм рт. ст.},$$

$$p_{\text{HNO}_3} = \frac{0,295 \cdot 1,13 \cdot 760}{100} = 2,54 \text{ мм рт. ст.}$$

Полученные значения согласуются с табличными данными.

Доокислитель. В доокислитель входит газ указанного выше состава, содержащий 0,71% NO, или по весу 32,5 кг.

Это оставшееся количество NO окисляется 98%-ной азотной кислотой по реакции



Принимаем для расчета:

Начальная концентрация кислоты, % 98
Концентрация вытекающей из доокислителя кислоты, % . . . 75
Температура газов на выходе из аппарата, °C 25

Найдем расход HNO₃ на окисление 32,5 кг NO:

$$32,5 \frac{63 \cdot 2}{30} = 136,5 \text{ кг.}$$

Расход 98%-ной кислоты:

$$\frac{136,5}{0,98} = 139,3 \text{ кг,}$$

в том числе H₂O:

$$139,3 - 136,5 = 2,8 \text{ кг.}$$

В результате реакции выделится воды:

$$136,5 : 7 = 19,5 \text{ кг.}$$

Количество NO_2 , получаемое в соответствии с реакцией:

$$136,5 \frac{3 \cdot 46}{2 \cdot 63} = 149,5 \text{ кг, или } 72,8 \text{ м}^3.$$

Общее количество NO_2 в газовой фазе:

$$293,96 + 72,8 = 369,76 \text{ м}^3.$$

Подсчитаем степень полимеризации NO_2 в N_2O_4 на выходе из доокислителя по уравнению

$$K = \frac{4aP(1-\alpha)^2}{(1-\alpha x)^2},$$

$$\text{где } 2a = \sim \frac{396,76}{3400} = 0,11;$$

$$K = 0,1580;$$

$$P = 1,125 \text{ атм.}$$

Подставляя указанные значения в уравнение и решая его относительно α , находим:

$$\alpha = 0,463.$$

Тогда:

$$\begin{array}{lcl} \text{NO}_2 & \dots \dots \dots 2a(1-x) & = 0,11 \cdot (1 - 0,463) = 0,0591 \\ \text{N}_2\text{O}_4 & \dots \dots \dots a \cdot x & = 0,5 \cdot 0,11 \cdot 0,463 = 0,0254 \\ & & \hline \text{Всего} & \dots \dots & 0,0845 \end{array}$$

Учитывая степень полимеризации, получаем:

	% объемн.		м ³
NO_2	54	$369,76 \cdot 0,54$	$= 198,56$
N_2O_4	46	$369,76 \cdot 0,46 \cdot 0,5$	$= 85,60$
Всего	100		284,16

Допускаем, что в верхней части доокислителя, где газ покидает кислоту, последняя имеет концентрацию $\sim 80\%$. Парциальные давления H_2O и HNO_3 над ней при 25° равны:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 3,2 \text{ мм рт. ст., или } 0,00421 \text{ атм,}$$

$$p_{\text{HNO}_3} = 10,5 \text{ мм рт. ст., или } 0,0138 \text{ атм}$$

Обозначим количество уносимых газом паров H_2O через x и паров HNO_3 через y .

Объем газовой смеси без учета содержания H_2O и HNO_3 , но с учетом полимеризации NO_2 и N_2O_4 :

$$284,16 + 136,27 + 2877,6 = 3298,03 \text{ м}^3,$$

а полный объем газов: $3298,03 + x + y$.

Зная парциальные давления H_2O и HNO_3 , можем написать два уравнения:

$$p_{H_2O} = 0,00421 = \frac{x}{3298,03 + x + y},$$

$$p_{HNO_3} = 0,0138 = \frac{y}{3298,03 + x + y}.$$

Решая их совместно, находим: $x = 14,15 \text{ м}^3$, или $11,7 \text{ кг}$; $y = 48,2 \text{ м}^3$, или $135,5 \text{ кг}$, т. е. расход 98%-ной HNO_3 на унос с газами:

$$\begin{array}{l} HNO_3 \dots\dots\dots 135,5 - 28,4 = 107,1 \text{ кг} \\ H_2O \dots\dots\dots \dots\dots\dots 2,4 \end{array}$$

28,4 кг HNO_3 поступило с газами в доокислитель.

Найдем количество HNO_3 , уходящей из доокислителя в виде 75%-ного раствора. Общее количество H_2O в доокислителе:

$$61,1 - 11,7 + 2,8 + 19,5 + 2,4 = 74,1 \text{ кг}.$$

Обозначим количество HNO_3 , стекающей из доокислителя, через x ; тогда можем написать уравнение:

$$\frac{x}{x + 74,1 + \frac{x \cdot 2}{98}} = 0,75.$$

Находим $x = 236,7 \text{ кг}$, количество 98%-ной кислоты $241,5 \text{ кг}$ ($4,7 \text{ кг } H_2O$)
Общий расход 98%-ной азотной кислоты в доокислителе:

$$\begin{array}{l} HNO_3 \dots\dots\dots 136,5 + 107,1 + 236,7 = 480,3 \text{ кг} \\ H_2O \dots\dots\dots 2,8 + 2,4 + 4,7 = 9,9 \text{ „} \end{array}$$

Всего . . . 490,2 кг

Практически расход 98%-ной кислоты составляет $\sim 500 \text{ кг}$.

Состав газа на выходе из доокислителя:

	кг	м ³	% объемн.
NO_2 }			
N_2O_4 }			
C_2	194,6	136,27	4,02
H_2O	11,7	14,15	0,30
HNO_3	135,5	48,20	2,47
N_2	3595,0	2877,60	84,84
Всего . . .	4695,9	3398,03	100,00

Газовый рассольный холодильник. Перед промывкой газов концентрированной азотной кислотой их охлаждают до -10° . При этом водяные пары и пары азотной кислоты конденсируются; кроме того, состав газов изменяется за счет процесса полимеризации NO_2 в N_2O_4 . Для упрощения расчета можно принять степень полимеризации при -10° за 100%, что близко к действительности.

По практическим данным, концентрация азотной кислоты, получающейся в холодильнике, равна $\sim 90\%$. Давление паров HNO_3 над ней при -10° :

$$p_{HNO_3} = 1,9 \text{ мм рт. ст.} = 0,00197 \text{ атм.}$$

Объем N_2O_4 при 100%-ной полимеризации:

$$198,56 \cdot 0,5 + 85,6 = 184,88 \text{ м}^3.$$

Объем газов за вычетом паров H_2O и HNO_3 будет:

$$184,88 + 136,27 + 2877,6 = 3198,75 \text{ м}^3.$$

Количество паров HNO_3 , уносимых газами, будет:

$$3198,75 \frac{0,00197}{1 - 0,00197} = 6,41 \text{ м}^3, \text{ или } 17,75 \text{ кг}.$$

В холодильнике выделяется:

HNO_3	135,5 — 17,75 = 117,75 кг
H_2O	11,70 .
Всего	129,45 кг

что соответствует концентрации азотной кислоты 90,6%.

Состав газа на выходе из холодильника:

	кг	м ³	% объемн.
N_2O_4	759,1	184,88	5,78
HNO_3	17,75	6,41	0,20
O_2	194,6	136,27	4,25
N_2	3595,0	2877,60	89,77
Всего	4566,45	3205,16	100,00

Поглотительная башня. Окисленные и охлажденные нитрозные газы поступают на поглощение NO_2 98%-ной азотной кислотой.

Условия работы поглотительной башни следующие.

Температура (расчетная) -10° , число ступеней поглощения 3. Азотная кислота, поступающая на верхнюю ступень, предварительно охлаждена до -10° . Насадка поглотительной башни из колец размером 50×50 (25%) и 25×25 мм (75%). Среднее давление газа 1,1 *ата*.

Концентрация N_2O_4 в азотной кислоте распределяется следующим образом (в %):

Верхняя ступень	5
Средняя ступень	15
Нижняя ступень	25

Объем инертных газов на выходе из поглотительной башни:

$$136,27 + 2877,6 = 3013,87 \text{ м}^3$$

или приведенный к нормальным условиям:

$$3013,87 \frac{273-10}{273} \cdot \frac{1}{1,1} = 2638 \text{ м}^3.$$

Нитрозные газы, проходя последний промывной слой насадки, орошаемый свежей азотной кислотой, отдают ей последние остатки NO_2 . Таким образом, можно допустить, что газы покидают не чистую 98%-ную кислоту, а кислоту, содержащую некоторое количество NO_2 в растворе.

Содержание NO_2 в кислоте последнего промывного слоя может быть в пределах 0,5 — 1,5%. Для расчета допустим наличие 1% NO_2 .

Тогда сумма парциальных давлений паров $\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4 + \text{HNO}_3$ при -10° над этим раствором равна приблизительно (с экстраполяцией на 98°_0 -ную концентрацию и -10°) 7 мм рт. ст.

Без большой погрешности для расчета, при малом содержании NO_2 в растворе, можно считать, что разность парциальных давлений паров приходится на долю газообразных окислов азота.

Следовательно, давление пара NO_2 равно $7 - 6 = 1$ мм рт. ст. Пренебрегая степенью полимеризации NO_2 в N_2O_4 при малой концентрации их и обозначив общий объем газовой смеси на выходе из поглотительной башни через x , можем написать уравнение:

$$2638 + \frac{6}{760}x + \frac{1}{760}x = x.$$

Решая его относительно x , находим $x = 2662,5 \text{ м}^3$.

Тогда в отходящем газе будет содержаться NO_2 :

$$2662,5 \cdot \frac{1}{760} = 3,52 \text{ м}^3,$$

соответственно HNO_3 :

$$2662,5 \cdot \frac{6}{760} = 21,0 \text{ м}^3.$$

Состав газа на выходе из поглотительной башни:

	кг	м ³	% объемн.	атм
NO_2	7,2	3,52	0,116	0,00127
HNO_3	59,1	21,00	0,692	0,00761
O_2	194,6	136,27	4,492	0,0494
N_2	3595,0	2877,60	94,700	1,042
Всего . . .	3855,9	3038,99	100,0	1,10

Количество окислов азота, поглощенных азотной кислотой, в пересчете на NO_2 :

$$759,1 - 7,2 = 751,9 \text{ кг}.$$

При содержании их в кислоте 25% расход 98%-ной кислоты:

$$751,9 \cdot 3 = 2255,7 \text{ кг}.$$

Кроме того, часть кислоты необходимо добавлять для конденсации уноса ее паров с отходящими газами.

Количество добавляемой HNO_3 составляет $59,1 - 17,75 = 41,35$ кг; эквивалентное количество воды 0,84 кг; всего 98%-ной кислоты 42,19 кг.

Общее количество 98%-ной кислоты, подаваемой на поглощение, составляет:

$$2255,7 + 42,19 = 2297,89 \text{ кг}.$$

Найдем время, необходимое для поглощения окислов азота кислотой на насадке.

Для этого воспользуемся уравнением

$$\tau = \frac{\rho}{K} \ln \frac{p_g^0}{p_g^t},$$

где τ — время в сек.;

ρ — отношение свободного объема насадки к поверхности насадки;

p_g^0 — парциальное давление $\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$ в начальном газе до поглощения, равное 0,0578 *атм*;

p_g^t — парциальное давление NO_2 после поглотительной башни, равное 0,00127 *атм*;

K — коэффициент скорости поглощения, зависящий от температуры и концентрации HNO_3 , равный в данном случае 0,169.

Для выбранного нами соотношения колец размером 50×50 и 25×25 мм величина ρ будет равна:

$$\rho = -\frac{3686}{8903} = 0,414 \text{ см.}$$

Подставляя найденные значения в уравнение времени поглощения и заменяя натуральные логарифмы десятичными, получаем:

$$\tau = \frac{0,414}{0,169} 2,31 \lg \frac{0,0578}{0,00127} = 9,5 \text{ сек.}$$

Найденное время пребывания газа в насадке очень хорошо совпадает с практическим временем.

Промывная башня. После кислотного поглощения газы несут с собой пары HNO_3 и частично окислы азота. Во избежание потерь связанного азота газы проходят колонну, состоящую из двух ступеней: в нижней ступени они промываются кислотой, полученной в газовом холодильнике, где улавливается основная часть паров HNO_3 и часть NO_2 , а в верхней ступени — свежей водой, которая идет либо на переработку в смежное производство, либо частично в цикл для компенсации потерь воды, либо нейтрализуется и сбрасывается.

Определим степень поглощения NO_2 и HNO_3 в первой ступени промывной башни при 0° . На промывку поступает из газового холодильника:

HNO_3 9,55 кг

H_2O 28,64 *атм*.

Задаемся концентрацией кислоты в первой ступени 67% HNO_3 . Тогда парциальные давления H_2O и HNO_3 над данной кислотой при 0° будут:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 1,22 \text{ мм рт. ст., или } 0,00160 \text{ атм,}$$

$$p_{\text{HNO}_3} = 0,562 \text{ мм рт. ст., или } 0,000748 \text{ атм.}$$

Воспользуемся уравнением равновесия:

$$3K_1 \cdot p_{\text{NO}_2}^3 + \frac{2}{K} p_{\text{NO}_2}^2 + p_{\text{NO}_2} = 3a + b + 2c.$$

Правая часть уравнения относится ко входящему газу и, как следует из состава поступающего газа, равна 0,00127 *атм*:

$$K_1 = 89,7 \text{ и } K = 0,0178.$$

Подставляя найденные значения в уравнение равновесия, получаем:

$$3 \cdot 89,7 \cdot p_{\text{NO}_2}^3 + \frac{2}{0,0178} p_{\text{NO}_2}^2 + p_{\text{NO}_2} = 0,00127.$$

Решая его относительно p_{NO_2} , находим:

$$p_{\text{NO}_2} = 0,00112 \text{ атм},$$

откуда

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{K} = \frac{0,00112^2}{0,0178} = 0,000071 \text{ атм}.$$

Степень поглощения окислов азота будет равна:

$$\beta = \frac{b + 2c - p_{\text{NO}_2} - 2p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{b + 2c} = \frac{0,00127 - 0,00126}{0,00127} = 0,0079.$$

Степень превращения NO_2 в HNO_3 :

$$\gamma = \frac{2}{3} \beta = \frac{2}{3} 0,0079 = 0,00526.$$

Следовательно, образовалось HNO_3 :

$$7,2 \cdot 0,00526 \frac{63}{46} = 0,052 \text{ кг}.$$

Израсходовано NO_2 :

$$0,052 \frac{46}{63} = 0,038 \text{ кг, или } 0,018 \text{ м}^3.$$

Выделилось NO :

$$0,018 : 3 = 0,006 \text{ м}^3.$$

Количество сухого газа на выходе из нижней ступени промывной башни складывается из следующих частей:

NO	0,006 м ³
NO ₂	3,500 "
O ₂	136,270 "
N ₂	2877,60 "
Всего	3017,37 м ³

Обозначим общий объем газов на выходе из первой ступени промывки через x ; тогда с учетом парциальных давлений паров H_2O и HNO_3 можем написать уравнение:

$$3017,37 + 0,0016 x + 0,000748 x = x.$$

Решая его относительно x , находим $x = 3024,5 \text{ м}^3$.

Отсюда находим количество HNO_3 и H_2O , уходящих с газами:

$$\begin{aligned} \text{HNO}_3 & \dots\dots\dots 3024,5 \cdot 0,000748 = 2,26 \text{ м}^3, \text{ или } 6,35 \text{ кг} \\ \text{H}_2\text{O} & \dots\dots\dots 3024,5 \cdot 0,0016 = 4,84 \text{ " " } 3,90 \text{ "} \end{aligned}$$

Состав газа на выходе из нижней части промывной башни следующий:

	кг	м ³	% объемн.
NO	0,008	0,006	—
NO ₂	7,08	3,500	0,115
O ₂	194,60	136,27	4,50
HNO ₃	6,35	2,260	0,075
H ₂ O	3,90	4,840	0,160
N ₂	3595,00	2877,60	95,15
Всего	3806,94	3024,47	100,0

Для компенсации потерь воды, унесенной газами, можно из второй ступени промывной башни, орошаемой свежей водой, где при промывке образуется кислота концентрацией $\sim 5\%$, дать соответствующее ее количество в нижнюю ступень.

Если количество поданной воды $3,9 \text{ кг}$ и с ней $0,2 \text{ кг}$ HNO_3 , то состав кислоты, получающийся в нижней ступени:

$$\begin{array}{r} \text{HNO}_3 \dots\dots\dots 9,55 + 0,05 + 59,1 + 0,2 - 6,35 = 62,55 \text{ кг} \\ \text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots \dots\dots\dots \dots\dots\dots \dots\dots\dots 28,64 \\ \hline \text{Всего} \dots\dots\dots 91,19 \text{ кг} \end{array}$$

Концентрация кислоты:

$$\frac{62,55}{91,19} 100 = 68,5\%$$

что достаточно хорошо совпадает с заданной (67%) и не расходится с практическими данными.

Определим количество газа на выходе из промывной башни по поглощению.

Количество азота в форме NO , NO_2 и HNO_3 , уходящее с газами после первой ступени промывной башни, является потерей с точки зрения получения концентрированной азотной кислоты. Это количество складывается из:

$$\begin{array}{r} \text{NO} \dots\dots\dots 0,008 \text{ кг, или в пересчете на N } 0,0037 \text{ кг} \\ \text{NO}_2 \dots\dots\dots 7,08 \text{ " " " " " N } 2,150 \text{ " } \\ \text{HNO}_3 \dots\dots\dots 6,35 \text{ " " " " " N } 1,400 \text{ " } \\ \hline \text{Всего} \dots\dots\dots 3,5537 \text{ кг} \end{array}$$

Из этого количества возвращается при дозировке воды $0,2 \text{ кг}$ HNO_3 , или $0,047 \text{ кг}$.

Действительные потери азота:

$$3,5537 - 0,047 = 3,5067 \sim 3,51 \text{ кг.}$$

В газовый холодильник поступает:

$$\begin{array}{r} \text{NO} \dots\dots\dots 389 \text{ кг, или в пересчете на N } 389 \frac{14}{30} = 181,5 \text{ кг} \\ \text{N}_2\text{O} \dots\dots\dots 149 \text{ кг " " " " N } 149 \frac{14}{46} = 45,5 \text{ " } \\ \hline \text{Всего} \dots\dots\dots 227,0 \text{ кг} \end{array}$$

Количество окислов азота, поглощенных в форме NO_2 и HNO_3 , в пересчете на N:

$$227,0 - 3,51 = 223,49 \text{ кг.}$$

Выход по поглощению:

$$\eta_1 = \frac{223,49}{227,0} 100 = 98,5\%.$$

Из этого количества азота должно получиться в автоклаве эквивалентное (теоретическое) количество HNO_3 :

$$223,49 \frac{63}{14} = 1007 \text{ кг.}$$

При переработке смеси в концентрированную кислоту допустимые потери должны быть не более 7 кг, т. е. выход по переработке должен быть не ниже:

$$\eta_2 = \frac{1000}{1007} 100 = 99,2\%.$$

Отбелочная колонна. В колонне происходит выделение окислов азота из раствора их в азотной кислоте посредством нагревания паром низкого давления.

Через колонну поступает раствор, полученный в поглотительной башне, и сырая азотная кислота, полученная в автоклаве.

В колонну поступает (в кг):

	Из поглотитель- ной башни	Из автоклава	Всего
N_2O_4	751,9	519,11	1271,01
HNO_3	2210,58	1526,24	3736,82
H_2O	45,96	31,09	77,05
Всего	3008,44	2074,44	5084,88

По практическим данным, температура отходящих газов 40° и вытекающей кислоты 86° .

В парах содержится: 96% $NO_2 + N_2O_4$ и 4% HNO_3 . Состав отходящих газов следующий:

N_2O_4 1271,01 кг, или 310 м³

HNO_3 (пары) 1271,01 $\frac{4}{96} = 52,95$ кг, или 18,85 м³

Определим степень диссоциации N_2O_4 при 40° по уравнению

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{K + 4P}}.$$

Для данных условий $K = 0,4345$ и $P = 1,0$ атм находим:

$$\alpha = \sqrt{\frac{0,4345}{0,4345 + 4}} = 0,312.$$

Тогда:

	м ³	кг
NO_2	193,44	397,01
N_2O_4	213,28	874,00
HNO_3	18,85	52,95
Всего	425,57, или 1323,96	

Из колонны вытекает кислота, состоящая из:

	кг	%
HNO_3	3736,82 — 52,95 = 3683,87	98,1
H_2O	77,05	1,9
Всего	3760,92	100

С отходящей азотной кислотой уносится часть растворенных окислов азота в количестве до 0,1%; часть кислоты разлагается при нагревании. Для

простоты расчета пренебрегаем этими потерями, так как они не вносят существенного изменения в баланс.

Таблица 66

Количество жидкости (в кг), подлежащее переработке в 98⁰/₁₀₀-ную кислоту в автоклаве

Аппарат	Состав жидкости			Всего
	HNO_3	H_2O	N_2O_4	
Окислительные башни .	79,3	56,06	—	135,36
Доокислитель	236,7	78,8	—	315,50
Рассольный газовый холодильник	117,75	11,70	—	129,45
Нижняя ступень про- мывной башни	62,72	31,64	—	95,36
Отбелочная колонна (окислы азота после их выделения из смеси с кислотой)	—	—	751,9	751,9
Всего	496,47	178,2	751,9	1427,67

Автоклав. В автоклаве для получения 1 т готовой HNO_3 необходимо переработать 751,9 кг N_2O_4 и 178,2 кг H_2O в кислоту с содержанием 98⁰/₁₀₀ HNO_3 . Составим материальный баланс автоклава, исходя из данных предыдущих расчетов.

Обозначим через y количество воды, необходимое для образования 100⁰/₁₀₀-ной азотной кислоты; тогда количество воды, остающееся для разбавления до 98⁰/₁₀₀-ной, будет равно 178,2— y .

Для определения количества кислоты, получаемой в автоклаве, можно воспользоваться уравнением

$$\frac{7 \cdot y + 496,47}{7 \cdot y + 496,47 + 178,2 - y} 100 = 98\%.$$

Решая уравнение относительно y , находим $y = 147,11$ кг. Количество 100⁰/₁₀₀-ной кислоты, получаемое в автоклаве, будет равно:

$$7y = 7 \cdot 147,11 = 1029,77 \text{ кг.}$$

Количество воды, остающееся для разбавления до 98⁰/₁₀₀-ной кислоты:

$$178,2 - 147,11 = 31,09 \text{ кг.}$$

Кроме кислоты, полученной в автоклаве, в него поступает ранее полученная кислота из другой аппаратуры в количестве 496,47 кг.

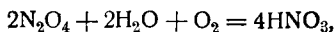
Проверяем концентрацию автоклавной кислоты:

$$\frac{1029,77 + 496,47}{1029,77 + 496,47 + 31,09} 100 = 98\%.$$

Количество N_2O_4 , расходуемое на 1029,77 кг HNO_3 , получаемой в автоклаве:

$$1029,77 \frac{46}{63} = 751,9 \text{ кг.}$$

Количество кислорода, потребляемое автоклавом, определяется, исходя из стехиометрического уравнения



и составляет:

$$1029,77 \frac{32}{4 \cdot 63} = 130,7 \text{ кг, или } 91,5 \text{ м}^3.$$

Расход 98⁰/₀-ного кислорода:

$$\frac{91,5}{0,98} = 93,4 \text{ м}^3.$$

Практически расход кислорода составляет 150 м³ на 1 т HNO₃; при этом избыток кислорода непрерывно отводится из автоклава, а с ним отдувается часть окислов азота.

Содержание N₂O₄ + NO₂ в отдувочных газах по практическим данным достигает ~5÷6⁰/₀ по объему. В целях упрощения расчета пренебрегаем степенью полимеризации NO₂ и ведем расчет на NO₂.

Следовательно, из 150 м³ кислорода (чистотой 98⁰/₀) проходит через автоклав, не вступая в реакцию:

$$\begin{array}{rcl} \text{C}_2 & & 150 \cdot 0,98 - 91,5 = 55,5 \text{ м}^3 \\ \text{N}_2 & & 150 \cdot 0,02 = 3,0 \text{ м}^3 \\ \hline & \text{Всего} & . . 58,5 \text{ м}^3 \end{array}$$

Принимая концентрацию NO₂ в отдувочных газах равной 6⁰/₀, находим количество NO₂:

$$58,5 \frac{6}{4} = 3,74 \text{ м}^3.$$

Тогда состав продувочных газов будет следующий:

	м ³	кг	% объемн.
O ₂	55,5	79,25	89,2
NO ₂	3,74	7,68	6,0
N ₂	3,00	3,75	4,8
Всего	62,24	90,68	100,0

Материальный

в кг на 1 т

	Водяной холодиль- ник		Первая окислитель- ная башня		Вторая окисли- тельная башня		Доокислитель	
	приход	расход	приход	расход	приход	расход	приход	расход
Нитрозные газы .	3654,7	3616,5	3616,5	4539,8	4539,8	4521,2	4521,2	4695,9
Воздух	—	—	1040,0	—	—	—	—	—
Азотная кислота:								
HNO ₃	—	9,55	—	64,5	64,5	79,3	480,3	236,7
H ₂ O	—	28,65	—	52,2	52,2	56,06	9,9	78,8
Окислы азота . . .	—	—	—	—	—	—	—	—
Кислород	—	—	—	—	—	—	—	—
Всего	3654,7	3654,7	4656,5	4656,5	4656,5	4656,5	5011,4	5011,4

Определим состав сырой смеси, загружаемой в автоклав, исходя из содержания в готовой кислоте 25% избытка N_2O_4 , а также с учетом потерь окислов с продувочными газами в количестве 7,68 N_2O_4 .

В конце операции в автоклаве получаем $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$:

$$1023,77 + 496,47 + 31,09 = 1557,33 \text{ кг.}$$

Тогда количество избыточных окислов (N_2O_4) должно составлять:

$$1557,33 \frac{25}{75} = 519,11 \text{ кг,}$$

а с учетом отдувочных газов:

$$519,11 + 7,68 = 526,79 \text{ кг.}$$

Это дополнительное количество N_2O_4 должно находиться в цикле сверх основного количества N_2O_4 , полученного из газов посредством поглощения.

Таким образом, в смеситель надо подать N_2O_4 :

$$526,79 + 751,9 = 1278,69 \text{ кг}$$

и 674,67 кг разбавленной азотной кислоты, содержащей

$$\begin{array}{l} \text{HNO}_3 \dots\dots\dots 496,47 \text{ кг} \\ \text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots 178,20 \text{ „} \end{array}$$

Окончательный состав сырой смеси:

$$\begin{array}{l} \text{N}_2\text{O}_4 \dots\dots\dots 1278,69 \text{ кг} \\ \text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots 178,20 \text{ „} \\ \text{HNO}_3 \dots\dots\dots 496,47 \text{ „} \end{array}$$

$$\text{Всего} \dots\dots 1953,36 \text{ кг}$$

$$\text{Отношение } \frac{\text{N}_2\text{O}_4}{\text{H}_2\text{O}} \approx 7,15.$$

Таблица 67

баланс

HNO_3

Газовый рассольный холодильник		Поглотительная башня		Отбелочная колонна		Автоклав	
приход	расход	приход	расход	приход	расход	приход	расход
4695,9	4566,45	4566,45	3855,9	—	—	—	7,68
—	—	—	—	—	—	—	—
—	117,75	2251,93	2210,58	3736,82	3736,82	496,47	1526,24
—	11,70	45,96	45,96	77,05	77,05	178,2	31,09
—	—	—	751,9	1271,01	1271,01	1278,69	519,11
—	—	—	—	—	—	214,0	83,24
4695,9	4695,9	6864,34	6864,34	5084,88	5084,88	2167,36	2167,36

Составление теплового баланса. Тепловой баланс установки для непосредственного получения концентрированной азотной кислоты подсчитываем на основании составленного ранее материального баланса.

В данном случае также нет нужды охватывать всю аппаратуру без исключения; мы остановимся только на той аппаратуре, которая определяет тепловую характеристику этого метода.

Второй газовый холодильник. Допускаем для надежности расчета температуру нитрозного газа на входе в водяной холодильник 100° , что близко к практическим данным и определяется расстоянием от скоростного холодильника до нитрозных вентиляторов.

1. Теплосодержание газа на входе в холодильник определится по уравнению

$$Q_1 = m_1 \cdot c_{p1} \cdot t + m_2 \cdot c_{p2} \cdot t + \dots,$$

где m — количества составных частей газовой смеси в кг;

c_p — теплоемкости этих составных частей в $\text{кж/г}^{\circ}\text{C}$;

t — температура газа в $^{\circ}\text{C}$.

В соответствии с составом газа имеем:

$$Q_{\text{NO}} = 389 \cdot 0,23 \cdot 100 = 8\,960 \text{ кал}$$

$$Q_{\text{NO}_2} = 149 \cdot 0,20 \cdot 100 = 2\,730 \text{ „}$$

$$Q_{\text{O}_2} = 156,7 \cdot 0,221 \cdot 100 = 3\,460 \text{ „}$$

$$Q_{\text{N}_2} = 2797 \cdot 0,245 \cdot 100 = 68\,500 \text{ „}$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = 163 \cdot 0,439 \cdot 100 = 7\,160 \text{ „}$$

$$\sum Q = q_1 = 90\,810 \text{ кал}$$

2. Тепло окисления NO в NO_2 :

$$q_2 = \frac{77,5}{92} 29500 = 24\,750 \text{ кал.}$$

3. Тепло конденсации H_2O :

$$q_3 = 30 \cdot 573,5 = 17\,200 \text{ кал.}$$

4. Тепло образования 100%-ной азотной кислоты:

$$q_4 = 9,55 \frac{17\,590}{2 \cdot 63} = 1340 \text{ кал.}$$

5. Тепло разбавления 100%-ной кислоты до 25%-ной:

$$q_5 = \frac{251,5}{63} 7350 = 29\,380 \text{ кал.}$$

Таким образом, приход тепла:

$$Q_{\text{приход}} = 90\,810 + 24\,750 + 17\,200 + 1340 + 29\,380 = 16\,348 \text{ кал.}$$

Расход тепла складывается из следующих статей:

1. Тепло, уносимое с 25%-ной кислотой при 40° :

$$q_1 = 38,19 \cdot 0,789 \cdot 40 = 1208 \text{ кал.}$$

2. Тепло, уносимое с отходящими газами:

$$q_{\text{NO}} = 341 \cdot 0,2294 \cdot 40 = 3140 \text{ кал}$$

$$q_{\text{NO}_2} = 215,7 \cdot 0,13 \cdot 40 = 1121 \text{ „}$$

$$q_{\text{O}_2} = 129,8 \cdot 0,1982 \cdot 40 = 1030 \text{ „}$$

$$q_{\text{H}_2\text{O}} = 133 \cdot 0,435 \cdot 40 = 2312 \text{ „}$$

$$q_{\text{N}_2} = 2797 \cdot 0,2423 \cdot 40 = 27100 \text{ „}$$

$$\sum q = q_2 = 34703 \text{ кал}$$

Таким образом, расход тепла:

$$Q_{\text{расход}} = q_1 + q_2 = 1208 + 34703 = 35911 \text{ кал.}$$

Разность тепла между приходом и расходом отводится охлаждающей водой:

$$\Delta Q = Q_{\text{приход}} - Q_{\text{расход}} = 163480 - 35911 = 127569 \text{ кал.}$$

Первая окислительная башня. После смешения нитрозных газов с добавочным воздухом получаем другое количество смеси.

1. Теплосодержание газовой смеси при 40° :

$$q_{\text{NO}} = 341 \cdot 0,2294 \cdot 40 = 3140 \text{ кал}$$

$$q_{\text{NO}_2} = 215,7 \cdot 0,13 \cdot 40 = 1121 \text{ „}$$

$$q_{\text{O}_2} = 372,8 \cdot 0,1982 \cdot 40 = 2955 \text{ „}$$

$$q_{\text{H}_2\text{O}} = 133,0 \cdot 0,435 \cdot 40 = 2312 \text{ „}$$

$$q_{\text{N}_2} = 3595 \cdot 0,2423 \cdot 40 = 35000 \text{ „}$$

$$\sum q = q_1 = 44528 \text{ кал}$$

2. Тепло окисления NO в NO_2 :

$$q_2 = \frac{454,8}{92} 29500 = 145700 \text{ кал.}$$

3. Тепло конденсации H_2O :

$$q_3 = 64,3 \cdot 573,5 = 2000 \text{ кал.}$$

4. Тепло образования 100%-ной азотной кислоты:

$$q_4 = \frac{84,7}{2 \cdot 63} 17590 = 3430 \text{ кал.}$$

5. Тепло разбавления 100%-ной кислоты до 55%-ной:

$$q_5 = \frac{84,7}{63} 5700 = 7660 \text{ кал.}$$

Таким образом, приход тепла:

$$Q_{\text{приход}} = 44528 + 145700 + 36900 + 2000 + 7660 = 236788 \text{ кал.}$$

Расход тепла складывается из следующих статей:

1. Тепло, уносимое с отходящей 55%-ной кислотой при 40°:

$$q_1 = 116,7 \cdot 0,65 \cdot 40 = 3040 \text{ кал.}$$

2. Тепло, уносимое с отходящими газами:

$$q_{\text{NO}} = 64,5 \cdot 0,2294 \cdot 40 = 592 \text{ кал}$$

$$q_{\text{NO}_2} = 577,6 \cdot 0,13 \cdot 40 = 3000 \text{ „}$$

$$q_{\text{O}_2} = 214,2 \cdot 0,1982 \cdot 40 = 1700 \text{ „}$$

$$q_{\text{H}_2\text{O}} = 68,3 \cdot 0,435 \cdot 40 = 1190 \text{ „}$$

$$q_{\text{HNO}_3} = 20,2 \cdot 0,202 \cdot 40 = 163 \text{ „}$$

$$q_{\text{N}_2} = 3595 \cdot 0,2423 \cdot 40 = 35000 \text{ „}$$

$$\Sigma q = q_2 = 41645 \text{ кал}$$

Таким образом, расход тепла:

$$Q_{\text{расход}} = q_1 + q_2 = 3040 + 41645 = 44685 \text{ кал.}$$

Разность тепла между приходом и расходом:

$$\Delta Q = Q_{\text{приход}} - Q_{\text{расход}} = 236788 - 44685 = 192103 \text{ кал.}$$

Это количество тепла отводится охлаждающей водой.

Вторая окислительная башня. Приход тепла складывается из следующих статей:

1. Теплосодержание газовой смеси:

$$q_1 = 41645 \text{ кал.}$$

2. Тепло окисления NO:

$$q_2 = \frac{57}{92} 29500 = 18300 \text{ кал.}$$

3. Тепло конденсации паров воды:

$$q_3 = 7,15 \cdot 573,5 = 4100 \text{ кал.}$$

4. Тепло образования 100%-ной азотной кислоты:

$$q_4 = \frac{23}{2 \cdot 63} 17590 = 3210 \text{ кал.}$$

5. Тепло разбавления 100%-ной кислоты до 59%-ной:

$$q_5 = \frac{23}{63} 5250 = 1920 \text{ кал.}$$

6. Тепло, поступающее с кислотой из 1-й башни:

$$q_6 = 3040 \text{ кал.}$$

Приход тепла составляет:

$$Q_{\text{приход}} = 41645 + 18300 + 4100 + 3210 + 1920 + 3040 = 72215 \text{ кал.}$$

Расход тепла складывается из следующих статей:

1. Тепло, уносимое с отходящей 59%-ной кислотой:

$$q_1 = 135,36 \cdot 0,52 \cdot 40 = 3360 \text{ кал.}$$

2. Тепло, уносимое с отходящими газами:

$$q_{\text{NO}} = 32,5 \cdot 0,2294 \cdot 40 = 299 \text{ кал}$$

$$q_{\text{NO}_2} = 609,6 \cdot 0,13 \cdot 40 = 3170 \text{ „}$$

$$q_{\text{O}_2} = 194,6 \cdot 0,1952 \cdot 40 = 1545 \text{ „}$$

$$q_{\text{H}_2\text{O}} = 61,1 \cdot 0,435 \cdot 40 = 1065 \text{ „}$$

$$q_{\text{HNO}_3} = 28,4 \cdot 0,262 \cdot 40 = 230 \text{ „}$$

$$q_{\text{N}_2} = 35,15 \cdot 0,2423 \cdot 40 = 35060 \text{ „}$$

$$\sum q = q_2 = 41309 \text{ кал}$$

Расход тепла составляет:

$$Q_{\text{расход}} = q_1 + q_2 = 3360 + 41309 = 44669 \text{ кал.}$$

Разность тепла между приходом и расходом:

$$\Delta Q = Q_{\text{приход}} - Q_{\text{расход}} = 72215 - 44669 = 27546 \text{ кал.}$$

Это количество тепла отводится с охлаждающей водой.

Доокислитель. В доокислителе, где окисление оставшегося количества NO производится 98%-ной азотной кислотой, процесс проходит практически без изменения температуры среды, так как приход тепла, слагающийся из физического тепла материалов и теплот конденсации H_2O , полимеризации NO_2 и разбавления HNO_3 , компенсируется отрицательными тепловыми эффектами реакции раскисления HNO_3 и испарения HNO_3 .

Колебания температуры в доокислителе составляют $\pm 2-3^\circ$.

Газовый рассольный холодильник. Газы, выходящие из доокислителя с температурой 40° , охлаждаются рассолом до -10° . На участке доокислитель — холодильник нитрозные газы несколько охлаждаются, и для составления теплового баланса можно принять начальную температуру около 30° .

Приход тепла:

1. Теплосодержание газовой смеси:

$$q_{\text{NO}_2} = 408,1 \cdot 0,13 \cdot 30 = 1595,0 \text{ кал}$$

$$q_{\text{N}_2\text{O}_4} = 351,0 \cdot 0,118 \cdot 30 = 1240,0 \text{ „}$$

$$q_{\text{O}_2} = 194,6 \cdot 0,2188 \cdot 30 = 1280,0 \text{ „}$$

$$q_{\text{H}_2\text{O}} = 11,7 \cdot 0,434 \cdot 30 = 152,0 \text{ „}$$

$$q_{\text{HNO}_3} = 135,5 \cdot 0,2 \cdot 30 = 813,0 \text{ „}$$

$$q_{\text{N}_2} = 3595 \cdot 0,2418 \cdot 30 = 26100,0 \text{ „}$$

$$\sum q = q_1 = 31180,0 \text{ кал}$$

2. Тепло полимеризации NO_2 (считая, что при охлаждении газа до -10° все количество NO_2 полимеризуется в N_2O_4):

$$q_2 = \frac{408,1}{92} \cdot 13600 = 60400 \text{ кал.}$$

3. Тепло конденсации паров воды:

$$q_3 = 11,7 \cdot 597 = 6980 \text{ кал.}$$

4. Тепло конденсации паров HNO_3 :

$$q_4 = 117,75 \cdot 115 = 13550 \text{ кал.}$$

Приход тепла:

$$Q_{\text{приход}} = 31\,180 + 60\,400 + 6980 + 13\,550 = 112\,110 \text{ кал.}$$

Расход тепла:

1. Тепло, уносимое с отходящими газами при -10° :

$$q_{\text{N}_2\text{O}_4} = 759,1 \cdot 0,108 \cdot (-10) = -820 \text{ кал}$$

$$q_{\text{O}_2} = 194,6 \cdot 0,2178 \cdot (-10) = -424 \text{ „}$$

$$q_{\text{HNO}_3} = 17,75 \cdot 0,2 \cdot (-10) = -35,5 \text{ „}$$

$$q_{\text{N}_2} = 3595 \cdot 0,2408 \cdot (-10) = -8670 \text{ „}$$

$$\Sigma q = -9949,5 \text{ кал}$$

Теплосодержанием отводимой жидкой фазы пренебрегаем.

Суммарное количество тепла, выделяющегося в холодильнике, равно:

$$\Sigma Q = 112\,110 - (-9949,5) = 122059,5 \text{ кал.}$$

Поглотительная башня. Поглотительная башня состоит из трех ступеней, причем содержание N_2O_4 в растворе в верхней ступени 5% , в средней 14% и в нижней 25% .

В соответствии с количеством поглощенных окислов азота на каждой ступени выделяется разное количество тепла.

Определим выделение тепла по ступеням.

Верхняя ступень

На орошение поглотительной башни подается $2255,7 \text{ кг } 98\%$ -ной азотной кислоты.

В верхней ступени образуется раствор, содержащий $5\% \text{ N}_2\text{O}_4$:

$$\frac{2255,7}{0,95} = 2374,4 \text{ кг.}$$

Следовательно, количество поглощенных окислов азота в верхней ступени:

$$2374,4 - 2255,7 = 118,7 \text{ кг.}$$

Приход тепла:

1. Тепло конденсации N_2O_4 (8600 кал/моль , или $93,5 \text{ кал/кг N}_2\text{O}_4$):

$$q_1 = 118,7 \cdot 93,5 = 11\,100 \text{ кал.}$$

2. Тепло растворения N_2O_4 в HNO_3 ($\sim 3,07 \text{ кал}$ на 1 кг образующегося раствора концентрацией 5%):

$$q_2 = 2374,4 \cdot 3,07 = 7300 \text{ кал.}$$

Приход тепла:

$$Q_{\text{приход}} = 11\,109 - 7300 = 18\,400 \text{ кал.}$$

Средняя ступень

Из средней ступени выходит раствор, содержащий 15% N_2O_4 :

$$\frac{2255,7}{0,85} = 2653,7 \text{ кг.}$$

Следовательно, поглощается N_2O_4 :

$$2653,7 - 2374,4 = 279,3 \text{ кг.}$$

Приход тепла:

1. Тепло конденсации N_2O_4 :

$$q_1 = 279,3 \cdot 93,5 = 26\,100 \text{ кал.}$$

2. Тепло растворения N_2O_4 в HNO_3 (при повышении концентрации от 0 до 15% N_2O_4 выделяется 7,94 кал на 1 кг образующегося раствора):

$$q_2 = 2653,7 \cdot 7,94 - 7300 = 13\,780 \text{ кал.}$$

Приход тепла:

$$Q_{\text{приход}} = 26\,100 + 13\,780 = 39\,880 \text{ кал.}$$

Нижняя ступень

Из нижней ступени выходит раствор, содержащий 25% N_2O_4 :

$$\frac{2255,7}{0,75} = 3007,6 \text{ кг.}$$

Поступило 2653,7 кг 15%-ного раствора, следовательно, поглощается N_2O_4 :

$$3007,6 - 2653,7 = 353,9 \text{ кг.}$$

Приход тепла:

1. Тепло конденсации N_2O_4 :

$$q_1 = 353,9 \cdot 93,5 = 33\,120 \text{ кал.}$$

2. Тепло растворения N_2O_4 в HNO_3 (при повышении концентрации от 0 до 25% N_2O_4 выделяется 10,27 кал на 1 кг образующегося раствора):

$$q_2 = 3007,6 \cdot 10,27 - 7300 - 13\,780 = 9820 \text{ кал.}$$

Приход тепла:

$$Q_{\text{приход}} = 33\,120 + 9820 = 42\,940 \text{ кал.}$$

Суммарное количество тепла, выделяющегося в поглотительной башне:

$$\sum Q_{\text{приход}} = 18\,400 + 39\,880 + 42\,940 = 101\,220 \text{ кал.}$$

Это тепло отводится рассолом в выносных холодильниках.

Рассольный холодильник 98%-ной кислоты. Кислота, поступающая для поглощения N_2O_4 с температурой 35°, предварительно охлаждается рассолом в выносном холодильнике до -10°.

Для охлаждения 2255,7 кг 98%-ной кислоты потребуется отнять тепла:

$$q = 2255,7 \cdot 0,47 \cdot (35 + 10) = 47\,750 \text{ кал.}$$

Отбелочная колонна. Через отбелочную колонну проходит раствор N_2O_4 в азотной кислоте, полученный в поглотительной башне, и автоклавная сырая кислота. При нагреве паром окислы азота отгоняются, а 98%-ная кислота, свободная от окислов азота, охлаждается водой. Часть ее возвращается в цикл, а часть выпускается в виде готовой продукции.

Приход тепла:

1. Тепло, приносимое с раствором из поглотительной башни:

$$q_1 = 3008,44 \cdot 0,45 (-8) = -10\,800 \text{ кал.}$$

Температуру -8° принимаем условно, допуская некоторый нагрев раствора по пути от поглотительной башни до отбелочной колонны.

2. Тепло, приносимое с автоклавной кислотой при $+45^\circ$:

$$q_2 = 2074,44 \cdot 0,45 \cdot 45 = 42\,000 \text{ кал.}$$

3. Тепло, приносимое паром, обозначим q_3 .

Приход тепла:

$$Q_{\text{приход}} = -10\,800 + 42\,000 + q_3 = 31\,200 + q_3.$$

Расход тепла:

1. Тепло выделения N_2O_4 из раствора, равное теплу растворения:

$$q_1 = (3008,44 + 2074,44) \cdot 10,27 = 52\,250 \text{ кал.}$$

2. Тепло испарения N_2O_4 :

$$q_2 = 1271,01 \cdot 93,5 = 119\,000 \text{ кал.}$$

3. Тепло диссоциации N_2O_4 в NO_2 (при 40° степень диссоциации составляет 31,2%):

$$q_3 = 1271,01 \cdot 0,312 \frac{13\,600}{92} = 58\,600 \text{ кал.}$$

4. Тепло испарения HNO_3 , увлекаемой газообразными окислами азота в количестве $\sim 52,95$ кг:

$$q_4 = 52,95 \cdot 115 = 6090 \text{ кал.}$$

5. Тепло, уносимое с отходящей 98%-ной кислотой при 86° :

$$q_5 = 3760,92 \cdot 0,47 \cdot 86 = 152\,000 \text{ кал.}$$

6. Тепло, уносимое с отходящими газами при 40° :

$$q_6 = 397,01 \cdot 0,13 \cdot 40 + 874 \cdot 0,11 \cdot 40 + 52,95 \cdot 0,2 \cdot 40 = 5705 \text{ кал.}$$

Расход тепла:

$$Q_{\text{расход}} = 52\,250 + 119\,000 + 58\,600 + 6090 + 152\,000 + 5705 = 366\,645 \text{ кал.}$$

Потребность в греющем паре определим из уравнения баланса:

$$Q_{\text{приход}} = Q_{\text{расход}}, \text{ или } 31\,200 + q_3 = 366\,645,$$

откуда $q_3 = 335\,445 \text{ кал.}$

Расход пара (принимая его давление 1,6 *ата*, температуру 112,7° и теплоту конденсации 531,4 *кал/кг*):

$$D = \frac{335\,445}{531,4} = 630 \text{ кг.}$$

С учетом потерь тепла расход пара можно принять $\sim 660 \div 670$ *кг*, что совпадает с практическими данными.

Конденсатор окислов азота. Газы после отбелочной колонны должны содержать $\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4 + \text{HNO}_3$ и могут быть сконденсированы при атмосферном давлении полностью посредством охлаждения до 22° (температура сжижения N_2O_4). Однако вследствие того, что аппаратура работает под небольшим вакуумом и через неплотности подсасывается воздух, газы разбавляются, и для сжижения приходится охлаждать их приблизительно до -8° или -10°.

Конденсация окислов азота производится обычно в 2 ступени: первый конденсатор охлаждают водой (если ее начальная температура не превышает 18°), а второй — рассолом, имеющим температуру -15°.

Процесс охлаждения газов проходит в две стадии:

- а) охлаждение до 22°;
- б) конденсация и охлаждение от +22° до -10°.

Первая зона

В первой зоне одновременно с охлаждением газов идет процесс полимеризации части двуокиси азота. Степень диссоциации N_2O_4 при 22° составляет 17,5%. Следовательно, количество NO_2 :

$$310 \cdot 0,175 \cdot 2 = 108,4 \text{ м}^3, \text{ или } 222,5 \text{ кг,}$$

а количество N_2O_4 :

$$310(1 - 0,175) = 255,8 \text{ м}^3, \text{ или } 1048,51 \text{ кг.}$$

В конденсатор поступило 397,01 *кг* NO_2 . Из этого количества полимеризовалось в N_2O_4 :

$$397,01 - 222,5 = 174,51 \text{ кг.}$$

Приход тепла:

1. Охлаждение газов с 40 до 22°:

$$q_1 = [222,5 \cdot 0,18 + 1048,51 \cdot 0,118 + 52,95 \cdot 0,2] (40 - 22) = 3120 \text{ кал.}$$

2. Тепло полимеризации NO_2 в N_2O_4 :

$$q_2 = 174,51 \frac{13\,600}{92} = 25\,700 \text{ кал.}$$

3. Тепло конденсации паров HNO_3 :

$$q_3 = 52,95 \cdot 115 = 6090 \text{ кал.}$$

Приход тепла:

$$Q_{\text{приход I}} = 3120 + 25\,700 + 6090 = 34\,910 \text{ кал.}$$

Вторая зона

Приход тепла:

1. Тепло, вносимое с поступающими газами при 22°:

$$q_1 = [222,5 \cdot 0,18 + 1048,51 \cdot 0,118] \cdot 22 = 3580 \text{ кал.}$$

2. Тепло, вносимое жидкой азотной кислотой:

$$q_2 = 52,95 \cdot 0,47 \cdot 22 = 548 \text{ кал.}$$

3. Тепло полимеризации NO_2 в N_2O_4 :

$$q_3 = 222,5 \frac{13\,600}{92} = 3285 \text{ кал.}$$

4. Тепло конденсации N_2O_4 :

$$q_4 = 1271,04 \cdot 93,5 = 119\,000 \text{ кал.}$$

Приход тепла:

$$Q_{\text{приход II}} = 3580 + 548 + 32\,850 + 119\,000 = 155\,978 \text{ кал.}$$

Таблица 68

Тепловой баланс

в кал

№ пп.	Аппарат	Приход тепла	Расход тепла	Выделение тепла	Охлаждающая или нагревающая среда
1	Газовый холодильник	164 430	35 911	127 569	Вода
2	Окислительная башня № 1	238 218	44 685	192 103	Вода
3	" " № 2	74 515	44 669	27 546	Вода
4	Рассольный газовый холодильник	112 110	—9949,5	122059,5	Рассол
5	Поглотительная башня:				
	верхняя ступень	18 400	—	18 400	Рассол
	средняя " "	39 880	—	39 880	
	нижняя " "	101 220	—	101 220	
6	Рассольный холодильник	47 750	—	47 750	Рассол
7	Отбелочная колонна	31 200 + q_3	366 645	335 445	Пар
8	Конденсатор окислов азота	96 948 100 000	— —	96 948 100 000	Вода Рассол
9	Водяной холодильник 98% -ной кислоты	82 500	—	82 500	Вода

Отводится с водой ~ 526 700 кал

Отводится с рассолом ~ 430 000 кал

Подводится с паром ~ 336 000 кал

Расход тепла:

Тепло, уносимое жидкими окислами азота при -10° :

$$Q_{\text{расход}} = 1271,01 \cdot 0,477 (-10) = -6060 \text{ кал.}$$

Приход тепла во второй стадии конденсации:

$$Q_{\text{приход}} - Q_{\text{расход}} = 155\,978 - (-6060) = 162\,038 \text{ кал.}$$

Итого при конденсации окислов азота требуется отнять тепла:

$$Q_{\text{приход I}} + Q_{\text{приход II}} - Q_{\text{расход II}} = 34\,910 + 155\,978 - (-6030) = 196\,948 \text{ кал.}$$

При наличии холодной воды можно около половины этого тепла отнять водой и вторую половину — рассолом.

Водяной холодильник для 98%-ной азотной кислоты. Выходящая из отбелочной колонны 98%-ная азотная кислота охлаждается водой с 86 до 35° . Приход тепла составляет:

$$Q_{\text{приход}} = 3760,92 \cdot 0,43 (86 - 35) = 82\,500 \text{ кал.}$$

(см. табл. 68).

Тепловые расчеты аппаратуры. Ниже приведены примеры расчетов только тех аппаратов, которые не применяются в установках для получения разбавленной азотной кислоты.

Водяной холодильник для 59%-ной азотной кислоты при окислительной башне. Принимаем для расчета следующие условия:

1. Водяной холодильник кожухотрубный; кислота проходит по трубкам, а охлаждающая вода — в межтрубном пространстве. Внутренний диаметр трубок 27 мм, наружный 32 мм. Отношение живого сечения межтрубного пространства к живому сечению пучка трубок 2,18:1.

2. Скорость движения кислоты в трубках (по практическим данным) 1,75 м/сек и скорость движения воды в межтрубном пространстве 1,1 м/сек.

3. Температурный режим:

	Начальная	Конечная
Температура кислоты	37°	34°
„ воды	22°	25°

Средняя температура кислоты:

$$\frac{37 + 34}{2} = 35,5^\circ,$$

воды:

$$\frac{25 + 22}{2} = 23,5^\circ.$$

4. Количество отводимого тепла 27 546 кал/час.

Определение коэффициентов теплопередачи. Коэффициент теплоперехода от кислоты к стенке находим по формуле

$$\alpha_1 = \varphi B \cdot \frac{w^{0,87}}{d^{0,13}},$$

где B — коэффициент для воды *, зависящий от температуры пограничного слоя;

w_1 — скорость движения жидкости (кислоты) в м/сек ;

d — диаметр трубки в м ;

φ — коэффициент, зависящий от свойств охлаждаемого агента (плотности, вязкости, теплоемкости и теплопроводности); подсчитывается при переходе от воды к кислоте или другой жидкости по уравнению **

$$\varphi = \left(\frac{\lambda}{\lambda_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^{0,565} \left[\left(\frac{\gamma}{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^2 c_p \frac{\eta_{\text{H}_2\text{O}}}{\eta} \right]^{0,435},$$

где λ — теплопроводность кислоты, равная 0,7;

$\lambda_{\text{H}_2\text{O}}$ — теплопроводность воды, равная 0,432;

γ — плотность кислоты, равная 1,33 г/см^3 ;

$\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ — плотность воды, равная 1,0 г/см^3 ;

c_p — теплоемкость кислоты, равная 0,68 кал/г град ;

$\eta_{\text{H}_2\text{O}}$ — вязкость воды, равная 0,7 сантипуаза;

η — вязкость кислоты, равная 1,29 сантипуаза.

Таким образом, для определения теплоперехода α необходимо предварительно найти поправочный коэффициент φ для кислоты, содержащей 59% HNO_3 .

Подставляя числовые значения в уравнение для φ , получаем:

$$\varphi = \left(\frac{0,7}{0,432} \right)^{0,565} \left[\left(\frac{1,33}{1} \right)^2 \cdot 0,68 \cdot \frac{0,7}{1,29} \right]^{0,435} = 1,1.$$

Для выбора значения коэффициента B необходимо определить температуру стенки и температуру пограничного слоя **:

$$t_{\text{ст.}} = 0,5 (t_{\text{HNO}_3}^{\text{cp}} + t_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cp}}) = 0,5 (35,5 + 23,5) = 29,5^\circ,$$

$$t_{\text{погр.}} = t_{\text{HNO}_3}^{\text{cp}} + 0,1 (t_{\text{ст.}} + t_{\text{HNO}_3}^{\text{cp}}) = 35,5 + 0,1 (29,5 + 35,5) = 42,0^\circ.$$

При температуре пограничного слоя $42,0^\circ$ находим $B \approx 2900$.

Переходя к основному уравнению, имеем:

$$\alpha_1 = 1,1 \cdot 2900 \frac{1,75^{0,87}}{0,027^{0,13}} = 1,1 \cdot 2900 \cdot \frac{1,63}{0,625} = 8320 \text{ кал/м}^2 \text{ град час.}$$

Найдем коэффициент теплоперехода от стенки к воде α_2 . Воспользуемся тем же уравнением применительно к воде:

$$\alpha_2 = B \frac{w_2^{0,87}}{d_{\text{пр.}}^{0,13}},$$

где w_2 — скорость движения воды, равная 1,1 м/сек ;

$d_{\text{пр.}}$ — приведенный диаметр, равный $\frac{4F}{S}$ (F — живое сечение межтрубного пространства; S — смоченный периметр трубок).

* Аронс, Теплоиспользующие аппараты, стр. 18.

** Касаткин А., Основные процессы и аппараты химической технологии, Госхимиздат, 1948.

Последние величины зависят от характеристики холодильника, и ими приходится задаваться или иметь в виду определенную конструкцию аппарата.

Для данного случая примем: $F = 0,0348$ и $S = 2,82$, что соответствует 28 трубкам с наружным диаметром 32 мм и внутренним 27 мм и отношению живых сечений межтрубного и трубного пространств, равному 2,18.

Тогда:

$$d_{\text{пр.}} = \frac{4F}{S} = \frac{4 \cdot 0,0348}{2,82} = 0,0495 \text{ м.}$$

Для выбора значений B по таблицам определим температуру пограничного слоя со стороны воды:

$$t_{\text{погр.}} = t_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cp}} = 0,1 (t_{\text{ст.}} + t_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cp}}) = 23,5 + 0,1 (29,5 + 23,5) = 28,8^\circ.$$

Находим $B \approx 2500$.

Тогда:

$$\alpha_2 = B \frac{w_2^{0,87}}{d_{\text{пр.}}^{0,13}} = 2500 \frac{1,1^{0,87}}{0,0495^{0,13}} = 4050 \text{ кал/м}^2 \text{ град час.}$$

Находим общий коэффициент теплопередачи:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{\delta}{\lambda}} = \frac{1}{\frac{1}{8320} + \frac{1}{4050} + \frac{0,0025}{15}} = 1920 \text{ кал/м}^2 \text{ град час.}$$

где δ — толщина стенки трубы, равная 0,0025 м;

λ — теплопроводность этой стенки из металла Я1Т, равная 15 кал/м С°.

Средняя разность температур:

Кислоты	$37^\circ \rightarrow 34^\circ$
Воды	$25^\circ \leftarrow 22^\circ$
	$\frac{12^\circ}{12}$

$$\Delta t = 12^\circ.$$

Необходимая поверхность охлаждения:

$$F = \frac{Q}{K \cdot \Delta t} = \frac{27546}{1920 \cdot 12} = 1,2 \text{ м}^2,$$

или удельная поверхность на 1 т HNO_3 в сутки:

$$f = \frac{1,2}{24} = 0,05 \text{ м}^2.$$

Газовый рассольный холодильник. Исходные данные для расчета холодильника принимаем следующие:

1. Холодильник представляет собой трубчатку; внутренний диаметр труб 30 мм, наружный 34 мм; ориентировочная длина ~ 7000 мм. Отношение живого сечения межтрубного пространства к живому сечению пучка труб для такого типа холодильников составляет 3,93.

2. Скорость газа в рабочих условиях 11,5 м/сек. Скорость движения рассола в межтрубном пространстве 0,067 м/сек.

3. Температурный режим: газы охлаждаются с 30 до -10° ; рассол нагревается с -13 до -12° .

4. Охлаждающим агентом служит водный раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ удельного веса 1,31 г/см³, содержащий 35% по весу сухой соли; теплоемкость 0,64 кал/г град, вязкость 3,4 сантипуаза.

5. Тепловая нагрузка $Q = 122\,059$ кал/час.

Определение коэффициентов теплопередачи. Определяем сначала коэффициент теплоперехода от газов к стенке трубки α_1 . Для этого воспользуемся уравнением

$$\alpha_1 = \varphi \cdot b \cdot 23,7 \cdot L^{-0,05} \cdot d^{-0,16} (P \cdot w)^{0,79},$$

где φ — поправочный коэффициент при переходе от воздуха к другому газу;
 b — коэффициент, зависящий от температуры (берется по таблице для воздуха);

L — длина трубки в м;

d — диаметр трубки в м;

P — давление газа в атм;

w — линейная скорость газа в м/сек.

Поправочный коэффициент φ определяют по формуле

$$\varphi = \frac{b_g}{b} = \left(\frac{\lambda_g}{\lambda} \right)^{0,21} \left(\frac{C_{pg} \cdot \gamma_g}{C_p \cdot \gamma} \right)^{0,79},$$

где b_g — коэффициент для газа;

b — коэффициент для воздуха;

λ_g — теплопроводность газа;

λ — теплопроводность воздуха;

C_{pg} — теплоемкость газа при постоянном давлении;

C_p — теплоемкость воздуха при постоянном давлении;

γ_g — плотность газа при атмосферном давлении;

γ — плотность воздуха при атмосферном давлении.

Находим поправочный коэффициент φ :

$$\varphi = \left[\frac{0,0231}{0,0219} \right]^{0,21} \left[\frac{0,245 \cdot 1,42}{0,241 \cdot 1,293} \right]^{0,79} = 1,1.$$

Для воздуха $b = 0,168$.

Определяем коэффициент теплоперехода α_1 :

$$\alpha_1 = 1,1 \cdot 0,168 \cdot 23,7 \cdot 7^{-0,05} \cdot 0,03^{-0,16} \cdot 11,5^{0,79} = 52,3 \text{ кал/м}^2 \text{ град час.}$$

Для определения коэффициента теплоперехода α_2 , ввиду незначительной скорости движения рассола, воспользуемся уравнением

$$\alpha_2 = 245 \sqrt[3]{\frac{t_{ст.} - t_{ж}}{\eta}},$$

где $t_{ст.}$ — температура стенки;

$t_{ж}$ — средняя температура рассола;

η — вязкость рассола (3,4 сантипуаза).

Находим среднюю температуру рассола:

$$t_{\text{ж}} = \frac{-13 + (-12)}{2} = -12,5.$$

Температуру стенки можно принять $-8,5^\circ$.

Тогда:

$$\alpha_2 = 245 \cdot \sqrt[3]{\frac{-8,5 - (-12,5)}{3,4}} = 260 \text{ кал/м}^2 \text{ град час.}$$

Общий коэффициент теплопередачи будет равен:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{\delta}{\lambda}} = \frac{1}{\frac{1}{52,3} + \frac{1}{260} + \frac{0,002}{15}} = 43,5 \text{ кал/м}^2 \text{ град час.}$$

Средняя разность температур:

Газы	$+30^\circ$	$\rightarrow$	-10°
Рассол	-13°	$\leftarrow$	-12°
	43°		2°

$$\Delta t = \frac{43 - 2}{2,3 \lg \frac{43}{2}} = \frac{41}{2,3 \cdot 1,333} = 13,4^\circ.$$

Необходимая поверхность охлаждения:

$$F = \frac{Q}{K \cdot \Delta t} = \frac{122 \cdot 0,59}{23,5 \cdot 13,4} = 209 \text{ м}^2,$$

или удельная поверхность на 1 т HNO_3 в сутки:

$$f = \frac{209}{24} = 8,7 \text{ м}^2.$$

По практическим данным, удельная поверхность этого холодильника равняется $4 \div 3 \text{ м}^2$. Очевидно, найденный расчетным путем коэффициент K нуждается в некоторой поправке за счет изменения α_1 , так как здесь мы имеем дело не с простым охлаждением газа, а с охлаждением газа при одновременной конденсации паров HNO_3 , и большая часть отводимого тепла приходится на долю полимеризации двуокиси азота. Все это видоизменяет процесс теплопередачи и влияет на величину α_1 .

По практическим данным, величина α_1 должна быть приблизительно в 3,0 раза выше найденной, т. е. $\alpha_1 = 150$.

Тогда:

$$K_1 = \frac{1}{\frac{1}{150} + \frac{1}{260} + \frac{0,002}{15}} = 93 \text{ кал/м}^2 \text{ град час,}$$

а необходимая поверхность охлаждения:

$$F = \frac{122 \cdot 0,59}{93 \cdot 13,4} = 98 \text{ м}^2,$$

что соответствует удельной поверхности:

$$f = \frac{98}{24} = \sim 4 \text{ м}^2.$$

Отбелочная колонна. Принимаем следующие условия для расчета отбелочной колонны:

1. Колонна вертикального типа с тарельчатой насадкой; обогрев через паровую рубашку. Внутренний диаметр колонны 350 мм, диаметр рубашки 420 мм. Высота нагреваемой стенки 5340 мм.

2. Применяемый насыщенный пар имеет давление 1,6 ата, температуру 112,7°, теплоту конденсации 531,4 кал/кг.

3. Температура отходящих из колонны газов 40°; температура отходящей из колонны кислоты 86°.

4. Тепловая нагрузка $Q = 335\,445 \text{ кал/час}$.

Находим среднюю температуру кислой смеси, поступающей в зону отбелки, как среднюю между температурой выходящих паров и температурой кипения 98%-ной кислоты, равной 86°:

$$t_{\text{ср}} = \frac{40 + 86}{2} = 63^\circ.$$

Тогда средняя разность температур в зоне отбелки будет:

$$\begin{array}{rcccl} \text{Пар} & & 112,7^\circ & \rightarrow & 112,7^\circ \\ \text{Кислота} & & 63^\circ & \leftarrow & 86^\circ \\ & & \hline & & 49,7^\circ & & 26,7^\circ \\ \Delta t & = & \frac{49,7 - 26,7}{2,3 \lg \frac{49,7}{26,7}} = \frac{23,0}{2,3 \cdot 0,27} = 37^\circ. \end{array}$$

Находим коэффициент теплоперевода α_1 от кипящей кислоты к стенке.

Для кипящей воды $\alpha_1 = \sim 2000 \text{ кал/м}^2 \text{ град час}$; для перехода к кислоте найдем поправочный коэффициент по уравнению

$$\varphi = \left(\frac{\lambda}{\lambda_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^{0,565} \left[\left(\frac{\gamma}{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^2 \frac{C \cdot \eta_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{H}_2\text{O}} \eta} \right]^{0,435},$$

где λ — теплопроводность 98%-ной кислоты, равная 0,7;

$\lambda_{\text{H}_2\text{O}}$ — теплопроводность воды, равная 0,5;

γ — плотность 98%-ной кислоты, равная 1,51 г/см³;

$\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ — плотность воды, равная 1,00 г/см³;

C — теплоемкость 98%-ной кислоты, равная 0,47 кал/г град;

$C_{\text{H}_2\text{O}}$ — теплоемкость воды, равная 1,0 кал/г град;

$\eta_{\text{H}_2\text{O}}$ — вязкость воды, равная 0,00653 пуаза;

η — вязкость 98%-ной кислоты, равная 0,0070 пуаза.

Подставляя в уравнение указанные значения, находим:

$$\varphi = \left(\frac{0,7}{0,5} \right)^{0,565} \left[(1,51)^2 \frac{0,47 \cdot 0,00653}{0,007} \right]^{0,435} = 1,21;$$

тогда:

$$d_1 = 2000 \cdot 1,210 = 2420 \text{ кал/м}^2 \text{ град час}.$$

Для определения коэффициента теплоперехода α_2 от конденсирующегося водяного пара к стенке воспользуемся уравнением *

$$\alpha_2 = \frac{\alpha'_2}{\sqrt[4]{H(t_{\text{пар}} - t_{\text{ст.}})}},$$

где α'_2 — коэффициент от конденсирующегося пара, берется из таблиц и зависит от температуры пограничного слоя;

H — высота вертикальной стенки, по которой стекает конденсат, в данном случае равная 5,34 м;

$t_{\text{пар}}$ — температура насыщенного пара, равная 112,7°;

$t_{\text{ст.}}$ — температура стенки со стороны пара (задаемся величиной, равной 99°).

Определим сначала температуру пограничного слоя;

$$t_{\text{погр.}} = \frac{112,7 + 99}{2} = 105,8^\circ.$$

Для этой температуры $\alpha'_2 = 10\,526 \text{ кал/м}^2$.

Подставив найденные значения в уравнение, получаем:

$$\alpha_2 = \frac{10\,526}{\sqrt[4]{5,34(112,7 - 99)}} = \frac{10\,526}{2,92} = 3610 \text{ кал/м}^2 \text{ град час}$$

Общий коэффициент теплопередачи:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{\delta}{\lambda}} = \frac{1}{\frac{1}{2420} + \frac{1}{3610} + \frac{0,008}{175}} = 1360 \text{ кал/м}^2 \text{ град час},$$

где δ — толщина стенки колонны, равная 0,008 м;

λ — теплопроводность стенки (из алюминия), равная 175 кал.

Проверим температуру стенки со стороны пара по уравнению

$$t_{\text{ст.}} = t_{\text{пар}} - \frac{K}{\alpha_2} \Delta t,$$

или

$$t_{\text{ст.}} = 112,7 - \frac{1360}{3610} 37 = 98,7^\circ,$$

что хорошо согласуется с допущенной величиной.

Необходимая поверхность нагрева будет равна:

$$F = \frac{Q}{K \Delta t} = \frac{335\,445}{1360 \cdot 37} = 6,65 \sim 7 \text{ м}^2.$$

Удельная поверхность на 1 т HNO_3 в сутки:

$$f = \frac{7}{24} = \sim 0,3 \text{ м}^2.$$

Удельный расход пара $\frac{335\,445}{531,4} = 630 \text{ кг}.$

* А р о н с, Теплоиспользующие аппараты.

Расчет числа тарелок колонны. Допустим, что смесь, поступающая в колонну, состоит из 700 кг азотной кислоты и 300 кг двуокиси азота.

Зададимся составом отгона 99 $\frac{9}{10}$ NO $\frac{2}{2}$, 1 $\frac{0}{10}$ HNO $\frac{3}{3}$ и составом остатка 99,9 $\frac{0}{10}$ HNO $\frac{3}{3}$, 0,1 $\frac{0}{10}$ NO $\frac{2}{2}$.

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 перевести значения из табл. 69 в молярные проценты.

Обозначим через:

X_A — содержание NO $\frac{2}{2}$ в жидкости, в $\frac{0}{10}$ мол.;

Y_A — содержание NO $\frac{2}{2}$ в парах, в $\frac{0}{10}$ мол.;

A — содержание NO $\frac{2}{2}$ в $\frac{0}{10}$ вес.;

B — содержание HNO $\frac{3}{3}$ в $\frac{0}{10}$ вес.

Тогда содержание в $\frac{0}{10}$ мол. определится из уравнения

$$X_A = \frac{\frac{A}{46}}{\frac{A}{46} + \frac{B}{63}},$$

где 46 — молекулярный вес NO $\frac{2}{2}$;

63 — молекулярный вес HNO $\frac{3}{3}$.

Ниже приводятся найденные таким образом составы паровой и жидкой фаз при 760 мм рт. ст.:

Температура кипения в °C	77	68	62	54	51
Содержание NO $\frac{2}{2}$ в парах в долях моля	0,665	0,85	0,91	0,94	0,95
Содержание NO $\frac{2}{2}$ в жидкости в долях моля	0,054	0,106	0,157	0,207	0,255
Температура кипения в °C	46	42	37	29	24,5
Содержание NO $\frac{2}{2}$ в парах в долях моля	0,965	0,972	0,979	0,985	0,99
Содержание NO $\frac{2}{2}$ в жидкости в долях моля	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 (см. диаграмму на рис. 100).

Выразим в молярных долях содержание NO $\frac{2}{2}$ в свежем растворе, в выходящих из колонны парах и в отходящей из колонны азотной кислоте:

в растворе:

$$X_p = \frac{\frac{30}{46}}{\frac{30}{46} + \frac{70}{63}} = 0,370,$$

в выходящих парах:

$$X_{II} = \frac{\frac{99}{46}}{\frac{99}{46} + \frac{1}{63}} = 0,993.$$

в выходящей кислоте:

$$X_k = \frac{\frac{0,1}{46}}{\frac{0,1}{46} + \frac{99,9}{63}} = 0,00137.$$

Восстанавливаем три перпендикуляра до пересечения с линией равновесия из точек, соответствующих значениям X_k , X_p , X_{II} (точки D, B, A).

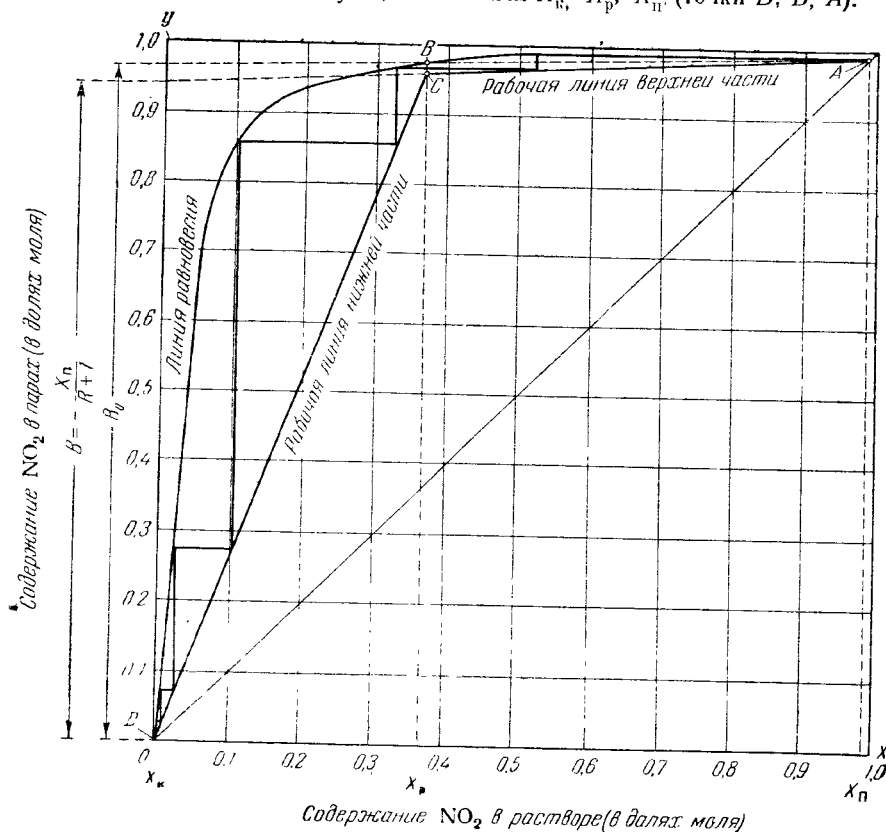


Рис. 100. Диаграмма для определения числа тарелок при термическом разложении раствора $\text{HNO}_3\text{--NO}_2$.

Для нахождения минимального значения флегмового числа по уравнению

$$R_{\text{мин.}} = \frac{X_{II} - B_0}{B_0}$$

находим графически значение B_0 , для чего проводим прямую через точки A и B, которая отсекает на оси Y_a значение $B_0 = 0,965$.

$$R_{\text{мин.}} = \frac{0,993 - 0,965}{0,965} = 0,0364.$$

Принимаем рабочее значение флегмового числа 0,05. Для построения рабочей линии определим значение B по уравнению

$$B = \frac{X_{\pi}}{R + 1} = \frac{0,993}{0,05 + 1} = 0,945.$$

Проводим прямую линию, соединяющую точку A с точкой на ординате, соответствующей значению $B = 0,945$. Она пересекает ординату X_p в точке C . Точку C соединяем с точкой D и точкой A .

Прямая $A-C$ есть рабочая линия верхней части колонны, т. е. выше места ввода свежего раствора, а линия $C-D$ — рабочая линия для нижней части колонны.

Строим прямоугольные треугольники между линией 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 число горизонтальных отрезков $n = 6$, что соответствует шести теоретическим тарелкам. Так как коэффициент полезного действия тарелки не больше 0,5, то число рабочих тарелок составит:

$$n = \frac{6}{0,5} = 12.$$

Ордината X_p пересекает вторую тарелку сверху, следовательно, свежий раствор окислов азота в азотной кислоте поступает на вторую теоретическую или четвертую практическую тарелку.

Конденсатор окислов азота. Принимаем для расчета следующие условия:

1. Газ состоит на 100% из $\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$.
2. Аппарат представляет собой трубчатку вертикального типа: внутренний диаметр труб 26 мм, внешний 32 мм; трубы алюминиевые, длина 7000 мм. Скорость движения газа в трубах $w_1 = 3,65$ м/сек. Скорость движения распада в межтрубном пространстве $w_2 = 0,02$ м/сек.
3. Температурный режим:

В 1-й зоне: газы	$40^\circ \rightarrow$	22°
" : газы	$12^\circ \leftarrow$	15°
Во 2-й " : газы	$22^\circ \rightarrow$	10°
" : газы	$12^\circ \leftarrow$	15°

4. Тепловая нагрузка:

В 1-й зоне	$Q_1 = 34910$ кал
Во 2-й "	$Q_2 = 162038$ "

Первая зона

Находим среднюю разность температур:

$$\Delta t = \frac{52 - 37}{2,3 \lg \frac{52}{37}} = \frac{15}{2,3 \cdot 0,148} = 44^\circ.$$

Коэффициент теплоперехода α_1 находим по уравнению

$$\alpha_1 = \varphi \cdot b \cdot 23,7 \cdot L^{-0,05} \cdot d^{-0,16} \cdot P \cdot w^{0,79},$$

Определим поправочный коэффициент φ при переходе от воздуха к окислам азота.

Имеем:

Теплоемкость воздуха $C_{p_{\text{в}}} = 0,241 \text{ кал/г град};$

„ окислов $C_{p_{\text{г}}} = 0,18 \text{ кал/г град};$

Теплопроводность воздуха $\lambda_{\text{в}} = 0,0222;$

„ окислов $\lambda_{\text{г}} = 0,0325;$

Плотность воздуха $\gamma_{\text{в}} = 1,293 \text{ г/л};$

„ окислов $\gamma_{\text{г}} = 3,5 \text{ г/л}.$

Тогда:

$$\varphi = \left(\frac{\lambda_{\text{г}}}{\lambda_{\text{в}}} \right)^{0,21} \left(\frac{C_{p_{\text{г}}} \cdot \gamma_{\text{г}}}{C_{p_{\text{в}}} \cdot \gamma_{\text{в}}} \right)^{0,79} = \left(\frac{0,0325}{0,0222} \right)^{0,21} \left(\frac{0,18 \cdot 3,5}{0,241 \cdot 1,293} \right)^{0,79} = 1,920.$$

Находим:

$$\alpha_1 = 1,92 \cdot 0,16 \cdot 23,7 \cdot 7^{-0,05} \cdot 0,026^{-0,16} \cdot 3,65^{0,79} = 32,2 \text{ кал/м}^2 \text{ град час}.$$

Определим коэффициент теплоперехода от рассола к стенке α_2 по уравнению

$$\alpha_2 = 245 \sqrt[3]{\frac{t_{\text{ст.}} - t_{\text{ж}}}{\eta}}.$$

Средняя температура рассола:

$$t_{\text{ж}} = \frac{-15 + (-12)}{2} = -13,5^\circ.$$

Температуру стенки принимаем равной $\sim -9^\circ$ и вязкость $\eta = 3,4 \text{ г}.$

Тогда:

$$\alpha_2 = 245 \cdot \sqrt[3]{\frac{-9 + 13,5}{3,4}} = 270 \text{ кал/м}^2 \text{ град час}.$$

Общий коэффициент теплопередачи будет:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{\delta}{\lambda}} = \frac{1}{\frac{1}{32,2} + \frac{1}{270} + \frac{0,003}{175}} = 28,8 \text{ кал/м}^2 \text{ град час}.$$

Требуемая поверхность охлаждения для 1-й зоны:

$$F = \frac{Q}{K \Delta t} = \frac{34910}{28,8 \cdot 44} = 27,6 \text{ м}^2.$$

Вторая зона

Находим коэффициент теплоперехода α_1 от конденсирующихся окислов азота к стенке по уравнению *

$$\alpha_1 = 7200 \frac{\lambda}{\eta},$$

где λ — теплопроводность жидкости, равная $0,7 \text{ кал/м}^2 \text{ град час}$;
 η — вязкость жидкости, равная $0,8$ сантипуаза.
 Подставляя значения в уравнение, получаем:

$$\alpha_1 = 7200 \cdot 0,7 \frac{1}{0,8} = 6300 \text{ кал/м}^2 \text{ град час.}$$

По предыдущему расчету:

$$\alpha_2 = 270 \text{ кал/м}^2 \text{ град час.}$$

Общий коэффициент теплопередачи:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{\delta}{\lambda}} = \frac{1}{\frac{1}{6300} + \frac{1}{270} + \frac{0,003}{175}} = 258 \text{ кал/м}^2 \text{ град час.}$$

Средняя разность температур:

Газ	22°	→	—10°
Рассол	—12°	←	—15°
	34°		5°

$$\Delta t = \frac{34 - 5}{2,3 \lg \frac{34}{5}} = \frac{29}{2,3 \cdot 0,832} = 15,2^\circ.$$

Требуемая поверхность охлаждения для 2-й зоны:

$$F = \frac{Q}{K \Delta t} = \frac{162 \cdot 038}{258 \cdot 15,2} = 41,3 \text{ м}^2.$$

Общая поверхность теплопередачи по двум зонам:

$$\sum F = 27,6 + 41,3 = 68,9 \sim 70 \text{ м}^2,$$

что соответствует удельной поверхности на 1 т HNO_3 в сутки:

$$f = \frac{70}{24} = 2,92 \sim 3 \text{ м}^2.$$

Практически удельная поверхность достигает $3,5 \text{ м}^2$ при использовании воды в холодное время года в первой по ходу газа трубчатке.

* Фокин и Павлов, Расчеты типовой химической аппаратуры, 1929 г.

КОНТРОЛЬ ПРОИЗВОДСТВА

Для правильного проведения процессов, экономного расходования материалов и энергии, а также создания безопасных условий в работе установки необходимо строго контролировать отдельные стадии процесса.

Контроль процесса производства азотной кислоты осуществляется посредством систематического анализа отбираемых проб и применения контрольно-измерительных приборов, которые можно разделить на 2 группы:

1. Приборы, показывающие тот или иной параметр процесса с качественной или количественной стороны. Сюда относятся термометры, манометры, расходомеры, счетчики и т. д.

2. Приборы, которые активно участвуют в регулировании технологического процесса, ограничивают отступления от нормального технологического режима, предупреждают возможность аварии и даже, в случае необходимости, останавливают работу цеха. Сюда относятся предохранительные клапаны, терморегуляторы, регуляторы давления, отсекатели, прекращающие подачу аммиака в контактный аппарат, и т. д. Все эти приборы нашли широкое применение на азотнокислотных заводах.

В настоящей книге контрольно-измерительные приборы не рассматриваются, а излагаются лишь методы химического контроля.

73. Определение степени контактирования

Степень контактирования определяют анализом проб газовой смеси до и после катализатора. Одновременно производят два параллельных анализа.

Четыре шарообразные колбы, емкостью по 0,5—0,6 л, тщательно промывают водой и шлифы их протирают фильтровальной бумагой. Шлифы и краны смазывают ланолиновой смазкой. В шары, предназначенные для забора аммиака, наливают по 25 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 и добавляют по 2—3 капли метил-красного. В шары, предназначенные для забора нитрозных газов, наливают по 25 мл 1,5%-ного раствора нейтральной перекиси водорода. Из всех четырех шаров лабораторным вакуум-насосом или водоструйным насосом выкачивают воздух до тех пор, пока находящаяся там жидкость не станет кипеть. После

этого шары протирают снаружи сухим полотенцем и взвешивают на аналитических весах.

Пробы аммиачно-воздушной (или аммиачно-воздушно-кислородной) смеси и нитрозного газа отбирают одновременно. В системах, работающих под давлением, перед забором пробы открывают вентили на отборниках и продувают линию сильной струей газа из аппарата. После этого газовый поток ослабляют и в патрубок газохода погружают трубку шарообразной колбы. Вслед за первой парой проб, не закрывая газоходов, сразу же отбирают вторую пару проб. Отобранные пробы относят в весовую комнату; когда пробы примут температуру окружающей атмосферы, шары протирают сухим полотенцем и взвешивают. По разности весов до и после забора проб вычисляют величину навески отобранных газов.

Шары с пробой аммиачно-воздушной смеси энергично встряхивают, чтобы аммиак целиком поглотился находящейся в колбе кислотой. После этого в шары пускают воздух, шлифы промывают дистиллированной водой, причем промывные воды сливают в шары. Избыток кислоты оттитровывают прямо в шарах 0,1 н. раствором NaOH или КОН.

Шары с нитрозными газами также хорошо встряхивают для того, чтобы полностью прошло окисление и поглощение окислов азота. Затем впускают воздух, снимают шлифы и промывают их дистиллированной водой. Промывные воды присоединяют к жидкости в шарах. Содержимое шаров титруют 0,1 н. раствором едкого натра (или кали).

Расчет ведут по следующим формулам:

1. Содержание NH_3 в аммиачно-воздушной смеси определяют по формуле

$$\% \text{NH}_3 = 100 \frac{(25 \cdot K_{\text{H}_2\text{SO}_4} - v_{\text{NaOH}} \cdot K_{\text{NaOH}}) \cdot 0,001703}{g},$$

где $K_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ — поправка 0,1 н. раствора H_2SO_4 ;

v_{NaOH} — число мл 0,1 н. раствора NaOH, израсходованное на титрование;

K_{NaOH} — поправка 0,1 н. раствора NaOH;

0,001703 — количество аммиака в г, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 ;

g — навеска газа.

2. Содержание NH_3 , окисленного до окиси азота, вычисляют по формуле

$$\% \text{NH}_{3(\text{ок.})} = 100 \frac{v_{\text{NaOH}} \cdot K_{\text{NaOH}} \cdot 0,001703}{g'},$$

где v_{NaOH} — число мл 0,1 н. раствора NaOH, израсходованное на титрование;

0,001703 — количество аммиака в g , соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора NaOH;

g' — навеска газа.

Для расчета степени контактирования (в %) 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 это содержание в % объемн.:

$$\frac{242,75 \cdot \% \text{NH}_3}{142,75 + \% \text{NH}_3}.$$

74. Определение содержания окиси азота и кислорода в выхлопных газах

К отводным трубкам 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 входа 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 для определения содержания окиси азота.

Определение содержания окиси азота. Для отбора пробы совершенно сухую бутылку, емкостью 1—2 л, подставляют под непрерывную струю выхлопных газов, причем подводящая газ трубка опущена до самого дна бутылки. Продувание бутылки производят в течение 5 мин., после чего трубку быстро вынимают и бутылку, заполненную испытуемым газом, закрывают резиновой пробкой с проходящей через нее трубкой с краном. В системах, работающих под атмосферным давлением, отбор пробы в бутылку производят при помощи аспиратора.

В бутылку через кран вводят из промывалки 25—30 мл дистиллированной воды, не содержащей углекислоты. Бутылку хорошо встряхивают для полного поглощения окислов азота, затем открывают кран, вынимают пробку, споласкивают ее и содержимое бутылки выливают в колбу емкостью 200—300 мл. В эту же колбу сливают промывные воды от промывания пробки и бутылки. Бутылку следует промыть 3—4 раза, каждый раз наливая по 20—25 мл дистиллированной воды. Все содержимое колбы оттитровывают 0,1 н. раствором NaOH (или KOH) в присутствии индикатора метил-красного.

Содержание NO вычисляют по формуле

$$\% \text{ NO} = 100 \frac{v_{\text{NaOH}} \cdot K_{\text{NaOH}} \cdot 2,24 (273 + t) 760}{V \cdot 273 \cdot P},$$

где v_{NaOH} — число *мл* 0,1 н. раствора NaOH, израсходованное на титрование;

K_{NaOH} — поправка 0,1 н. раствора NaOH;

2,24 — число *мл* NO, соответствующее 1 *мл* 0,1 н. раствора;

t — температура помещения, где отбирается проба;

V — емкость бутылки в *мл*;

P — атмосферное давление в *мм* рт. ст.

Определение содержания кислорода. Для поглощения кислорода в поглотительную пипетку аппарата Орса наливают щелочной раствор гидросернистокислого натрия или пирогаллола. Поглотительные пипетки должны быть заполнены раствором до метки; бюретка должна быть заполнена водой.

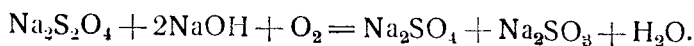
Приступая к анализу, несколько раз промывают бюретку анализируемым газом, затем заполняют ее газом до метки 100 *мл*.

Вначале газ из бюретки пропускают несколько раз в поглотительную пипетку (как описано ниже), заполненную 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 гидросернистокислого натрия, и отдает ему кислород. Постепенно опускают уравнительную склянку и заставляют при этом газ переходить обратно в бюретку, продолжая это до тех пор, пока жидкость в пипетке не дойдет до начального уровня. Так перегоняют газ из бюретки в поглотительную пипетку от 3 до 6 раз в зависимости от свежести раствора гидросернистокислого 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, замеренное по шкале бюретки, дает непосредственно содержание его в объемных процентах в газовой смеси.

Щелочной раствор гидросернистокислого натрия является хорошим поглотителем для кислорода.

Поглощение кислорода происходит по уравнению



Для приготовления раствора гидросернистокислого натрия 10 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ растворяют в 50 мл воды и прибавляют 50 мл 10%-ного раствора NaOH .

Щелочной раствор пирогаллола готовят 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.

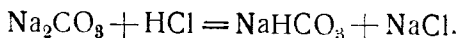
Вновь собранный или залитый свежими растворами поглотительный прибор Орса необходимо проверить посредством определения содержания кислорода в обычном атмосферном воздухе, в котором, как известно, содержится 20,9% кислорода.

Колориметрический способ определения окислов азота в выхлопных нитрозных газах. Для определения содержания окислов азота в выхлопных нитрозных газах применяют колориметр И. Н. Кузьминых и Э. Я. Турхан. В качестве эталонов служит набор стандартных трубок, цвет которых соответствует определенному содержанию окислов азота. Анализируемый газ пропускают через сухую трубку такого же размера, как стандартная, и, сравнивая цвет газа с эталоном, судят о содержании двуокиси азота. Наблюдение ведут с торцевой части трубки.

Затем краны трубки закрывают и выжидают, пока имеющаяся в газе окись азота не окислится до двуокиси азота. Последний анализ дает общее содержание окислов азота в пробе, а первый — содержание в ней двуокиси азота. Этот метод анализа дает хорошие результаты, если в трубках не будут конденсироваться пары воды.

75. Анализ щелоков, поступающих на инверсию

Определение углекислого натрия. В колбу емкостью 250 мл берут при помощи пипетки 5 мл испытуемого щелока и разбавляют 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 вычисляют по формуле

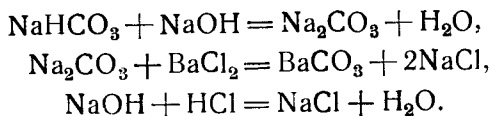
$$\text{Na}_2\text{CO}_3 (г/л) = 1000 \frac{v_{\text{HCl}} \cdot K_{\text{HCl}} \cdot 0,0106}{5},$$

где v_{HCl} — число мл 0,1 н. раствора HCl , израсходованное на титрование;

K_{HCl} — поправка 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 испытуемого щелока берут при помощи пипетки в колбу и добавляют в эту же колбу 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 вычисляют по формуле

$$\text{NaHCO}_3 (\text{г/л}) = 1000 \frac{(K_{\text{NaOH}} \cdot 20 - K_{\text{HCl}} \cdot v_{\text{HCl}}) \cdot 0,0084}{10},$$

где K_{NaOH} — поправка 0,1 н. раствора NaOH;

K_{HCl} — поправка 0,1 н. раствора HCl;

v_{HCl} — число мл 0,1 н. раствора HCl, израсходованное на титрование избытка едкого натра;

0,0084 — количество NaHCO_3 в г, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора.

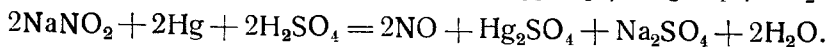
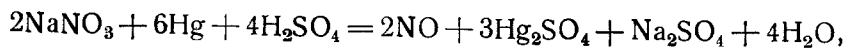
Определение азотнокислого и азотистокислого натрия. При определении азотнокислого и азотистокислого натрия берут 5 мл испытуемого щелока в стакан емкостью 250 мл, туда же добавляют 30—50 мл баритовой воды для осаждения углекислоты в виде углекислого бария. Осаждение ведут в горячем растворе. Раствор фильтруют в мерную колбу емкостью 250 мл и полученный осадок хорошо промывают. Промытый осадок выбрасывают, а фильтрат вместе с промывными водами в колбе разбавляют 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 крана, а в уравнительной трубке уровень ртути был не ниже чем на 5 см от резиновой трубки. Бюретку и трубку закрепляют в штативе. В воронку нитрометра наливают из колбы 5 мл приготовленного раствора и осторожным поворотом крана раствор вводят в бюретку. Воронку промывают 1—2 мл дистиллированной воды, ко-

торую также спускают в бюретку. После этого в нитрометр вводят 5 мл серной кислоты уд. в. 1,84. При введении в бюретку пробы, промывной воды и кислоты необходимо следить за тем, чтобы вместе с жидкостью не попадали туда пузырьки воздуха. Затем бюретку вынимают из штатива и энергично встряхивают для лучшего соприкосновения реагентов друг с другом.

Реакция протекает по уравнениям:



Образующаяся при 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. Это достигается тем, что в воронку наливают воды и устанавливают бюретку так, чтобы при открытом кране вода в нее не поступала и чтобы газ не выходил через воду в атмосферу. При этом положении измеряют объем газа в бюретке.

Замеренный объем газа приводят к нормальным условиям по формуле

$$V_0 = V \frac{P}{760(1 + 0,00367 \cdot t)},$$

где V_0 — объем при нормальных условиях (0° и 760 мм рт. ст.);

V — замеренный объем в мл;

P — атмосферное давление в мм;

t — температура окружающей атмосферы.

Содержание NaNO_3 и NaNO_2 в пересчете на NaNO_3 вычисляют по формуле

$$\text{NaNO}_3 (г/л) = \frac{V_0 \cdot 0,00379 \cdot 250 \cdot 1000}{5 \cdot 5},$$

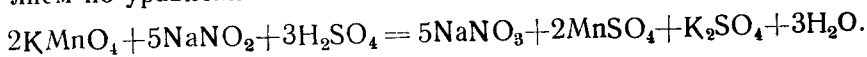
где V_0 — объем окиси азота при нормальных условиях;

0,00379 — количество NaNO_3 в г, соответствующее 1 мл газообразной окиси азота.

Определение содержания азотистокислого натрия. Предварительно в колбе готовят воду, не содержащую восстанавливающих веществ. К 1 л воды прибавляют 50 мл серной кислоты уд. в. 1,84; воду нагревают до $60-70^\circ$ и титруют 0,1 н. раствором KMnO_4 до исчезновения розоватой окраски. Ранее приготовленный разбавленный испытуемый раствор переводят в бюретку. В колбу наливают 10 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 и в нее же доливают воду, не содержащую восстановителей, до объема

100—150 мл, нагревают до 40—50° и титруют испытуемым разбавленным раствором щелока до цвета этой воды.

Азотистокислый натрий реагирует с марганцовокислым калием по уравнению



Содержание NaNO_2 вычисляют по формуле

$$\text{NaNO}_2 (г/л) = \frac{K_{\text{KMnO}_4} \cdot 10 \cdot 0,00345 \cdot 250 \cdot 1000}{v_{\text{щ}} \cdot 5},$$

где K_{KMnO_4} — поправка 0,1 н. раствора KMnO_4 ;

0,00345 — количество NaNO_2 в г, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора;

$v_{\text{щ}}$ — число мл раствора щелока, израсходованное на титрование.

Полученный результат умножают на коэффициент 1,23 и вычитают из рассчитанного по показателям нитрометра количества азотнокислого натрия. Получается истинное содержание азотнокислого натрия в испытуемом щелоке.

76. Анализ азотной кислоты

Определение концентрации азотной кислоты ареометром. Если пробу отбирают из аппарата, то первую порцию кислоты, оставшуюся в пробоотборной трубке, сливают, чтобы быть уверенным 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 нужно обязательно надевать резиновые перчатки и очки. В цилиндр с пробой кислоты погружают ареометр и термометр. Отсчет показаний по термометру и ареометру производят тогда, когда установится температура, причем ареометр и термометр не должны соприкасаться между собой и не должны касаться стенок цилиндра. Отсчет производят по верхнему краю мениска. Концентрацию кислоты находят по таблицам, приведенным в приложении.

Определение общей кислотности. Стекланную ампулку с длинным оттянутым в капилляр концом взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,1 мг, нагревают на слабом пламени спиртовки 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 спиртовке. Ампулку с кислотой взвешивают. Разница между вторым и первым взвешиваниями является навеской кислоты.

Взвешенную ампулку помещают в банку из белого стекла, в которую предварительно налито 100—150 мл дестиллированной воды, и раздавливают стеклянной палочкой ампулку. Тщательно раздробляют все кусочки капилляра и энергично перемешивают. Затем добавляют избыток 1 н. раствора NaOH (при навеске кислоты в 2 г требуется 35 мл раствора щелочи), несколько капель метил-оранжевого и оттитровывают избыток щелочи 1 н. раствором HCl. Делают два параллельных определения.

Общую кислотность вычисляют по формуле

$$\% \text{HNO}_3 = 100 \frac{(v_{\text{NaOH}} \cdot K_{\text{NaOH}} - v_{\text{HCl}} \cdot K_{\text{HCl}}) 0,063}{g},$$

где v_{NaOH} — число мл 1 н. раствора NaOH, взятое для титрования;

K_{NaOH} — поправка 1 н. раствора NaOH;

v_{HCl} — число мл 1 н. раствора HCl, израсходованное на обратное титрование;

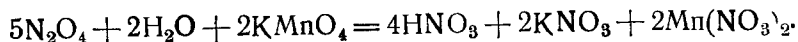
K_{HCl} — поправка 1 н. раствора HCl;

0,063 — количество HNO₃ в г, соответствующее 1 мл 1 н. раствора;

g — навеска анализируемой кислоты.

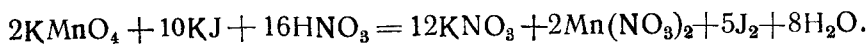
Расхождение между параллельными определениями не должно превышать 0,3%.

Определение содержания окислов азота. В коническую колбу наливают около 100 мл воды и 20 мл 0,1 н. раствора KMnO₄ и нагревают до 40—50°. Анализируемую кислоту набирают в пипетку Лунге — Рея и взвешивают ее на аналитических весах. Затем 10—12 г кислоты выливают из пипетки в колбу с раствором марганцовокислого калия. 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 к нему добавляют 10 мл 20%-ного раствора KJ, при взаимодействии которого с избытком марганцовокислого калия выделяется свободный иод по реакции



Выделившийся иод оттитровывают раствором Na₂S₂O₃, добавляя в конце титрования 1—2 мл раствора крахмала.

Содержание окислов азота в пересчете на N_2O_4 вычисляют по формуле

$$^0_{10} N_2O_4 = 100 \frac{(v_{KMnO_4} \cdot K_{KMnO_4} - v_{Na_2S_2O_3} \cdot K_{Na_2S_2O_3}) 0,0046}{g},$$

где v_{KMnO_4} — число *мл* взятого для анализа 0,1 н. раствора $KMnO_4$;

K_{KMnO_4} — поправка 0,1 н. раствора $KMnO_4$;

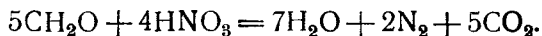
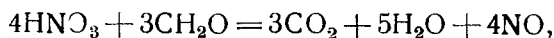
$v_{Na_2S_2O_3}$ — число *мл* 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованное на обратное титрование;

$K_{Na_2S_2O_3}$ — поправка 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$;

0,0046 — количество N_2O_4 в г, соответствующее 1 *мл* 0,1 н. раствора;

g — навеска кислоты.

Определение содержания серной кислоты. Набирают анализируемую кислоту в пипетку Лунге — Рея и взвешивают ее на аналитических весах с точностью до 0,1 *мг*; 8—10 г кислоты из пипетки выпускают в фарфоровую чашку и пипетку снова взвешивают. Разность между этими весами дает навеску кислоты. Кислоту в чашке упаривают на водяной бане до удаления главной массы 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 метил-оранжевого и титруют 1 н. раствором $NaOH$.

Содержание H_2SO_4 вычисляют по формуле

$$^0_{10} H_2SO_4 = 100 \frac{v_{NaOH} \cdot K_{NaOH} \cdot 0,049}{g},$$

где v_{NaOH} — число *мл* 1 н. раствора $NaOH$, израсходованное на титрование;

K_{NaOH} — поправка 1 н. раствора $NaOH$;

0,049 — количество H_2SO_4 в г, соответствующее 1 *мл* 0,1 н. раствора;

g — навеска кислоты.

Содержание азотной кислоты вычисляют, исходя из общей кислотности и содержания H_2SO_4 , по формуле

$$^0_{10} HNO_3 = (^0_{10} HNO_3)_{об} - 1,29 \cdot ^0_{10} H_2SO_4.$$

77. Анализ серной кислоты

Определение содержания серной и азотной кислот в отработанной кислоте. Набирают в цилиндр столько кислоты, чтобы после погружения ареометра он был заполнен кислотой до краев. Затем погружают туда ареометр и термометр. Когда температура установится, делают отсчет. При отсчете показаний 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, замеренный при температуре t ;

a — температурный коэффициент для серной кислоты удельного веса.

Ниже приведены значения температурного коэффициента a для серной кислоты удельного веса:

уд. вес	a	уд. вес	a
1,46—1,48	0,00080	1,61—1,64	0,00095
1,48—1,55	0,00085	1,64—1,69	0,00100
1,55—1,61	0,00090		

Из рассчитанного таким образом d_{15} находят по таблице содержание серной кислоты.

Для определения содержания азотной кислоты в пробирку наливают до первой метки серную кислоту (8,5 мл), затем до второй метки раствор соли Мора (1,5 мл) и добавляют пипеткой 0,5 мл исследуемой кислоты. Раствор тщательно перемешивают. Образующаяся вишнево-красная окраска сравнивается со шкалой эталонов. Эталон, окраска которого соответствует окраске испытуемой пробы, прямо показывает 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 ней 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 ее должна быть не ниже 90%.

Соль Мора. 130 г соли Мора растворяют 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 из бесцветного стекла одинакового диаметра. В них наливают по 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 запаивают 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, с соответствующим количеством титрованного 0,1; 1 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 пригодны 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 между весами стаканчика с кислотой и пустого.

В стакан или колбу наливают 100–150 мл дистиллированной воды, опускают туда стаканчик с купоросным маслом, размешивают, добавляют несколько капель метил-оранжевого и титруют 1 н. раствором NaOH .

Содержание H_2SO_4 вычисляют по формуле

$$\frac{\text{г}}{\text{г}} \text{H}_2\text{SO}_4 = 100 \frac{v_{\text{NaOH}} \cdot K_{\text{NaOH}} \cdot 0,049}{g},$$

где v_{NaOH} — число мл 1 н. раствора NaOH , израсходованное на титрование;

K_{NaOH} — поправка 0,1 н. раствора NaOH ;

0,049 — количество H_2SO_4 в г, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора;

g — навеска купоросного масла.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Д. А. Эпштейн. Синтетическая азотная кислота. Госхимиздат, М. Л., 1933.
И. М. Лукьянов. Курс химической технологии минеральных веществ, часть I, ГХТИ, Л. М., 1935.
М. Федоров. Биологическая фиксация азота атмосферы, 1948.
И. Е. Ададуров. Азотная кислота, Госхимиздат, 1934.
Д. А. Эпштейн. Химия и технология связанного азота, ОНТИ, М., 1935.
В. А. Каржавин. Расчеты по технологии связанного азота, ОНТИ, 1935.
И. И. Андреев. Исследования в области азотных соединений, НХТИ, 1922.
А. К. Колосов. Контактное производство азотной кислоты, НХТИ, 1923.
Д. Гамбург. Основоположник азотной промышленности России, И. И. Андреев. Усп. Хим. 14 (1945). И. И. Андреев. Успехи химии. XIV, 3, 239 (1945).
-

I. Сравнение единиц концентрации водных растворов азотной кислоты при 20°

Содержание HNO ₃			Удельный вес (плотность) в г/см ³	Содержание HNO ₃			Удельный вес (плотность) в г/см ³
% вес.	в г/л	в % мол.		% вес.	в г/л	в % мол.	
1	10,04	0,29	1,004	51	671,2	22,93	1,316
2	20,18	0,58	1,009	52	687,4	23,64	1,322
3	30,44	0,88	1,015	53	703,7	24,38	1,328
4	40,80	1,18	1,020	54	720,1	25,13	1,3335
5	51,28	1,48	1,026	55	736,3	25,90	1,339
6	61,87	1,79	1,031	56	753,1	26,68	1,345
7	72,58	2,11	1,037	57	769,8	27,48	1,351
8	83,42	2,42	1,043	58	786,5	28,30	1,356
9	94,37	2,75	1,0485	59	803,2	29,15	1,361
10	105,4	3,08	1,054	60	820,0	30,02	1,367
11	116,6	3,41	1,060	61	836,9	30,90	1,372
12	127,9	3,75	1,066	62	853,7	31,81	1,377
13	139,4	4,09	1,072	63	870,5	32,74	1,382
14	150,9	4,45	1,078	64	887,4	33,70	1,387
15	162,6	4,80	1,084	65	904,3	34,68	1,391
16	174,4	5,17	1,090	66	921,3	35,69	1,396
17	186,4	5,53	1,0965	67	938,3	36,73	1,400
18	198,5	5,91	1,103	68	955,3	37,79	1,405
19	210,7	6,29	1,109	69	972,3	38,89	1,409
20	223,0	6,67	1,115	70	989,4	40,02	1,413
21	235,5	7,06	1,1215	71	1006	41,16	1,418
22	248,1	7,46	1,128	72	1024	42,35	1,422
23	260,8	7,87	1,134	73	1041	43,59	1,426
24	273,7	8,28	1,141	74	1058	44,88	1,430
25	286,7	8,70	1,147	75	1075	46,16	1,434
26	299,9	9,13	1,153	76	1093	47,52	1,4375
27	313,2	9,56	1,1605	77	1110	48,90	1,441
28	326,6	10,01	1,167	78	1127	50,34	1,445
29	340,3	10,46	1,173	79	1144	51,82	1,449
30	364,0	10,91	1,180	80	1162	53,35	1,452
31	367,9	11,38	1,187	81	1179	54,93	1,456
32	381,9	11,86	1,193	82	1196	56,57	1,459
32	396,1	12,35	1,200	83	1214	58,27	1,462
34	410,4	12,84	1,207	84	1231	60,03	1,466
35	424,9	13,34	1,214	85	1248	61,84	1,469
36	439,4	13,85	1,2205	86	1266	63,72	1,472
37	454,0	14,38	1,227	87	1283	65,68	1,475
38	468,7	14,91	1,234	88	1300	67,71	1,477
39	483,6	15,46	1,240	89	1317	69,82	1,480
40	498,5	16,01	1,246	90	1334	72,02	1,483
41	513,6	16,58	1,253	91	1351	74,30	1,485
42	528,8	17,16	1,259	92	1368	76,68	1,487
43	544,2	17,74	1,266	93	1385	79,16	1,489
44	559,6	18,34	1,272	94	1402	81,75	1,491
45	575,2	18,96	1,278	95	1419	84,45	1,493
46	591,0	19,59	1,285	96	1435	87,28	1,495
47	606,8	20,23	1,291	97	1452	90,24	1,4975
48	622,8	20,88	1,298	98	1471	93,34	1,501
49	639,0	21,54	1,304	99	1491	96,59	1,5055
50	655,0	22,23	1,310	00	1513	100,0	1,513

II. Плотность водных растворов азотной кислоты в г/см³ при различных температурах

Содержание HNO ₃ в %	Температура в °C								
	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	0,9820
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	—	—	—
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	1,4337	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	—	—	—	—

Продолжение

Содержание HNO_3 в %	Температура в °C								
	5	10	15	20	30	40	60	80	100
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	1,4881	—	—	—	—
100	1,5378	1,5293	1,5211	1,5126	1,4948	—	—	—	—

III. Парциальное давление паров азотной кислоты (p_{HNO_3}) и воды ($p_{\text{H}_2\text{O}}$) и полное давление паров (P) над водными растворами азотной кислоты в мм рт. ст.

Температура в °C	Содержание HNO_3 в %								
	20			25			30		
	p_{HNO_3}	$p_{\text{H}_2\text{O}}$	P	p_{HNO_3}	$p_{\text{H}_2\text{O}}$	P	p_{HNO_3}	$p_{\text{H}_2\text{O}}$	P
0	—	4,1	4,1	—	3,8	3,8	—	3,6	3,6
5	—	5,7	5,7	—	5,4	5,4	—	5,0	5,0
10	—	8,0	8,0	—	7,6	7,6	—	7,1	7,1
15	—	10,9	10,9	—	10,3	10,3	—	9,7	9,7
20	—	15,2	15,2	—	14,2	14,2	—	13,2	13,2
25	—	20,6	20,6	—	19,2	19,2	—	17,8	17,8
30	—	27,6	27,6	—	25,7	25,7	0,05	23,8	23,8
35	—	36,5	36,5	0,04	33,8	33,8	0,07	31,1	31,2
40	—	47,5	47,5	0,06	44,0	44,1	0,11	41,0	41,1
45	0,05	62	62	0,09	57,5	57,6	0,17	53,0	53,2
50	0,07	80	80	0,13	75	75	0,25	69	69
55	0,09	100	100	0,18	94	94	0,35	87	87
60	0,13	128	128	0,28	121	121	0,51	113	114
65	0,19	162	162	0,40	151	151	0,71	140	141
70	0,27	200	200	0,54	187	188	1,00	174	175
75	0,38	250	250	0,77	234	235	1,38	217	218
80	0,53	307	308	1,05	287	288	1,87	267	269
85	0,74	379	380	1,44	352	353	2,53	325	328
90	1,01	458	459	1,95	426	428	3,38	393	396
95	1,37	555	556	2,62	517	520	4,53	478	483
100	1,87	675	677	3,50	628	632	6,05	580	586
105	2,50	800	803	4,65	745	750	7,90	690	698

Продолжение

Темпе- ратура в °C	Содержание HNO_3 в %								
	35			40			45		
	ρ_{HNO_3}	$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$	ρ	ρ_{HNO_3}	$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$	ρ	ρ_{HNO_3}	$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$	ρ
0	—	3,3	3,3	—	3,0	3,0	—	2,6	2,6
5	—	4,6	4,6	—	4,2	4,2	0,05	3,6	3,6
10	—	6,5	6,5	—	5,8	5,8	0,07	5,0	5,1
15	—	8,9	8,9	0,07	8,0	8,0	0,10	6,9	7,0
20	—	12,0	12,0	0,09	10,8	10,9	0,15	9,4	9,5
25	0,07	16,2	16,3	0,12	14,6	14,7	0,23	12,7	13,0
30	0,09	21,7	21,8	0,17	19,5	19,7	0,33	16,9	17,2
35	0,13	28,3	28,4	0,25	25,5	25,7	0,48	22,3	22,8
40	0,20	37,7	37,9	0,36	33,6	34,0	0,68	29,3	30,0
45	0,28	48,0	48,3	0,52	43,2	43,7	0,96	38,0	39,0
50	0,42	63	63	0,75	56,0	56,8	1,35	49,5	50,8
55	0,59	79	80	1,04	71	72	1,83	62,5	64
60	0,85	102	103	1,48	90	92	2,54	80	83
65	1,18	127	128	2,05	114	116	3,47	100	103
70	1,63	159	161	2,80	143	146	4,65	126	131
75	2,26	198	200	3,80	178	182	6,20	158	164
80	3,07	243	246	5,10	218	223	8,15	195	203
85	4,15	297	301	6,83	268	275	10,7	240	251
90	5,50	359	365	9,0	325	334	13,7	292	306
95	7,32	436	443	11,7	394	406	17,8	355	373
100	9,7	530	540	15,5	480	495	23,0	430	453
105	12,7	631	644	20,0	573	593	29,2	520	549
110	16,5	755	772	25,7	688	714	37,0	625	662
115	21,2	897	918	32,5	810	843	46	740	786

Продолжение

Темпе- ратура в °C	Содержание HNO_3 в %								
	50			55			60		
	ρ_{HNO_3}	$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$	ρ	ρ_{HNO_3}	$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$	ρ	ρ_{HNO_3}	$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$	ρ
0	0,095	1,97	2,06	0,13	1,8	1,9	0,19	1,2	1,4
5	0,14	2,8	3,0	0,18	2,5	2,7	0,29	1,8	2,1
10	0,22	3,95	4,2	0,27	3,5	3,8	0,43	2,5	2,9
15	0,33	5,5	5,8	0,39	4,9	5,2	0,62	3,6	4,2
20	0,49	7,5	8,0	0,55	6,7	7,2	0,84	5,0	5,8
25	0,52	10,7	11,2	0,66	9,1	9,8	1,21	7,7	8,9
30	0,56	14,4	15,0	0,93	12,2	13,1	1,66	10,3	12,0
35	0,80	19,0	19,8	1,30	16,1	17,4	2,28	13,6	15,9
40	1,13	25,0	26,1	1,82	21,3	23,1	3,10	18,1	21,2
45	1,57	32,5	34	2,50	28	30,5	4,20	23,7	28
50	2,18	42,5	45	3,41	36,3	39,7	5,68	31,0	37
55	2,95	54	57	4,54	46,0	51	7,45	39	46
60	4,05	70	74	6,15	60	66	9,9	51	61
65	5,46	88	93	8,13	76	84	13,0	64	77

Продолжение

Темпе- ратура в °C	Содержание HNO ₃ в %								
	50			55			60		
	PHNO ₃	PH ₂ O	P	PHNO ₃	PH ₂ O	P	PHNO ₃	PH ₂ O	P
70	7,25	110	117	10,7	95	106	16,8	81	98
75	9,6	138	148	13,9	120	134	21,8	102	124
80	12,5	170	182	18,0	148	166	27,5	126	154
85	16,3	211	227	23,0	182	205	34,8	156	191
90	20,9	258	279	29,4	223	252	43,7	192	236
95	26,8	315	342	37,3	272	309	55,0	233	288
100	34,2	383	417	47	331	378	69,5	285	354
105	43,0	463	506	58,5	400	459	84,5	345	430
110	54,5	560	615	73	485	558	103	417	520
115	67	665	732	90	575	665	126	495	620
120	84	785	869	110	685	795	156	590	746
125	—	—	—	—	—	—	187	700	887

Продолжение

Темпе- ратура в °C	Содержание HNO ₃ в %								
	65			70			80		
	PHNO ₃	PH ₂ O	P	PHNO ₃	PH ₂ O	P	PHNO ₃	PH ₂ O	P
0	0,41	0,9	1,31	0,76	0,62	1,38	2,9	0,27	3,2
5	0,60	1,3	1,9	1,10	0,92	2,02	4,0	0,41	4,4
10	0,86	1,9	2,8	1,57	1,36	2,9	5,6	0,62	6,2
15	1,21	2,8	4,0	2,20	1,97	4,2	7,7	0,92	8,6
20	1,68	3,9	5,6	3,08	2,83	5,9	10,4	1,4	11,8
25	2,32	6,4	8,7	4,10	5,1	9,2	12,2	2,7	14,9
30	3,17	8,8	12,0	5,50	7,4	12,9	14,5	4,0	18,5
35	4,26	11,6	15,9	7,30	9,8	17,1	18,5	5,5	24
40	5,70	15,5	21,2	9,65	12,8	22,5	24,5	7	32
45	7,55	20,0	27,6	12,6	16,7	29,3	32	9,5	42
50	10,0	26,0	36	16,5	21,8	38,3	41	12	53
55	12,8	33,0	46	21,0	27,3	48	52	15	67
60	16,8	43,0	60	27,1	35,3	62	67	20	87
65	21,7	54,5	76	34,5	44,5	79	85	25	110
70	27,5	68	96	43,3	56	99	106	31	137
75	35,0	86	121	54,5	70	124	130	38	168
80	43,5	106	150	67,5	86	154	158	48	206
85	54,5	131	186	83	107	190	192	60	252
90	67,5	160	228	103	130	233	230	73	303
95	83,5	195	279	125	158	283	278	89	367
100	103	238	341	152	192	344	330	108	438
105	124	288	412	183	231	414	392	129	521
110	152	345	497	221	270	491	465	155	620
115	181	410	591	262	330	592	545	185	730
120	218	490	708	312	393	705	640	219	859
125	260	580	840	372	469	841	—	—	—

Продолжение

Температура в °C	Содержание HNO_3 в %			
	90			100
	ρ_{HNO_3}	$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$	ρ	ρ_{HNO_3}
0	7,8	0,08	7,9	12,8
5	10,7	0,13	10,8	16,7
10	14,5	0,20	14,7	23,3
15	19,5	0,31	19,8	31,2
20	26,0	0,46	26,5	43
25	29	0,8	29,8	57
30	36	1,3	37	77
35	47	1,8	49	102
40	62	2,4	64	133
45	80	8	83	170
50	103	4	107	215
55	127	5	132	262
60	157	6,5	163	320
65	192	8	200	385
70	232	10	242	460
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. Теплоемкость водных растворов азотной
кислоты в кал/г град

Содер- жание HNO_3 в %	Температура в °C				Содер- жание HNO_3 в %	Температура в °C			
	2	20	40	60		2	20	40	60
1	0,993	0,990	0,985	0,990	50	0,667	0,680	0,693	0,710
2	0,978	0,980	0,973	0,980	55	0,649	0,660	0,675	0,690
4	0,953	0,950	0,951	0,960	60	0,630	0,640	0,654	0,670
6	0,927	0,930	0,929	0,940	65	0,607	0,620	0,629	0,640
10	0,884	0,890	0,891	0,900	70	0,583	0,590	0,603	0,610
15	0,888	0,840	0,851	0,860	75	0,558	0,570	0,574	0,580
20	0,799	0,800	0,815	0,830	80	0,535	0,540	0,548	0,530
25	0,767	0,780	0,786	0,800	85	0,515	0,520	0,521	0,530
30	0,739	0,760	0,764	0,780	90	0,490	0,490	0,493	0,500
35	0,716	0,740	0,744	0,770	95	0,456	0,460	0,461	0,460
40	0,698	0,720	0,726	0,750	100	0,418	0,420	0,425	0,430
45	0,682	0,700	0,709	0,730					

V. Полное давление паров ($p_{\text{NO}_2} + p_{\text{N}_2\text{O}_4} + p_{\text{HNO}_3}$) над раствором окислов азота в безводной азотной кислоте в мм рт. ст.

Содержание N_2O_4 в растворе в %	Температура в °C			Содержание N_2O_4 в растворе в %	Температура в °C		
	0	12,5	25		0	12,5	25
0	15,9	31,5	62,1	24	46,5	97,5	203,0
1	19,0	37,2	71,5	25	49,2	103,4	213,0
2	21,0	42,5	81,5	26	52,3	109,8	224,0
3	22,8	46,1	88,4	27	55,8	116,5	235,0
4	24,0	48,9	93,5	28	59,2	123,8	248,0
5	25,2	51,0	97,9	29	63,3	131,7	261
6	26,1	52,2	100,5	30	67,5	140,0	275
7	27,0	53,0	103,4	31	72,0	149,0	290
8	27,5	53,6	106,0	32	76,0	158,5	306
9	28,0	54,7	108,5	33	82,5	168,7	325
10	28,5	55,8	111,2	34	88,3	179,6	345
11	28,9	57,0	114,2	35	84,3	191,5	367
12	29,3	58,2	118,0	36	100,5	204,0	391
13	30,0	59,7	122,3	37	107,4	217,0	416
14	30,4	61,5	127,4	38	114,5	231,0	441
15	31,5	63,5	133,1	39	122,0	245,0	469
16	32,0	65,8	139,0	40	129,5	259,0	496
17	33,3	68,5	145,7	41	137,5	273,0	524
18	34,4	71,5	152,6	42	145,5	288,0	551
19	36,0	74,8	160,0	43	153,5	302,0	579
20	37,5	78,5	167,5	44	162,5	317,0	605
21	39,2	82,5	176,0	45	171,5	332	633
22	41,8	87,3	184,5	46	181	347	
23	43,7	92,1	193,5				

VI. Плотность растворов окислов азота в безводной азотной кислоте в г/см³

Содержание NO_2 в %	Температура в °C			Содержание NO_2 в %	Температура в °C		
	0	12,5	25		0	12,5	25
0	1,5472	1,5245	1,5018	28	1,6550	1,6340	1,6106
2	1,5549	1,5323	1,5105	30	1,6601	1,6393	1,6160
4	1,5626	1,5402	1,5193	32	1,6643	1,6433	1,6200
6	1,5707	1,5482	1,5276	34	1,6675	1,6464	1,6232
8	1,5787	1,5564	1,5361	36	1,6702	1,6486	1,6253
10	1,5867	1,5646	1,5443	38	1,6718	1,6500	1,6268
12	1,5947	1,5725	1,5525	40	1,6725	1,6505	1,6273
14	1,6027	1,5806	1,5606	42	1,6727	1,6503	1,6265
16	1,6109	1,5887	1,5683	44	1,6722	1,6492	1,6249
18	1,6190	1,5970	1,5760	46	1,6707	1,6477	1,6225
20	1,6274	1,6054	1,5838	48	1,6687	1,6454	1,6196
22	1,6353	1,6132	1,5910	50	1,6662	1,6430	1,6160
24	1,6425	1,6207	1,5982	52	1,6662	1,6430	1,6160
26	1,6494	1,6278	1,6047	54	1,6597	1,6354	1,6080

VII. Плотность растворов окислов азота в 19 н. и 16 н. растворах азотной кислоты в г/см³

Содержание NO ₂ в %	19 н. раствор HNO ₃ при температуре в °C			16 н. раствор HNO ₃ при температуре в °C		
	0	12,5	25	0	12,5	25
0	1,4918	1,4711	1,4530	1,4451	1,4284	1,4096
1	1,4940	1,4735	1,4549	1,4491	1,4294	1,4105
2	1,4962	1,4759	1,4570	1,4498	1,4302	1,4115
3	1,4987	1,4784	1,4592	1,4504	1,4311	1,4126
4	1,5014	1,4809	1,4615	1,4514	1,4322	1,4137
5	1,5041	1,4835	1,4640	1,4526	1,4334	1,4152
6	1,5070	1,4861	1,4664	1,4539	1,4348	1,4168
7	1,5098	1,4886	1,4687	1,4556	1,4363	1,4186
8	1,5124	1,4913	1,4712	1,4574	1,4383	1,4204
9	1,5149	1,4938	1,4735	1,4591	1,4402	1,4222
10	1,5172	1,4961	1,4757	1,4611	1,4421	1,4238
11	1,5193	1,4983	1,4777	1,4629	1,4440	1,4255
12	1,5214	1,5004	1,4796	1,4649	1,4458	1,4272
13	1,5227	1,5023	1,4814	1,4668	1,4476	1,4288
14	1,5256	1,5042	1,4831	1,4689	1,4494	1,4306
15	1,5279	1,5061	1,4850	1,4708	1,4512	1,4323
16	—	—	—	1,4729	1,4530	1,4340

VIII. Теплосодержание растворов окислов азота в азотной кислоте в кал/100 г

Температура в °C	Содержание растворенной N ₂ O ₄ в 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	-2,06	-2,05	-2,00
+10	-0,49	-0,78	-1,06	-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	—	—	—	—	—	—	—
71	2,24	—	—	—	—	—	—	—	—
75	2,43	—	—	—	—	—	—	—	—
80	2,66	—	—	—	—	—	—	—	—
84	2,84	—	—	—	—	—	—	—	—

**IX. Теплосодержание различных газов
в кал/г-моль**

Темпе- ратура в °C	H ₂		O ₂		N ₂		CO	
	H	Δ	H	Δ	H	Δ	H	Δ
0	0		0		0		0	
100	693	693	707	707	685	685	688	688
200	1388	695	1435	728	1386	701	1393	705
300	2088	700	2184	749	2102	716	2115	722
400	2791	703	2951	767	2831	729	2852	737
500	3498	707	3735	784	3575	744	3604	752
600	4210	712	4535	800	4331	756	4370	766
700	4928	718	5349	814	5100	769	5149	779
800	5652	724	6175	826	5879	779	5940	791
900	6383	731	7012	837	6670	791	6742	802
1000	7121	738	7859	847	7471	801	7554	812
1100	7866	745	8713	854	8281	810	8375	821
1200	8620	754	9574	861	9100	819	9205	830
1300	9383	763	10439	865	9926	826	10041	836
1400	10155	772	11308	869	10761	835	10885	844
1500	10937	782	12178	870	11602	841	11734	849
1600	11730	793	13049	871	12448	846	12588	854
1700	12534	804	13918	869	13300	852	13445	857
1800	13349	815	14785	867	14157	857	14305	860
1900	14177	828	15646	861	15017	860	15167	862

Продолжение

Темпера- тура в °С	CO ₂		CH ₄		H ₂ O		NH ₃		NO	
	Н	Δ	Н	Δ	Н	Δ	Н	Δ	Н	Δ
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	1039	10226	1425	6850	835
1000	11761	1381	14370	1973	9194	1064	11651		7675	836
1100	13142	1397	16343	2037	10258	1086			8511	843
1200	14539	1411	18380	2094	11344	1109			9354	
1300	15950	1418	20474	2141	12453	1132				
1400	17368	1420	22615	2178	13585	1153				
1500	18788	1418	24793	2210	14738	1173				
1600	20206	1410	27003	2233	15911	1194				
1700	21616	1399	29236	2246	17105	1213				
1800	23015	1380	31482	2251	18318	1231				
1900	24395		33733		19549					

Х. Теплосодержание насыщенных паров над раствором окислов азота в азотной кислоте в кал/100 г

Температура в °C	Давление в мм рт. ст.		Температура в °C	Давление в мм рт. ст.	
	750	400		750	400
8	—	10,05	60	15,744	15,599
21	10,00	—	70	16,110	—
30	11,06	13,106	71	—	14,306
40	12,514	14,609	80	15,211	—
50	14,330	15,679	84	14,306	—

ХI. Плотность воздуха (d), содержание в нем влаги (C_{H_2O}) и давление водяных паров (p_{H_2O}) при 760 мм рт. ст.

Температура в °C	d в кг/м ³	C_{H_2O} г/м ³	p_{H_2O} в мм рт. ст.	Температура в °C	d в кг/м ³	C_{H_2O} г/м ³	p_{H_2O} в мм рт. ст.
0	1,293	4,89	4,600	26	1,181	24,24	24,988
1	1,288	5,23	4,940	27	1,177	25,64	26,505
2	1,284	5,60	5,302	28	1,173	27,09	28,101
3	1,279	5,98	5,687	29	1,169	28,62	29,782
4	1,275	6,39	6,097	30	1,165	30,21	31,548
5	1,270	6,82	6,534	31	1,161	31,89	33,406
6	1,265	7,28	6,998	32	1,157	33,64	35,350
7	1,261	7,76	7,492	33	1,154	35,48	37,411
8	1,256	8,28	8,017	34	1,149	37,40	39,565
9	1,252	8,82	8,574	35	1,146	39,41	41,827
10	1,247	9,39	9,165	36	1,142	41,51	44,201
11	1,248	10,01	9,792	37	1,139	43,71	46,691
12	1,239	10,64	10,457	38	1,135	46,00	49,302
13	1,235	11,32	11,162	39	1,131	48,40	52,039
14	1,230	12,03	11,908	40	1,128	50,91	54,906
15	1,226	12,82	12,699	41	1,124	53,52	57,910
16	1,222	13,59	13,536	42	1,121	56,25	61,055
17	1,217	14,43	14,421	43	1,117	59,09	64,346
18	1,213	15,31	15,357	44	1,114	62,05	67,790
19	1,209	16,25	16,346	45	1,110	65,14	71,391
20	1,205	17,22	17,391	46	1,107	68,36	75,158
21	1,201	18,25	18,495	47	1,103	71,73	79,093
22	1,197	19,33	19,659	48	1,100	75,22	83,204
23	1,193	20,47	20,890	49	1,097	78,82	87,454
24	1,189	21,68	22,184	50	1,093	82,63	91,982
25	1,185	22,98	22,550				

XII. Свойства насыщенного водяного пара

Температура в °C	Давление в кг/см²	Удельный объем в см³/г		Энтальпия в кал/кг	
		конденсата	пара	конденсата	пара
0	0,006228	1,00021	206310	0	597,3
10	0,012513	1,00035	106410	10,04	601,6
20	0,023829	1,00184	57824	20,03	606,9
30	0,043254	1,00442	32922	30,00	610,2
40	0,075204	1,00789	19543	39,98	614,5
50	0,12578	1,0121	12045	49,95	618,9
60	0,20312	1,0171	7678,3	59,94	623,1
70	0,31775	1,0228	5046,3	69,93	627,3
80	0,48292	1,0290	3409,2	79,95	631,4
90	0,71491	1,0359	2361,5	89,98	635,3
100	1,03323	1,0435	1673,2	100,04	639,1
120	2,0245	1,0603	891,66	120,26	646,2
140	3,6848	1,0798	508,93	140,64	652,7
160	6,3023	1,1021	306,76	161,26	658,5
180	10,225	1,1275	193,80	182,18	663,3
200	15,857	1,1565	127,18	203,49	666,8
220	23,659	1,1900	86,070	225,29	669,0
240	34,140	1,2291	59,684	247,72	669,4
260	47,866	1,2755	42,149	270,97	667,8
280	65,457	1,3321	30,122	295,30	663,6
300	87,611	1,4036	21,625	320,98	656,1
340	148,96	1,6408	10,764	380,69	625,6
360	190,42	1,9066	6,963	420,8	592,9
374	225,22	2,790	3,648	488,0	523,3

XIII. Теплопроводность некоторых газов при атмосферном давлении и различной температуре

$\lambda = 10^7$ кал/см сек град

Температура в °C	Кислород	Азот	Воздух	Водяной пар	Аммиак	Окись азота
-200	130	162	—	—	—	—
-150	270	287	300	—	—	—
-100	385	384	396	—	320	—
-70	442	442	452	—	359	419
-50	480	480	487	—	418	—
0	570	568	577	—	512	555
+20	610	601	611	—	554	—
50	660	646	662	—	610	—
100	743	718	743	578	707	—
150	825	781	822	—	800	—
200	898	835	898	788	890	—
250	965	888	968	—	978	—
300	1036	935	1036	—	1065	—
400	1150	1030	1170	—	1233	—
500	1255	1120	1295	1810	1393	—
600	1360	1200	1415	—	1540	—
700	1460	1290	1530	—	1684	—
800	1550	1370	1650	—	1820	—

XIV. Вязкость некоторых газов при атмосферном давлении и при различной температуре

$\eta \cdot 10^7$ в пуазах

Температура в °С	Воздух	Азот	Кислород	Водяной пар	Аммиак	Оксид азота
—200	510	485	530	—	—	—
—150	842	830	970	—	—	—
—100	1150	1135	1285	—	—	—
— 50	1445	1400	1610	—	716	—
0	1708	1665	1910	—	907	1800
+ 50	1955	1877	2180	—	1090	2035
100	2180	2085	2437	1285	1279	2270
150	2390	2280	2675	1470	1465	2475
200	2588	2460	2897	1647	1546	2680
300	2940	2800	3310	2010	1990	3055
400	3275	3110	3685	2358	2337	3400
500	3567	3390	4030	2705	2640	3700
600	3840	3665	4350	3360	2926	4010
700	4110	3900	4650	3410	3210	4275
800	4365	4128	4940	3765	3480	4535
900	4610	4260	5210	4108	3740	4780
1000	4850	4560	5470	4460	3990	5075

XV. Материалы для аппаратуры в производстве азотной кислоты

В производстве азотной кислоты аппаратура работает в условиях сильно агрессивной среды, а иногда при высоких температурах и давлениях. При производстве разбавленной и концентрированной азотной кислот приходится иметь дело с такими веществами, как аммиак, кислород, нитрозные газы, азотная кислота, окислы азота, серная кислота, смеси серной и азотной кислот, растворы щелочей и солей.

Многообразие сред и условий, встречающихся при производстве азотной кислоты, требует применения самых разнообразных материалов для изготовления аппаратуры и коммуникаций.

Для сравнительной оценки коррозионной стойкости металлов применяется следующая шкала:

Класс	Потери в весе в г с 1 м ² в час	Характеристика
1	Меньше 0,1	Совершенно устойчив
2	0,1 до 1,0	Устойчив
3	1,0 „ 3,0	Сравнительно устойчив
4	3,0 „ 10,0	Мало устойчив
5	Больше 10,0	Неустойчив

Углеродистые стали

Содержание углерода в стали колеблется от 0,2 до 2,3%, Плотность ее 7,8 г/см³, а температура плавления лежит в пределах от 1350 до 1500°. В чугунах содержание углерода находится в пределах от 2,5 до 5%, и температура

тура плавления от 1100 до 1200°. Из чугуна выполняют трубы, вентили, центробежные насосы, станины под оборудование, арматуру и отдельные детали к аппаратуре. Из углеродистой стали делают трубы, фланцы, болты и аппаратуру для аммиака. Углеродистая сталь нестойка против азотной кислоты, что видно из приведенных ниже данных.

Состав испытанной стали: 0,19% C; 0,14% Si; 0,43% Mn; 0,02% P; 0,017% S; температура испытания 25°.

Концентрация азотной кислоты в %	Потери в весе в г/час с 1 м²	Концентрация азотной кислоты в %	Потери в весе в г/час с 1 м²
0,51	7,27	27,1	Бурное растворение
1,20	19,72	40,5	
6,1	96,49	63,2	
17,1	551,30	88,8	

Коррозия железа с повышением содержания HNO_3 свыше 40,5% резко замедляется. Поэтому для хранения меланжа применяют исключительно железную аппаратуру. Ниже приведены данные по действию меланжа, содержащего 91% азотной кислоты и 7,4% серной кислоты, на железо.

Состав жидкой фазы	Потери в весе в г/час с 1 м²	
	в жидкой фазе	над жидкой фазой
99%-ная азотная кислота	0,51	0,17
Меланж	0,15	0,21
То же + 10% воды	0,11	0,25
То же + 30% воды	0,45	0,40
То же + 50% воды	0,99	1,12

Водные растворы серной кислоты с содержанием H_2SO_4 выше 69% действуют на углеродистые стали слабо, что видно из следующих данных:

Концентрация серной кислоты в %	Потери в весе в г/час с 1 м²		
	20°	40°	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 жидкого аммиака. Однако аппаратуру для производства жидкой четырехокси азота, в которую может попасть вода, следует выполнять из алюминия или спецстали.

Алюминий

Алюминий марок А-0 и А-1 имеет следующий состав в %:

	Al	Fe	Si	Mn
А-0	99,7	0,20	0,094	—
А-1	99,6	0,23	0,068	0,05

Плотность алюминия 2,5—2,7 г/см³. На воздухе алюминий быстро окисляется кислородом и покрывается прочной окисной пленкой, которая и защищает его от дальнейшей коррозии. Аналогичное действие на алюминий производит концентрированная азотная кислота. Устойчивость алюминия против азотной кислоты представлена следующими данными:

Концентрация азотной кислоты в %	Потери в весе в г/час с 1 м ²					
	25°		40°		75°	
	А-0	А-1	А-0	А-1	А-0	А-1
3,0	0,52	0,51	0,68	1,46	—	—
22,8	0,81	1,38	2,37	3,33	—	—
44,3	0,89	1,17	2,55	—	20,2	30,4
50,2	0,72	1,05	2,46	2,70	23,9	23,3
74,3	0,17	0,78	0,44	0,72	5,95	7,2
94,5	0,02	0,02	0,12	—	0,90	1,27

Из алюминия изготовляют большую часть аппаратуры для установки непосредственного производства концентрированной азотной кислоты; смесители для сырой автоклавной смеси, конденсаторы жидких окислов азота, хранилища концентрированной азотной кислоты, промежуточные баки, водяные и рассольные холодильники, поглотительные колонны, внутренние стаканы для автоклава, отбелочные колонны и т. д. Аппаратуру, соприкасающуюся с концентрированной азотной кислотой при повышенной температуре, изготовляют из 99,8%-ного алюминия, а аппаратуру для холодных кислот делают из 99,6%-ного алюминия. По отношению к растворам аммиака, щелочей и серной кислоты алюминий неустойчив.

Железохромоникелевые сплавы

Сплавы железа с хромом и никелем имеют достаточно высокий коэффициент прочности и высокую пластичность и в то же время обладают высокой химической стойкостью и прекрасной свариваемостью. Наибольшее распространение среди хромоникелевых нержавеющих сталей получили стали, содержащие 17—20% хрома, 8—10% никеля и около 0,15% углерода.

Ниже приводятся данные о составе некоторых хромистых сталей (Ж) и хромоникелевых сталей (Я):

Марка стали	Содержание в %				
	C	Si	Mn	Cr	Ni
Ж1	0,15	≤0,7	≤0,5	13—15	≤0,6
Ж2	0,13—0,23	≤0,7	≤0,5	13—17	≤0,6
Ж3	0,24—0,35	≤0,7	≤0,5	13—15	≤0,6
Ж4	0,35—0,45	≤0,4	≤0,5	12—14	≤0,6
Я1	0,14	≤0,8	0,3—0,7	17—19	8—9,5
Я2	0,15—0,26	≤0,8	0,3—0,7	17—19	8—9,5
Я3С	0,3—0,4	2,3—2,9	0,4—0,7	16—20	23—27
Я1Т	0,14	≤0,7	≤0,7	17—19	9—10,5

В сталь марки Я1Т входит также титан в количестве до 0,6%, Содержание серы в этих сталях допускается не больше 0,02%, а фосфора не больше 0,03%.

Основные свойства стали типа Я1: плотность 7,9 г/см³, темп. плавл. 1400—1425°, теплоемкость 0,12 кал/г град, теплопроводность 0,039, коэффициент расширения 17,3 · 10⁻⁶, температура интенсивного окисления 900°.

Хромоникелевые стали обладают большим удельным электросопротивлением. При нагревании эти стали не претерпевают объемных изменений. Жаростойкость хромоникелевых сталей достаточно высока, что позволяет применять их для аппаратов, работающих при температурах до 850°. Присадка титана позволяет производить изготовление аппаратуры методом электро-сварки, не прибегая к последующей термической обработке готового изделия.

Сварку рекомендуется проводить как можно быстрее, а изделие после сварки подвергать термической обработке путем отжига при 650—750° с последующим охлаждением на воздухе.

При изготовлении аппаратуры, предназначенной для работы в условиях высоких температур, применяют стали с повышенным содержанием хрома и никеля. Такие жароустойчивые стали легко выдерживают рабочую температуру до 1200° и известны под маркой NCT.

Ниже приведен химический состав и некоторые физические свойства сталей этой группы:

Марка стали	Содержание в %					Температура плавления в °С	Устойчивость до температуры в °С
	C	Si	Mn	Ni	Cr		
NCT1	0,25—0,35	1,8—2,2	0,5—0,7	14—15	19—23	1400	1050
NCT3	0,15	2,4—2,7	0,5—0,7	19—21	24—26	1370	1200
NCT6	0,15	0,8—1,1	0,6—0,8	56—60	16—17	1370	1050
NCT8	0,12	0,8—1,1	0,7—0,8	78	18—20	1400	1300

Ферросилициевые сплавы

Ферросилициевые сплавы содержат от 14 до 18% Si и от 0,2 до 0,9% С. Эти сплавы идут на изготовление труб, кранов, холодильников, применяемых в производстве разбавленной азотной кислоты. Ферросилициевые сплавы устойчивы и к нагретой до 120° концентрированной азотной кислоте. Поэтому они применяются для изготовления концентрационных колонн в производстве концентрированной азотной кислоты. Недостатками ферросилициевых сплавов являются незначительная механическая прочность, хрупкость и плохая свариваемость.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсорбционная колонна, см. Поглотительная колонна
 Автоклав 253 сл., 317, 319
 Азот, окислы см. Окислы азота
 Азот
 окисление 12, 14
 взрывное 15
 в электроразрядных трубках 16
 скорость реакции 13
 тепловой эффект 12, 14
 свойства 362, 365, 366
 связанный, мировое производство 8, 9
 Азотистая кислота
 образование 100
 разложение, константы равновесия 100 сл.
 Азотная кислота
 анализ 348 сл.
 водные растворы 117 сл.
 вязкость 121
 давление паров над ними 119, 356 сл.
 диаграмма кристаллизации 118
 перегонка непосредственная 201
 плотность 355
 состав паровой и жидкой фаз при кипении 200, 201
 сравнение единиц концентрации 354
 теплоемкость 120, 359
 теплота разбавления 120, 125
 упаривание 120
 физические свойства 117 сл., 200
 электропроводность 121
 значение в народном хозяйстве 7 сл.
 концентрирование см. Концентрирование азотной кислоты
 концентрированная, производство см. Концентрированная азотная кислота, производство
 получение
 дуговым методом 12
 контактным окислением аммиака, см. Контактное окисление аммиака
 Азотная кислота
 получение перегонкой смеси селитры с H_2SO_4 10
 применение 7
 прямой синтез 223 сл., 301 сл.
 разбавленная, производство см. Разбавленная азотная кислота, производство
 свойства 117
 сорта 10
 стандарты 10
 Азотистокислый натрий, см. Натрий азотистокислый
 Азотнокислый натрий, см. Натрий азотнокислый
 Активность катализатора 28 сл.
 Алюминий, материал для аппаратуры 368
 Аммиак
 воспламенение 44 сл.
 окисление
 в присутствии паров воды и других газов 62 сл.
 константы равновесия 20
 контактное, см. Контактное окисление аммиака
 контролирующая стадия процесса 24
 механизм процесса 25
 побочные реакции 19, 64 сл.
 природные источники 9
 продукты реакции 19 сл.
 промежуточные вещества 24
 скорость реакции 37 сл.
 степень 35, 37
 тепловой эффект реакции 19, 32
 очистка 55, 164
 свойства 363, 365, 366
 смешение с воздухом 67, 173, 187
 содержание в газовой смеси 34
 термическое разложение 64 сл.
 Аммиачно-газовые смеси, см. Газовые смеси
 Анализы
 азотной кислоты 348 сл.
 выхлопных газов 343

- Анализы**
серной кислоты 351
щелочов, поступающих из инверсии 345 сл.
- Аппаратура**
контактного узла 33, 37, 57, 63, 67, 173, 187, 269
концентрирования
азотной кислоты 211 сл.
серной кислоты 219 сл.
производства азотной кислоты
концентрированной 247 сл.
разбавленной 187, 196
материалы 367 сл.
- Башни** см. Колонны
- Бислогический метод связывания азота** 7
- Вентиляторы** 180
- Взрывчатость газовых смесей** 44 сл.
- Воздух**
очистка 55, 164
примеси 54
свойства 364 сл.
сжатие 34
- Воспламенение газовых смесей** 44 сл.
- Время контактирования, см. Контакт-ирование, время**
- Вязкость**
газов 366
растворов азотной кислоты 121
- Выхлопные газы, анализ** 343 сл.
- Газовые смеси**
аммиачно-воздушно-паровые 48
аммиачно-воздушные
взрывчатость 44 сл.
окисление 58
очистка 55
подогрев 34, 57
смещение 67, 173, 187
содержание аммиака 4, 58, 164
— кислорода 58
аммиачно-кислородные 44 сл., 58
аммиачно-кислородо-азотные 64
аммиачно-кислородо-воздушные 59
аммиачно-кислородо-паровые 48, 62, 252
аммиачно-нитрозные 63
Газовый поток, скорость 38 сл.
Гетерогенный катализ 22
Гидроксиламин, образование при окислении аммиака 25
- Двуокись азота**
диссоциация, константа скорости 76
- Двуокись азота**
поглощение
водой см. Поглощение окислов азота
кислотное, см. Кислотное поглощение окислов азота
щелочное, см. Щелочное поглощение окислов азота
полимеризация 86 сл.
растворимость в HNO_3 232 сл.
свойства 86 сл.
степень превращения в HNO_3 107
Денитрация серной кислоты 205
Дисокислитель 247, 318, 323
- Железохромоникелевые сплавы** 368
- Закись азота, получение** 23
- Инверсия нитрит-нитратных щелочов азотной кислотой** 151 сл.
окислами азота 155
продолжительность 152
- Инвертор** 153
- Испаритель разбавленной азотной кислоты** 211
- Калий азотистокислый** 153
- Катализ гетерогенный** 21
- Катализаторы** 26 сл.
активность 28 сл.
избирательное действие 20
марганцевый 22
напряженность 37
неплатиновые 29, 30
окисления окиси азота 85
отравление 54
платиновые 23
активация 28
сетчатые 26, см. также Сетки
катализаторные
спиральные 26
платино-родиевые 27, 48 сл.
потери 48 сл., 61
регенерация 56
свободный объем 38
сплавы платины 28 сл.
срок службы 37, 53
форма 26 сл.
- Кислород**
добавление
в аммиачно-воздушные смеси 37
при поглощении окислов азота 130
свойства 362, 365, 366
содержание
в выхлопных газах 344
в газовой смеси 34, 45

- Кислород
 роль в автоклавном процессе 240
 электролитический, использование 60
- Кислотное поглощение окислов азота
 влияние давления 130
 в поглотительных башнях 122, 279 сл.
 концентрации нитрозных газов и кислоты 122 сл.
 коэффициент скорости 112 сл.
 реакционный объем 129
 режим орошения 127
 степень 134
 температурный режим 125
- Колонны
 барботажные 112, 117, 182 сл., 190, 194, 259
 концентрационная 213, 294 сл.
 многоходовые 179
 одноходовые 179
 окислительные 247, 303, 306, 318, 321, 322, 328
 отбелочная см. Отбелочная колонна
 поглотительные см. Поглотительные башни
 промывные 251, 313
 тарельчатые 112, 117, 182 сл., 190, 194, 259
 щелочные см. Щелочные башни
- Конденсатор
 окислов азота 249, 327, 328, 338
 паров азотной кислоты 212
- Конденсация
 избытка N_2O_4 в автоклавном процессе 142
 окислов азота 227 сл.
 паров HNO_3 212
 четыреокси азота 228
- Константы
 диссоциации
 двуокси азота 76
 четыреокси азота 86
 равновесия реакции
 аммиака с окисью азота 44
 двуокси азота с водой 104 сл.
 окисления аммиака 20
 — окиси азота 72 сл.
 поглощения окислов азота 104
 полимеризации двуокси азота 87 сл.
 распада азотистой кислоты 100 сл.
 трехокси азота с окисью и двуокисью азота 93
 скорости реакции
 образования окиси азота 13
- Константы скорости реакции
 окисления окиси азота 74 сл.
 разложения окиси азота 13
- Контактное окисление аммиака
 время 37
 степень 27
 влияние времени контактирования 37 сл.
 — напряженности катализатора 41
 — скорости газового потока 39
 — содержания аммиака в газовой смеси 40
 — температуры 31, 41, 42
 на катализаторных сетках 27
 на различных катализаторах 29
 определение 341
 при окислении аммиака под давлением 61
 температура 32, 41, 49
- Контактное окисление аммиака
 аппаратура 33, 37, 63, 67, 173, 187, 269 сл.
 в присутствии
 других газов 62
 окиси азота 63
 паров воды 48, 62, 262
 кислородом 37, 58, 62, 171
 на неплатиновых катализаторах 30, 44, 58
 побочные реакции 19, 64 сл.
 под давлением 60
 при повышенной концентрации газовой смеси 58 сл.
 продукты реакции 19 сл.
 промежуточные вещества 24
 расход кислорода 34
 стадии 18
 степень 29, 37
 температурные условия 31 сл., 57
 электролитическим кислородом 60
- Контактные аппараты 33, 37, 57, 63, 67, 173, 187, 271
 потери тепла 33, 57
 производительность 37
- Контактный узел
 аппаратура 33, 37, 57, 63, 67, 173, 187, 269 сл.
 баланс
 материальный 270
 тепловой 273
 метод расчета 269 сл.
 схемы 68, 170
- Контрольный фонарь 211
- Концентратор 220
- Концентрационная колонна
 метод расчета 294 сл.
 устройство 213

Концентрирование азотной кислоты
200 сл.

аппаратура 211 сл.

водоотнимающими средствами 201 сл.

перегонкой водных растворов 201

предварительное 205

пуск установки 215

расходные коэффициенты 206, 209, 211

схемы 206, 208, 210

Концентрирование серной кислоты.
см. Серная кислота, концентрирование**Концентрированная азотная кислота,**
производство

аппаратура 247

из инверсионных газов 256 сл.

из нитрозных газов

под давлением 256

полученных окислением аммиака
воздухом 243 сл.из разбавленной см. Концентрирова-
ние азотной кислотынепосредственно из окислов азота
223 сл.

автоклавный процесс 237 сл.

аппаратура 247 сл.

конденсация окислов азота 227
сл.

окисление окиси азота 225

одновременно с разбавленной 266

оценка методов 267

прямым синтезом 223 сл.

расходные коэффициенты 247, 260,

262, 264, 267

с применением аммиачно-кислородо-
паровой смеси 262 сл.

схемы 244, 257, 258, 261, 263, 265

Котел-утилизатор 176, 189

расчет количества пара 274

Крепкая азотная кислота, см. Концен-
трированная азотная кислотаКристаллизация фракционированная
нитрит-нитратных щелоков 151

Купоросное масло

определение концентрации 352

применение 207, 215

Марганцевый катализатор 22**Материалы для аппаратуры 366 сл.****Напряженность катализатора 37, 41****Насадки**

кольцевые 128

поглотительных башен 127

хордовые 148

щелочных башен 148

Натрий

азотистокислый

концентрированные растворы, по-
лучение 158 сл.

определение содержания 347

получение 161 сл.

растворимость 159

схема производства 162

азотнокислый 155, 156, 158, 159

двууглекислый, определение 346

углекислый

определение 345

растворимость 159

Неплатиновые катализаторы 30, 41,
58.Нитрат натрия, см. Натрий азотно-
кислыйНитрит натрия, см. Натрий азотисто-
кислый

Нитрит-нитратные щелока

анализ 345

инверсия 150 сл.

концентрация 158

кристаллизация 151

разделение смеси 151

упарка 150

Нитрозилсерная кислота 205

Нитрозные газы

охлаждение 224, 230

сжатие 196

состав при паро-кислородном окис-
лении аммиака 231

теплоемкость 274

Окисление

азота, см. Азот, окисление

аммиака, см. Аммиак, окисление,

Контактное окисление аммиака

окиси азота, см. Окись азота, окис-
ление

Окислительные башни

баланс

материальный 303, 306, 318

тепловой 321, 322, 328

устройство 247

Окислы азота

двуокись см. Двуокись азота

жидкие

взаимодействие с водой 237

давление паров над ними 91,
92

конденсация 227

закись см. Закись азота

образование 70

окись см. Окись азота

определение содержания
в азотной кислоте 349

- Окислы азота
 определение колориметрическое в
 нитрозных газах 345
 отгонка из раствора в азотной кис-
 лоте 234
 поглощение
 водой 99 сл.
 кислотами, см. Кислотное погло-
 щение окислов азота
 скорость 112
 щелочное, см. Щелочное погло-
 щение окислов азота
 пятиокись 97
 растворы в азотной кислоте
 давление паров над ними 235, 360
 плотность 360
 теплосодержание 361
 сжигание 227 сл.
 степень превращения в HNO_3 107, 110
 четырехокись см. Четырехокись
 азота
- Окись азота
 выход при окислении аммиака 27,
 61
 добавление в аммиачно-кислород-
 ную смесь 63
 окисление
 в высшие окислы 70
 в присутствии катализаторов 85
 в трехокись азота 92 сл.
 в четырехокись азота 86 сл.
 кислородом воздуха 226
 константы равновесия 72 сл.
 константы скорости 75, 77
 концентрированной азотной кисло-
 той 112, 225
 многократное 104, 115
 под давлением 130 сл.
 при щелочном поглощении 144 сл.
 скорость реакции 72 сл., 144
 тепловой эффект 72
 определение в выхлопных газах 343
 прямой синтез 11 сл.
 разложение 55, 64 сл.
 свойства 71, 363, 365, 366
- Орошение поглотительных колонн
 плотность 128, 148
 режим 127
- Отбелочная колонна
 баланс
 материальный 316, 319
 тепловой 326, 328, 334
 насадочного типа 252
 расчет числа тарелок 336
 тарельчатого типа 251
- Отравление катализатора 54
- Очистка газов 55, 164
- Паровой котел, см. Котел-утилизатор
- Перегонная колонна для азотной кис-
 лоты 206
- Печи для окисления азота 14
- Платина
 адсорбционная способность 23
 давление паров 51
 потери 48 сл., 56
 пыль, размеры частиц 51
 улавливание 52
- Платино-родиевые сетки
 потери 48 сл.
 состав 29
 характеристика 27
- Плотность
 воздуха 364
 орошения башен
 поглотительных 128
 щелочных 148 сл.
 растворов
 азотной кислоты 355
 окислов азота 232, 360
- Поглотительные башни (колонны)
 барботажные 112, 117, 182 сл., 190,
 194, 259
 баланс
 материальный 2, 79, 311, 319
 тепловой 289, 324, 328
 гранитная 178
 комбинированной системы 197
 концентрация кислоты на тарелках
 124
 коэффициенты поправочные для рас-
 чета 113
 многоходовые 179
 насадка 127
 объем удельный 129
 одноходовые 179
 процесс 122 сл.
 орошение 127
 температурный режим 125
 тарельчатые 112, 117, 182 сл., 190,
 194, 259
 трехступенчатая 250
- Поглощение окислов азота
 влияние давления 130 сл.
 водой 99 сл.
 кислотное, см. Кислотное поглоще-
 ние окислов азота
 константы равновесия 104
 коэффициенты скорости 113, 115, 116
 реагенты 135, 139 сл.
 скорость 112 сл., 130
 температурный режим 125
 теплота 97, 99, 104
 щелочное, см. Щелочное поглоще-
 ние окислов азота

Подогреватель воздуха 177, 190

Полимеризация двуокиси азота 86 сл.

Поролитовые фильтры 55

Потери платины 48 сл., 56

Пробег катализатора 38, 53

Промывная башня 251, 313

Пыль платиновая 51

Пятиокись азота 97

Разбавление азотной кислоты, тепло-
та 120, 125

Разбавленная азотная кислота
концентрирование см. Концентриро-
вание азотной кислоты

производство

аппаратура 187 сл., 196

комбинирование с производством
удобрений 156

комбинированным способом 194
одновременно с концентрирован-
ной 266

поглощение окислов азота см. По-
глощение окислов азота
под атмосферным давлением 164
сл.

под повышенным давлением 182
пуск и остановка цеха 181, 193
расходные коэффициенты 119, 167,
171, 173, 184, 186, 196, 198
схемы 165, 168, 170, 172, 183, 185,
195, 264

характеристика методов 197

технические условия 10

Растворимость

двуокиси азота в безводной азот-
ной кислоте 232 сл.

окси азота 71

трехокиси азота в воде 92

четыреокиси азота в воде 91

Регенерация катализатора 56

Свободный объем катализатора 27,
38

Серная кислота

анализ 351

денитрация 205

концентрирование отработанной 215
сл.

Сероводород, отравление катализатора
54

Сетки катализаторные

активация 28

квадратные 69

расположение 27

регенерация 56

срок службы 37, 53

характеристика 27 сл.

Сжижение окислов азота 227 сл.

Системы

$\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 118 сл., 201

$\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ 202, 203, 354
сл.

$\text{HNO}_3 - \text{NO}_2$ 232, 233 сл., 337, 360

$\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 216

$\text{NO} - \text{NO}_2$ 70, 229

$\text{N}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 92

$\text{N}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 91

Скорость

газового потока 38 сл.

диссоциации двуокиси азота 76

инверсии 155

контактного окисления аммиака 37
сл.

образования окиси азота 13

окисления окиси азота 75 сл.

поглощения окислов азота

кислотного 112 сл., 130

щелочного 135 сл.

разложения окиси азота 13

Слабая азотная кислота, см. Разба-
вленная азотная кислота

Смесители

аммиака и воздуха 174, 187

воды, окислов азота и азотной кис-
лоты 251

Смешение аммиака с воздухом 67, 173,
187

Сплавы

железохромоникелевые 369

ферросилициевые 370

Срок службы катализатора 37, 53

Стали углеродистые 367

Степень контактирования, см. Кон-
тактирование, степень.

Температура

контактирования 31 сл., 57 сл.

оптимальная контактирования 34, 61

повышение за счет тепла окисления
 NH_3 32

Тепловой эффект

инверсии 151

окисления

азота 12, 14

аммиака 19, 32

окси азота 72

разбавления азотной кислоты 120,
125

Теплоемкость

газов 32

нитрозного газа 274

окислов азота 90

растворов азотной кислоты 359

Теплопроводность газов 365

Теплосодержание

газов 362

насыщенных паров над раствором окислов азота в азотной кислоте 362

растворов окислов азота в азотной кислоте 361

Теплота

образования

азотной кислоты из N_2O_4 223

пятиокси азота 98

солей 144

треокси азота 92

поглощения окислов азота водой 97, 99, 104

разбавления азотной кислоты 120, 125

распада азотистой кислоты 100

Топка концентратора 219

Треокись азота

образование 92 сл.

поглощение щелочами 136 сл.

равновесие с окисью и двуокисью азота 93 сл.

свойства 92

Турбокомпрессор 56, 192, 196

Углеродистые стали 366**Ферросилициевые сплавы 370****Фильтры поролиновые 55****Фосфористый водород, отравление катализатора 54****Холодильники**

газовые 126, 177, 190, 197, 247, 301, 318, 320, 328 сл.

жидкостные 126, 179, 222, 328, 329

Холодильники

поверхность 126

рассольные 190, 310, 319, 323, 325, 328, 331

Хранилища азотной кислоты 255**Четырехокись азота**

выделение из нитрозных газов 231 сл.

диссоциация, константа 86

образование 86

поглощение щелочами 136

свойства 86, 89

сжижение 227

условия получения 62

Щелока нитрит-нитратные см. Нитрит-нитратные щелока**Щелочное поглощение окислов азота влияние**

давления 149

скорости газа 149

температуры 143

коэффициенты скорости 137 сл.

реагенты 135, 139 сл.

режим орошения 148

скорость 135 сл.

Щелочные башни

метод расчета 290 сл.

орошение 148

устройство 179

Электропроводность растворов HNO_3 121**Электрофильтр 221****Энергия активации, влияние на скорость реакции 21**

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
35	1 снизу	ЖХП	ЖПХ
43	9 "	0,8	98
53	1 "	ЖПХ	ЖХП
59	Таблица 15 1-я графа слева, 5-строка сверху	0,77	0,57
62	14 снизу	65% H_2O	55% H_2O
65	10 сверху	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
75	15 снизу	$k_c \cdot 10^{-6}$ и $k_c \cdot 10^{-6}$	$k_c \cdot 10^{-6}$
88	3 "	в %	х в %
228	9 сверху	(стр. 87)	(стр. 88)
269	17 снизу	0,09 см.	0,09 мм.
293	9 "	1 кг	1 т
303	5 "	32,8	38,2
306	18 сверху	2l	2a
306	20 "	32,8	38,2
320	4 снизу	16 348 кал.	163 480 кал.
321	7 "	2000 кал.	36 900 кал.
321	5 "	3430 кал.	2000 кал.
328	8 сверху	3285 кал.	32 850 кал.
331	11 "	$t_{\text{погр.}} = t_{H_2O}^{\text{оп}} =$	$t_{\text{погр.}} = t_{H_2O}^{\text{оп}} +$
333	14 "	$\frac{122 \cdot 0,59}{23,5 \cdot 13,4}$	$\frac{122 \cdot 0,59}{43,5 \cdot 13,4}$

